

## Apparate.

**P. N. Baikow**, *Einfache Methode zum Bohren von Glas*. Des Vfs. Methode, die „Stechmethode“, besteht darin, daß man die betreffende Stelle von Reagiergläsern, Röhren (mit bis 2—4 mm dicken Wänden), Flaschen, Uhrgläsern, Glasstäben etc. genügend anwärmt (unter Vermeidung des Springens), sie dann seitwärts an die Bunsenflamme bringt, derart, daß nur die kleine Stelle, wo das Loch sein soll, durch die Flamme tangential berührt wird und dann mit der rotglühenden Spitze einer Stecknadel, die am besten vergoldet oder platinirt ist, das Loch sticht, wobei man die Nadel schnell hin u. her um ihre Achse dreht. Man kann auf diese Weise fast unbegrenzt viele Löcher (auch schief gerichtete) in beliebig naher Entfernung voneinander bohren, muß aber langsam (unter Berufung) abkühlen. Man schmilzt Stahlnadeln am besten in Stiele von zerbrochenen Stabthermometern ein. (Chem.-Ztg. 30. 867—68. 8/9. Sofia. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

**Barth**, *Vakuum-Filtrier-Trockenapparat*. Man saugt das unterhalb *T* (vergl. Fig. 52) befindliche Filtergut durch Anschluß von *H* an das Vakuum möglichst trocken, läßt aus *L* mittels des Hahnes *H* die Mutterlange ab, bringt in das Trockengefäß *T* das Trockenmittel und schließt den Filterraum durch Aufsetzen der Glocke *G* auf den Flansch *C* ab. Die dem Filtergute anhaftenden organ. Lösungsmittel, auch *W*., verdampfen rasch, durch Öffnen bei *K* wird an Stelle der

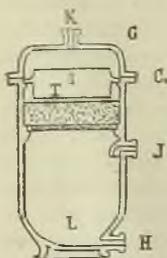


Fig. 52.

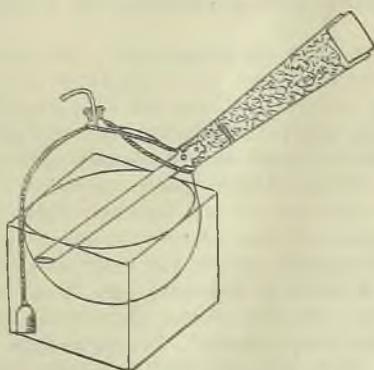


Fig. 53.



Fig. 54.

mit Lösungsmitteldämpfen geschwängerten, frische Luft eingesaugt. — Vf. beschreibt auch einen ganz einfachen App. Bringt man an einem BÜCHNERSchen Trichter

am oberen Rande einen Flansch an, so kann man durch Aufsetzen eines luftdicht aufgelegten Deckels das Filtergut evakuieren. Die Vakuumfiltriertrockenapp. vereinigen in sich die Vorteile des Saugfilters und des Vakuumexsikkators. (Chem.-Ztg. 30. 907. 19/9.)  
BLOCH.

**F. Truffi**, *Ein einfacher und ökonomischer Gaserzeuger*. Der früher verbreitete, jetzt kaum mehr gebrauchte App. besteht in der modifizierten Form (Fig. 53) aus einem Glaskolben von 1 bis 2 l Inhalt, der in seinem Bauch ein Rohr trägt, das die feste, die Gasentw. bewirkende Substanz enthält. Durch Neigen des Kolbens, der zu  $\frac{2}{3}$  mit Fl. gefüllt ist, kann man diese zu der festen Substanz treten lassen. Statt der früher üblichen unbequemen Anordnung empfiehlt Vf., den Kolben in einen geeigneten viereckigen Holzkasten zu stellen und mit einem Bleigewicht in Gleichgewicht zu bringen, derart, daß er sich in jeder Lage befinden kann. Man kann so ohne Hähne und dgl. die Gasentw. regulieren. (Boll. Chim. Farm. 45. 488—89. Juli.)  
ROTH-Cöthen.

**H. Leiser**, *Neuerungen in Laboratoriumsapparaten. I. Ein neuer Rührer für Flüssigkeiten verschiedenen spezifischen Gewichtes oder einen schweren Niederschlag und eine Flüssigkeit*. Der neue Rührer (vergl. Fig. 54) will die Aufgabe, Flüssigkeiten verschiedenen spezifischen Gewichtes oder einen schweren Nd. und eine Fl. zur besseren Reaktionsmöglichkeit innig durchzumischen, in befriedigenderer Weise lösen, als dies seinen Vorgängern, besonders dem WITTSCHEN Rührer gelungen ist. Der App. besteht in seinem wesentlichen Teil aus zwei schräg aufwärts gerichteten Röhren, die sich nach unten zu verhältnismäßig sehr breiten Ansätzen von trichterförmiger Gestalt, die gegen die Umdrehungsrichtung gerichtet sind, verbreitern. Oben biegen sie nach der entgegengesetzten Seite ab, so daß sich ihre Linie der S-Form nähert. Durch die Röhren wird bei mäßiger Umdrehungsgeschwindigkeit die schwerere Materie bis über die Oberfläche der leichteren hochgewirbelt u. wieder fallen gelassen. Vf. vervollständigt seine Ausführungen durch physikalisch-mathematische Erwägungen über die Wirkungsart des Rührers, sowie durch zahlenmäßige Angaben, die seine praktische Verwendbarkeit illustrieren sollen. (Z. f. angew. Ch. 19. 1426—27. 17/8. [26/5.].)  
HÖNIGSBERGER.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**N. Pappadà**, *Über die Natur der Koagulation*. Die durch Elektrolyte niedergeschlagenen Hydrogele enthalten nur den Kolloidstoff, nicht das Fällungsmittel; es können bei der Fällung also keine chemischen Rkk. stattfinden, nur katalytische Vorgänge. Bei der Fällung spielt die Diffusionsgeschwindigkeit eine große Rolle: Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup> wirken gleich stark. Auch nicht dissocierte, gel. organische Substanzen, die diffundieren, können fallen. Der Vergleich zwischen Fällungsvermögen und Ionengeschwindigkeit der Kationen ist nur innerhalb einer Gruppe möglich; man kann nicht zweiwertige Ionen mit drei- oder einwertigen vergleichen. Bei Anionen macht die verschiedene Wertigkeit nichts aus. Der elektrische Strom übt eine Direktionskraft auch auf Kolloide u. Bakterien aus. Diese müssen also auch eine elektrische Ladung besitzen. Das Vorzeichen erklärt sich aus der hohen DE. des W. und der niedrigen des Suspendierten. Die Hydroxyde verhalten sich anders als die anderen Kolloide. HCl, HBr, HO, HNO<sub>3</sub> und ihre Salze koagulieren selbst in 0,1-n. Lsgg. nicht, wohl aber H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Sulfate ohne Unterschied des Kations. Vf. erklärt die Ausflockung als Stofwirkung der diffundierenden Ionen, sowie als Folge von Ladungsaustauschen; daher können kleine Ionenmengen große Kolloid-

mengen ausfallen, u. wirken mehrwertige Ionen besonders kräftig. — Dafs manche Elektrolyte gewisse Suspensionen konservieren, hat mit dem Vorbergehenden nichts zu tun, es ist eine selektive Eigenschaft, wie die Löslichkeit. Solche Kolloide befinden sich in einem ganz anderen Lösungszustand als die gewöhnlichen, leicht fällbaren. (Gaz. chim. ital. 36. II. 259—64. 5/9. [30,3.] Melfi. Lab. f. allgem. u. Agrikulturchemie d. kgl. Techn. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

**D. Tommasi**, *Bemerkung über den Ausdruck „Stromdichte“*. Vf. weist auf den Einfluß und die ungenügende Definition der Stromdichte hin. Die Flächeneinheit wird oft nicht genau angegeben und nicht, ob die Fläche beider Elektroden oder nur die der einen gemeint ist, oder ob man beide Seiten der Elektroden in Rechnung setzt. (Elektrochem. Ztschr. 13. 129—30. Sept.) W. A. ROTH-Greifswald.

**P. Phillips**, *Ionengeschwindigkeiten in Luft bei verschiedenen Temperaturen*. Der Zweck der Abhandlung ist zu untersuchen, wie die Geschwindigkeit, bezw. die M. der Ionen, die durch Röntgenstrahlen in Luft von Atmosphärendruck erzeugt werden, in einem elektrischen Felde von der Temperatur abhängen. Die Methode war die von LANGEVIN angegebene (Recherches sur les gas ionisés, Paris 1902). Bezeichnen  $k_1$  und  $k_2$  die Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen in cm pro Sekunde und Volt/cm Spannunggefälle, so wurde erhalten:

$T$ (absolut)	$k_1$	$k_2$	$T$ (absolut)	$k_1$	$k_2$
411	2,00	2,495	333	1,60	2,00
399	1,95	2,40	285	1,39	1,785
383	1,85	2,30	209	0,945	1,23
373	1,81	2,21	94	0,235	0,25
348	1,67	2,125			

Oberhalb 200° absolut sind die Beweglichkeiten beider Ionen proportional den absoluten Temperaturen.  $k_1$  ist stets kleiner als  $k_2$ ; die entsprechenden geraden Linien würden sich im Nullpunkte schneiden. Bei 94°, d. h. der Temperatur der fl. Luft, sind die Beweglichkeiten gleich u. kleiner, als sie sich aus den bei höherer Temperatur gefundenen Werten extrapolieren lassen. Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie kann man aus diesen Zahlen die mittlere Anzahl  $n$  der Molekeln berechnen, aus denen je ein Ion besteht, und erhält die folgende Tabelle:

$T$ (absolut)	$n$ (positiv)	$n$ (negativ)	$T$ (absolut)	$n$ (positiv)	$n$ (negativ)
94	4,63	4,63	348	1,64	1,34
209	2,12	1,82	411	1,52	1,25
285	1,76	1,43			

Die mittlere Anzahl der Molekeln im Ion nimmt also kontinuierlich u. nicht sprunghaft mit steigender Temperatur ab. Daraus folgt, dafs zwischen Molekeln und Ionen ein fortwährender Austausch stattfindet. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 167—91. 6/9. [21/6.\*]) SACKUR.

**O. W. Richardson**, *Die durch glühendes Platin in verschiedenen Gasen verursachte Ionisation*. Der Vf. hat früher gezeigt (Phil. Trans. 201. 473. 1901), dafs die durch heisse Metalle erzeugte negative Ionisation dadurch zu Stande kommt, dafs die im Innern des Metalles frei beweglichen negativen Korpuskeln aus der Oberfläche her austreten, wenn ihre kinetische Energie einen Maximalwert überschreitet. Der Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ist die positive Ionisation, für welche eine ähnliche Erklärung nicht möglich ist. Vielmehr scheint sie durch eine direkte Wirkung der Gasatome, und zwar der vom Metall absorbierten, ver-



ursacht zu werden. Die Verss. wurden mit O, N, Luft, He und H angestellt, ferner mit einem Pt-Rohr, welches von Luft umgeben war, während aus seinem Innern H diffundierte. Die Versuchsanordnung ist in dem vorliegenden Auszuge nicht angegeben, sie war der vom Vf. früher benutzten nachgebildet (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 58 u. 192; C. 1905. II. 197; 1906. I. 898). Die von einem Quadratcentimeter Pt erzeugte Anzahl positiver Ionen besitzt einen Minimalwert, der von Temperatur und Druck abhängt; bei kleinen Drucken ist er in O viel größer als in den anderen Gasen. Unterhalb 1000° wächst er in diesem proportional der Quadratwurzel des Druckes. Bei hohen Drucken (1 Atm.) wird er jedoch nahezu unabhängig vom Druck. Der Betrag der Ionisation ist unabhängig von der Zeitdauer, binnen welcher der Pt-Draht erhitzt wird, und ist bei verschiedenen Drähten der gleiche. Die Ggw. von Stickstoff vermindert die Ionisation. In allen Gasen ändert sich der Minimalwert mit der Temperatur gemäß der Gleichung:

$$i = A \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{Q}{2T}}$$

$A$  und  $Q$  sind Konstanten, und zwar  $Q$  die Ionisationsenergie. Für die negative Ionisation gilt dieselbe Gleichung, doch hat im letzteren Falle  $Q$  meistens den größeren Zahlenwert. Alle diese Beziehungen gelten für Drähte, die erst im Vakuum und dann in dem betreffenden Gase erhitzt wurden. Neue Drähte verhalten sich etwas anders.

Die positive Ionisation einer heißen Platinröhre, die von Luft umgeben ist, wird vermehrt, wenn H aus den Ionen heraus diffundiert, und zwar bei konstanter Temperatur proportional der diffundierenden Menge. Die negative Ionisation dagegen wird durch diesen Vorgang nicht beeinflusst, ebensowenig wie durch die Variation des Druckes im äußeren Gas. Die negative Ionisation eines in H von 1 mm Druck erhitzten Drahtes wird beträchtlich vermindert, wenn der Draht auf ein hohes Potential aufgeladen wird. Wird dieses verringert, so erholt sich der Draht allmählich. Wird der Draht längere Zeit in einem Vakuum erhitzt, zur völligen Vertreibung des absorbierten Gases, so scheint trotzdem sein Ionisierungsvermögen nicht vermindert. Dieses ist also keine eindeutige Funktion der absorbierten Gasmenge. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 192—96. 6/9. [28/6.\*])

SACKUR.

**H. Greinacher, Über Radium und Radioaktivität.** Kurzer Überblick über die Geschichte der Radioaktivität, kritische Darst. der verschiedenen Theorien. — Folgende kurze Bemerkungen seien hervorgehoben: Die Identität der  $\alpha$ -Partikel mit He ist noch sehr zweifelhaft. Das Polonium He abgibt, konnte nicht nachgewiesen werden. Substanzen, die nur  $\gamma$ -Strahlen abgeben, sind nicht bekannt, was mit der Annahme übereinstimmt, daß die  $\gamma$ -Strahlen durch den Anprall der  $\beta$ -Strahlen an feste Körper entstehen. J. J. THOMSON schätzt, daß die Radioaktivitätsbest. ca. 100000 mal empfindlicher ist als die Spektralanalyse. Die Aussendung von  $\beta$ -Strahlen (Elektronen) bedingt keinen Atomzerfall, wohl aber die von  $\alpha$ -Teilen, die Atomgröße haben. Es kommt nicht nur auf die Menge der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen an, sondern auch auf ihre Geschwindigkeit, so daß die elektrische Methode unter gewissen Umständen versagen kann. — 1 g Uranoxyd würde erst in einem Jahr 0,032 g-Kalorien frei machen. Dem Polonium dürfte das Atomgewicht 210 zukommen. Es ist wahrscheinlich das Endglied der stark aktiven Elemente. Man nimmt an, daß es in Bi oder Pb zerfällt.

Die Genese des Ra aus dem U wird durchgesprochen und gezeigt, warum sich sich beide stets im Verhältnis  $\frac{1}{1000000} : 1$  finden. Das U scheint das einzige Element zu sein, das zerfällt, ohne nachgebildet zu werden. Der Nachweis der Umwandlung von U in Ra ist experimentell erbracht. Die Stellung des Aktiniums in der Zerfall-

reihe ist noch unbekannt. Das Th steht zwischen U und Ra. Th kommt immer in U-Ra-haltigen Mineralien vor, doch nicht in allen, so daß man über seine Genese nichts aussagen kann. Das Radiothor scheint ein Zerfallprod. des Th zu sein. Weder die Th-, noch die Aktinierreihe führt auf ein bekanntes Element. Die Halbwertskonstanten der Körper liegen zwischen 3,7 Sekunden u. 3 Milliarden Jahren. Der Analogieschluss liegt nahe, daß auch die Radioaktivität eine allgemeine Eigenschaft der Materie ist, nicht nur an die Atome mit besonders hohem Atomgewicht ( $>200$ ) gebunden ist. Auch die leichteren Atome zerfallen wahrscheinlich, nur unmerklich langsam. Dafür spricht z. B. die Tatsache, daß die Ionisierung von Gasen in geschlossenen Gefäßen von der Gefäßwand abhängt. Vielleicht zerfallen auch manche bekannte Stoffe ohne Aussendung von Strahlen. Dann wäre die Hypothese eines Urstoffes nicht mehr allzu kühn. (Naturw. Rundsch. 21. 453—58. 6/9. St. Gallen.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Dolezalek und F. Krüger, *Vorlesungsversuch zur Demonstration der Ungültigkeit des Spannungsgesetzes für Elektrolyte*. Ein lediglich aus verschiedenen Elektrolytsgg. gebildeter Schließungskreis kann bekanntlich einen Strom erzeugen, doch ist dessen Nachweis nicht einfach. Ein frei schwebend aufgehängter Kreis, der mit 3 verschiedenen Elektrolyten gefüllt war, zeigte im Felde eines starken Elektromagneten keine Ablenkung, weil der überwiegende Einfluß des Diamagnetismus von Glas und Lsg. den Kreis stets senkrecht zu den Kraftlinien des Feldes stellte. Diese Wrkg. kann man durch die inverse Anordnung abschwächen, wenn man einen kleinen frei schwebenden Magneten und einen großen feststehenden mit den 3 Elektrolyten gefüllten Ring verwendet. Als Elektrolyte eignen sich besonders 35%ig.  $H_2SO_4$ , 30%ig.  $CH_3COONa$ - und 20%ig.  $LiCl$ -Lsg., da besonders auf gute Leitfähigkeit geachtet werden muß. Das kleine Magnetsystem ist aus mehreren kleinen Magneten zusammengesetzt und an einem 3 cm langen, sehr dünnen Faden aufgehängt; es trägt einen Spiegel, der einen Lichtzeiger auf eine Skala wirft. Bei 2 m Skalenabstand wurde ein Ausschlag von 1 m erzielt, wenn die Lsgg. vorsichtig übereinander geschichtet wurden; nach dem Vermischen der Lsgg. blieb der Ausschlag aus. (Z. f. Elektroch. 12. 669—70. 31/8. [7/8.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) SACKUR.

## Anorganische Chemie.

P. Ferchland, *Über elektrolytisches Chlor, insbesondere das nach dem Elektronverfahren erzeugte*. Das elektrolytische Chlor ist, trotz der Angaben der verschiedensten Forscher, mit dem gewöhnlichen Chlor identisch. Die besondere Wrkg. des Chlors bei der Chlorkalkdarst. beruht auf seinem oft sehr hohen  $CO_2$ -Gehalt, der von der Zers. des Anodenmaterials herrührt. Vf. prüft die physikalischen Eigenschaften des Chlors und findet sie mit denen des gewöhnlichen ganz übereinstimmend.

Um  $CO_2$  neben  $Cl_2$  zu bestimmen, ist die KJ-Methode nicht gut, da stets  $CO_2$  mit absorbiert wird. Hingegen ist eine Trennung mit Hg möglich. Das beim Elektronverf. erhaltene Anodengas enthält durchschnittlich 88—90% Chlor, 10—12%  $CO_2$  und einen kleinen Rest, der Luft ist. Vf. beschreibt eine Bürette zur Analyse mit Hg. Sobald die Analyse beendet ist, wird die Hg-Oberfläche wieder klar. — Die B. der  $CO_2$  erklärt sich durch die Wanderung der Ionen; nicht sekundäre Vorgänge sind der Grund. Ein Teil des OH vom Alkali gelangt in den Anodenraum trotz des Diaphragmas. Schaltet man zwei Diaphragmen ein, so füllt sich der Zwischenraum rasch mit Alkali. Wahrscheinlich bildet sich zunächst Chlorat. Bei frischer

KCl-Lsg. im Kathodenraum ist der  $\text{CO}_2$ -Gehalt am geringsten, sinkt aber im Betrieb nie unter 6%. Durch stete Erneuerung der Kathodenlsg. und Anwendung zweier Diaphragmen, zwischen denen man eine KCl-Lsg. zirkulieren läßt, kommt man bis auf 1–2%  $\text{CO}_2$  herunter. Aus schwachen Chloridlsgg. erhält man chlorarme Gase. Bei tiefen Temperaturen die aber im Betrieb nicht aufrecht zu erhalten sind, erhält man mehr  $\text{O}_2$  als  $\text{CO}_2$  u. ein wenig  $\text{CO}$ , das wohl aber von den Elektroden schon vorher absorbiert war. In der Hitze aber widerstehen die Kohlen dem Angriff des  $\text{O}_2$  nicht. Vorher stark geblühte Kohlen sind widerstandsfähiger. (Elektrochem. Ztschr. 13. 114–19. Sept.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Wallach, *Ein einfaches kontinuierliches Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Kaliumchlorat*. Man kann die elektrolytische Chloratdarst. im kontinuierlichen wie im diskontinuierlichen Betriebe vornehmen; in ersterem Falle läßt man andauernd oder nach bestimmten Zeitabständen eine gewisse Flüssigkeitsmenge ab und bringt durch Abkühlung das Chlorat zur Kristallisation. Es gelang dem Vf., den kontinuierlichen Betrieb zu vereinfachen und eine beinahe theoretische Stromausbeute zu erzielen. Als Elektrolyt diente eine anfangs neutrale 25%ige KCl-Lsg. mit einem Zusatz von 0,2%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , der allmählich 0,8 cem konz. HCl auf 100 cem Fl. zugefügt wurde. Die Stromdichte betrug 0,15 Amp./qcm, und die Temperatur der auf 40° vorgewärmten Lsg. stieg auf 70°. Als Elektroden dienten rechteckige, engmaschige Platinnetze, die Lsg. wurde gut gerührt, und es tropfte ständig aus einer MARIOTTESchen Flasche so viel konz. KCl-Lsg. zu, dafs das verbrauchte KCl und das verdampfende W. gerade ersetzt wurden. Das auskristallisierende  $\text{KClO}_3$  wird ab und zu aus der Zelle entfernt; es ist so rein, dafs seine Lsg. mit  $\text{AgNO}_3$  keinen Nd. ergibt. (Z. f. Elektroch. 12. 667–68. 31/8. [5/8.] Karlsruhe. Inst. für physik. Chem. u. Elektrochemie. Techn. Hochsch.) SACKUR.

Gino Gallo, *Das elektrochemische Äquivalent des Jods*. Vf. hat früher (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 23. 104; C. 1905. I. 1072) das elektrochemische Äquivalent des Te bestimmt und wendet nun dieselbe Methode auf das Jod an, um vergleichbares Material zu der strittigen Frage der *Atomgewichte* beizubringen. Die bisherigen Bestst. des Atomgewichtes werden rekapituliert.

Eine Bindung des bei der Elektrolyse von KJ ausgeschiedenen J als  $\text{AgJ}$  geht nicht quantitativ vor sich (Lsg. von  $\text{AgJ}$ , Absetzen von Ag an der Kathode, B. von Silbersuperoxyd). Die Kathode wird mit einer Schicht von Jod umgeben, damit die Lsg. nicht an J verarmt. Jede Diffusion mufs vermieden werden. Vf. konstruiert also einen App., der den modernen Modellen von Überführungsass. ähnelt. Die Kathode befindet sich am Grunde eines verschließbaren Rohres, die Anode im oberen Teile eines zweiten, oberhalb des Verbindungsrohres. Am unteren Ende des Anodenrohres ist ein Hahn angebracht, durch den die gesamte Anodenflüssigkeit nebst neutraler Schicht, die zum Nachwaschen dient, in einen Erlenmeyer gelassen wird. Der Widerstand des App. ist so groß, dafs man mit 6 Volt 24–36 Stdn. elektrolysieren mufs, trotzdem die Lsg. 10% KJ enthält. Das freigemachte Jod wird sofort mit einer BAUDINSchen Bürette und  $\frac{1}{50}$ -n. Thiosulfatlsg. titriert. Diese wird mit besonders sorgfältig gereinigtem Jod eingestellt. Alle Operationen (Reinigung, Herst. der Lsgg., Titration) werden ausführlich beschrieben. Bei allen Titrationen wird die gleiche Konzentration eingehalten, u. wird der Titer neu bestimmt. Die abgeschiedenen Ag- u. Jod-Mengen sind in jedem Verf. 0,2 bis 0,4 g. Das Minimum des berechneten Atomgewichtes ist 126,82, das Maximum 126,98, das Mittel ist 126,89. Die verschiedenen Methoden aus den Einzelresultaten den wahrscheinlichsten Wert abzuleiten, werden durchgesprochen. Vf. rechnet wie LOTHAR MEYER-SEUBERT (Mittelnehmen aus den einzelnen Atomgewichtswerten).

Man bekommt unter keinen Umständen einen höheren Wert als für Te. Während man letzthin 126,98 gefunden hat, nähert sich der Wert des Vfs. wieder dem von STAS. — Vf. hat bei seinen Elektrolysen niemals eine Spur von Sauerstoffentw., von Hypojodit oder Jodat beobachtet. Das Jod hat sich stets einwertig gezeigt. Jedenfalls ist 126,89 ein Minimalwert. (Gaz. chim. ital. 36. II. 116—28. 13/8. 1906. [Dez. 1905.] Rom. Chem. Lab. d. Kgl. Ingenieurschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

**N. Parravano und C. Marini, Über die Unterphosphorsäure.** Die Geschichte der S. wird rekapituliert. Ihr Mol.-Gew. ist indessen noch nicht genau bekannt. ( $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$ ?;  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ?) Die Existenz saurer Salze reicht nicht, die doppelte Formel zu beweisen, wie an verschiedenen Beispielen gezeigt wird. — Die Darstellungsweise der S. ist die übliche: B. der S., des sauren Natriumsalzes und Reinigung durch Umkristallisation des Salzes, B. des Pb-Salzes und Zers. durch  $\text{H}_2\text{S}$ . Sie wird mit Chamäleon titriert oder als Phosphorsäure bestimmt.

Die Basizität wird nach OSTWALD-WALDEN bestimmt.  $A_{1024} - A_{32}$  ist nicht direkt zu messen, da sich das Salz in großen Verdünnungen zersetzt. Doch kann man aus dem Anwachsen des Leitvermögens beim Verdünnen auf das doppelte Volumen Schlüsse ziehen. Ist  $n_2$  die Valenz des Kations,  $n_1$  die des Anions, so ist  $100 \frac{dA}{A} = n_1 n_2 C_1$ .  $C_1$  hat bei 25° den Wert 3 und für die Na-Salze ist also  $n_1 = \frac{100 dA}{3A}$ . Für Lsgg. von  $\text{NaHOP}_3$  u.  $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{PO}_3$  nimmt  $\frac{100 dA}{A}$  von 7,9 auf 1,7, bezw. von 13,3 auf 0,6 ab, wenn  $v$  von 32 bis 1032 ansteigt. Aus den ersten Werten folgerten die Vff., daß die Formeln der Salze  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$  sind. — Da Komplexsalze beständiger zu sein pflegen, wollen die Vff. auch solche Komplexe mit  $\text{MoO}_3$  und  $\text{WO}_3$  untersuchen. Doch tritt stets etwas Zers. ein, so daß keine reinen Prodd. zu erhalten sind. Die Vff. setzen zu der  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$ -Lsg. nacheinander 1, 2, 3 und 4  $\text{MoO}_3$  und bestimmen das Leitvermögen zwischen  $v = 32$  und  $v = 1024$ . Bei kleinen  $\text{MoO}_3$ -Mengen ist die Bläuung sehr schwach. Für  $\frac{1}{4}(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{MoO}_3)$  ist  $A_{1024} - A_{32} = 38,8$ , für  $\frac{1}{4}(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{MoO}_3)$  40,2 oder 40,9, wenn Natriummolybdat zur freien S. gefügt wird. Fügt man 3 oder 4  $\text{MoO}_3$  zu der Salzlsg., so wird die Bläuung, also die Zers. sehr deutlich.  $A_{1024} - A_{32}$  ist 50—60. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 203—11. 5/8.\*)  
W. A. ROTH-Greifswald.

**S. Avery, Die Konstitution des Pariser Grüns und seiner Homologen.** Vf. hat zahlreiche Proben von Pariser (Schweinfurter) Grün und dessen Homologen analysiert, um die Konstitution dieser Verbb. aufzuklären. Obgleich es erhebliche Schwierigkeiten bereitet, reine Substanzen zu erhalten, u. die bei den analytischen Bestst. erreichbare Genauigkeit beschränkt ist, geht folgendes aus den Verss. des Vf. unzweideutig hervor:

Pariser Grün und seine Homologen sind Verbb. von Kupfermetaarsenit mit einem Cu-Salze der entsprechenden S., meist annähernd im Verhältnis 3:1 (Ameisensäure-, Essigsäure-, Propionsäuregrün). In einigen Fällen (Buttersäuregrün) kommt das Verbindungsverhältnis dem Verhältnis 2:1 nahe. Innerhalb dieser Grenzen variieren die kristallinische Struktur und die Farbe nicht mit dem Verbindungsverhältnis. Verss., Verbb. in den Verhältnissen 4:1 und 1:1 zu erhalten, verlielen negativ.

Um den Einfluss zu ermitteln, den der Charakter der SS. auf das Verhältnis von Kupferarsenit zu organischem Cu-Salz ausübt, wurden Lsgg. von Kupferformiat, -acetat u. -propionat dargestellt, die im gleichen Volumen dieselbe Menge Cu ent-

hielten u. diese Lsgg. unter gleichen Bedingungen mit der gleichen Menge Natriumarsenit versetzt. Bei dem entstandenen Grün blieb in allen Fällen der  $As_2O_3$ -Gehalt unter dem der Formel  $3CuAs_2O_4 \cdot Cu(acid)_2$ . Während beim Ameisensäuregrün die Abweichung nur gering ist, nähert sich bei Propionsäuregrün der  $As_2O_3$ -Gehalt schon sehr stark dem beim Buttersäuregrün ermittelten Verhältnis 2:1. Die Regel, daß mit der Stärke der organ. S. die Annäherung an das Verhältnis 3:1 größer ist, findet auch in der Chloressigsäurereihe, deren Glieder leicht Grüne bilden, ihre Bestätigung.

Bei allen für Pariser Grün aufgestellten Strukturformeln wird eine komplizierte, durch Cu-Bindungen vereinigte Kette von  $As_2O_3$ -Komplexen angenommen, die an jeder Seite mit einem Cu-Atom endet, dessen eine Valenz durch Essigsäure gesättigt ist. Da Essigsäure auch durch zweibasische SS., z. B. Bernsteinsäure ersetzt werden kann, ist die Annahme einer solchen Konfiguration sehr unwahrscheinlich, weil sonst eine auf sehr komplizierte Weise geschlossene Kette angenommen werden müßte. Das analog dem Ameisensäuregrün dargestellte Bernstein-säuregrün enthält 57,20%  $As_2O_3$ , während das Verhältnis 3:1 58,60% erfordert, Es scheint, daß alle eine  $CO_2H$ -Gruppe enthaltenden SS., deren Cu-Salz wasserlöslich ist, und die mit Cu kein komplexes Ion bilden, dem Pariser Grün entsprechende Verbb. geben.

Wird eine Probe Pariser Grün, deren Zus. annähernd dem Verhältnis 3:1 entspricht, mit einem großen Überschuß einer  $As_2O_3$ -Lsg. gekocht, so wird die Annäherung an das Verhältnis 3:1 größer, doch gelang es nicht, ein Grün zu erhalten, dessen  $As_2O_3$ -Gehalt genau dem Verhältnis 3:1 (58,55%) entsprach. Bei andauerndem Kochen mit  $As_2O_3$ -Lsg. wird die Färbung des Grüns allmählich heller, und es entsteht schließlic ein bläulich-grün-weißes Prod., das nach dem Pariser Grün pseudomorph ist und wasserfreies *Kupfermetaarsenit*,  $CuAs_2O_4$ , darstellt. Bei sehr langem Kochen mit W. wird Pariser Grün in seine Komponenten zerlegt.

Wird eine etwas freie Essigsäure enthaltende Zinkacetatlsg. mit wss.  $As_2O_3$ -Lsg. versetzt, so fällt ein weißes, körniges Pulver aus, das u. Mk. dieselben Kristallformen aufweist, wie Pariser Grün. Die Verb. stellt aber kein Analogon des Pariser Grüns dar, sondern ist ein isomorphes Gemisch von *Zinkmetaarsenit*,  $ZnAs_2O_4$  und Zinkacetat, in dem das letztere nur in sehr kleiner Menge zugegen ist (der Gehalt an Essigsäureanhydrid beträgt nur 0,75%). Wird Zinkacetat durch Zinkbutyrat ersetzt, so wird ein analoges Gemisch erhalten, das neben einer größeren Menge Zinkorthoarsenit bis zu 10% Buttersäureanhydrid enthält. Buttersäure zeigt demnach, wie in den Kupferverbb., so auch in den Zinkverbb. eine größere Tendenz arsenige S. zu ersetzen, als die niedrigeren Fettsäuren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1155—64. Sept. Univ. of Nebraska.)

ALEXANDER.

O. Boudouard, *Untersuchungen über die Silicone*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 710—15. 5/9. — C. 1906. II. 409.)

DÜSTERBEHN.

Duparc, Ch. Couchet und R. C. Schlosser, *Elektrolyse von Kaliumnitrat*. Elektrolysiert man geschmolzenes Kaliumnitrat mit Gleichstrom oder Wechselstrom, so bildet sich Nitrit und Alkalioxyd in je nach den Umständen wechselnden Mengen. Die besten Ausbeuten an Nitrit erhält man mit Graphitelektroden, sie nimmt an den Metallen Fe, Cu, Ni in dieser Reihenfolge ab, während gleichzeitig die B. von Alkalioxyd wächst. Durch Temperaturerhöhung wird die Nitritausbeute zwischen 340 und 500° bei gleichbleibender Stromstärke gesteigert. Mit 5 Amp. (Gleichstrom) wurden bei 340° 7,21%  $KNO_2$ , bei 500° 56,6% erhalten. Wechselstrom von 47 Perioden gab ebenfalls bei 5 Amp. Stromstärke bei 360° 2,13%  $KNO_2$ , bei 500° 23,83%. Mit wachsender Stromdichte (1—4 Amp./qcm) und konstanter Temperatur

wächst die Nitritausbeute gleichfalls, und zwar bei Gleich- und Wechselstrom. Die Alkalioxydausbeute ist von der Variation der Versuchsbedingungen weit weniger abhängig als die Nitritausbeute. Der Einfluss der Zeitdauer auf die Ausbeute wird durch einige Tabellen erläutert. Die an der Anode (Graphit) entweichenden Gase bestehen zum größten Teil aus  $\text{CO}_2$  und wenig O, CO und NO. An Al- und Fe-Anoden bildet sich auch Aluminat und Ferrat. (Z. f. Elektroch. 12. 665—66. 31/8. [1/8.] Genf.) SACKUR.

**Otto Rabe, Thalliumoxyde.** II. Abhandlung. (Vgl. Z. f. anorg. Ch. 48. 427; C. 1906. I. 1321.) Vf. berichtet über das Verhalten des braunen u. schwarzen  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  bei andauerndem Erhitzen im Trockenschrank. I. Das Verhalten bei langdauerndem Erhitzen auf  $65^\circ (\pm 5^\circ)$  im gewöhnlichen Trockenschrank unter Anwendung eines Bunsenbrenners. Das braune Oxyd zeigte nach 30 Min. eine geringe Gewichtsabnahme von 0,04%, dann eine zuerst wachsende, später wieder fallende Gewichtszunahme bis 8,43%. Das schwarze Oxyd erlitt zunächst einen Verlust von 0,03% nach 30 Minuten, nahm aber im ganzen nur um 1,94% zu; vgl. die Kurven im Original. Das erhitzte braune Oxyd enthielt kein Carbonat und kein l.  $\text{Tl}^{\text{III}}$ -Salz, aber Sulfat und unzers. Oxyd, das bei 15-tägigem Erhitzen 45,68% betrug. Das Sulfat bestand aus 20,72%  $\text{TlHSO}_4$  und 34,09%  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ . Beim schwarzen Oxyd geht nur ca.  $\frac{1}{10}$  der angewandten Menge in Sulfat über.

II. Verhalten der beiden Oxyde bei langdauerndem Erhitzen auf  $115^\circ$  im gewöhnlichen Trockenschrank. Das braune Oxyd war nach 432-stdg. Erhitzen vollständig in eine weiße M. verwandelt, in der keine Spur unveränderten Oxyds zu entdecken war. Beim braunen betrug die Gewichtszunahme in 468 Stunden 3,58%. Carbonat war nicht gebildet. Aus dem braunen Oxyd waren 92,16%  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  und 7,12%  $\text{TlHSO}_4$  entstanden. Im erhitzten schwarzen Oxyd waren 23,55%  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  und 5,58%  $\text{TlHSO}_4$  gebildet.

III. Beide Oxyde erfuhren beim Erhitzen auf  $108^\circ$  unter Ausschluss der Flammengase nur einen geringen Gewichtsverlust, das braune Oxyd 0,11%, das schwarze Oxyd 0,04% nach einer Stunde. Dann blieb das Gewicht konstant. Damit ist bewiesen, dass die Reduktion und Umwandlung in Sulfate nur durch Wrkg. der Flammengase zu Stande kommt. (Z. f. anorg. Ch. 50. 158—70. 30/7. [19/6.] München. Chem. Lab. des mineral. Inst.) MEUSSER.

**Wilhelm Biltz und Ernst Wilke-Dörfurt, Die Sulfide des Rubidiums und Cäsiums.** (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 123; Z. f. anorg. Ch. 48. 297; C. 1905. I. 499; 1906. I. 1399.) Über die Disulfide und Trisulfide des Rubidiums und Cäsiums. Die Vf. entschwefelten die betreffenden Pentasulfide durch Erhitzen auf Rotglut im H-Strom zu den Disulfiden, durch Erhitzen im N-Strom zu den Trisulfiden. Sie bedienten sich dazu eines senkrecht stehenden, unten geschlossenen Porzellanrohres, welches in Verb. mit einem Pyrometer u. einer Porzellankapillare zur Einführung des Gasstromes stand und durch einen mit niedrig gespanntem Wechselstrom geheizten Kohlewiderstandsofen erhitzt wurde. In einem kleinen Platineimer ließen sie das Pentasulfid aus dem kalten oberen Teil des Rohres in den auf die gewünschte Temperatur erhitzten unteren Teil herab und bestimmten jeweils den Schwefelverlust. Die Resultate der Entschwefelungen für die gemessenen Temperaturen sind im Original in Kurven angegeben. Beim  $\text{Cs}_2\text{S}_5$  beginnt die S-Abgabe im H-Strom bereits unterhalb seines Kp., beim  $\text{Rb}_2\text{S}_5$  bei dieser Temperatur. Über  $500^\circ$  wächst die Geschwindigkeit der Abgabe schnell. Die Entschwefelungsgeschwindigkeit verlangsamt sich bei einer Zus. des Prod., die beim Cs nahezu dem Disulfid entspricht, beim Rb zwischen Trisulfid und Disulfid liegt; beim Cs fällt die Kurve jenseits des Disulfids bei  $800^\circ$ , beim Rb bei  $950^\circ$  wieder stärker,

wohl infolge des Verdampfens von Sulfid. Im N-Strom setzt die S-Abgabe erst beim Kp. des S ein, schreitet dann weniger geschwind fort als im H-Strom und beginnt sich etwas oberhalb der Trisulfide zu verlangsamen.

*Cäsiumdisulfid*,  $Cs_2S_2$ , dunkelrot, meist amorph, etwas hygroskopisch, wird durch Wasseranziehung leicht milchfarbig, F. etwa  $460^\circ$ , Kp. über  $800^\circ$ . — *Rubidiumdisulfid*,  $Rb_2S_2$ ; Eigenschaften wie  $Cs_2S_2$ ; äußerst hygroskopisch, F. etwa  $420^\circ$ , flüchtig oberhalb  $950^\circ$ . — *Cäsiumdisulfidmonohydrat*,  $Cs_2S_2 \cdot H_2O$ ; aus wss. Lsgg. des Anhydrids im Vakuumexsikkator; schneeweisse, glitzernde, quadratische (?) Kriställchen, lösen sich farblos in W., werden beim Erwärmen dunkelrot. — *Rubidiumdisulfidmonohydrat*,  $Rb_2S_2 \cdot H_2O$ ; Darst. und Eigenschaften wie die Cs-Verb.; ist nicht aus Monosulfidlgg. und S zu erhalten; aus wss. Lsgg. des Anhydrids entsteht bisweilen auch ein Di- bis Trihydrat. — *Cäsiumtrisulfid*,  $Cs_3S_3$ ; rotgelb bis bräunlichgelb, erstarrt bei  $217^\circ$ , verdampft im N-Strom oberhalb  $800^\circ$ ; entsteht beim Entwässern des Monohydrats in lachsfarbigem, nicht hygroskopischen Kristallblättchen. — *Rubidiumtrisulfid*,  $Rb_3S_3$ ; rotgelb bis bräunlichgelb, hygroskopisch, erstarrt bei  $213^\circ$ , im N-Strom zwischen  $900$  u.  $1000^\circ$  etwas flüchtig. — *Monohydrat*  $Cs_2S_2 \cdot H_2O$ ; mattgelbe Blättchen aus dem Anhydrid durch Umkristallisieren; nicht rein zu erhalten aus Monosulfidlgg. u. Schwefel. — *Monohydrat*  $Rb_2S_2 \cdot H_2O$ ; gelbglänzende Blättchen aus wss. Lsg. des Anhydrids, nicht rein zu erhalten aus Monosulfidlgg. und Schwefel.

Die Zus. der Verb. von Cs und Rb mit S kann durch die allgemeine Formel  $M_2S_n$ , worin n die ganzen Zahlen zwischen 1 u. 6 bezeichnet, dargestellt werden. Die Existenz anderer Verb., etwa vom Formeltypus  $M_4S_n$  (n eine ganze Zahl), ist möglich, aber fraglich (auch die der Verb.  $Rb_4S_6$ ) u. vielleicht durch Verfolgen der Abkühlungskurven der festgewordenen Massen auf viel niedrigere Temperatur zu erweisen. Unterscheiden könnte man die Sulfide in niedere bis zum Disulfid einschliesslich und höhere, S-reichere, nach Höhe und Unterscheidung der Schmelzpunkte, nach Angreifbarkeit von Silikaten (Mono- u. Disulfide!) u. nach der Farbe. — Die Schmelzen der Rb-Sulfide sind stark hygroskopisch, und zwar um so mehr, je mehr der S-Gehalt abnimmt. Beim Cs sind nur die Monosulfide besonders zerfließlich. In Bezug auf die Fähigkeit, W. zu binden, ordnen sich die Sulfide der Alkalimetalle nach deren Atomgewicht. S-reichere Verb. sind im allgemeinen wasserärmer. — Zum Schluss geben die Vff. eine Übersicht über Eigenschaften, Darst. und Kriterien der Einheitlichkeit der hierher gehörigen Stoffe. (Z. f. anorg. Ch. 50 67—81. 9/7. [4/6.] Clausthal. Chem. Lab. d. Bergakad.) BLOCH.

**H. E. Boeke**, *Über das Verhalten von Barium- und von Calciumcarbonat bei hohen Temperaturen.* 1. Wird  $BaCO_3$  im offenen Tiegel erhitzt, dann bildet sich eine graue Schmelze. Im  $CO_2$ -Strom tritt aber selbst bei  $1380^\circ$  keine Schmelzung ein. Während der Erhitzung in  $CO_2$  macht sich bei  $811^\circ$  korr. eine erhebliche Verzögerung des Temperaturanstieges bemerkbar. Auf der Abkühlungskurve findet sich bei etwas niedrigerer Temperatur dementsprechend ein Haltepunkt. Die Umwandlung konnte beim Erhitzen und Abkühlen beliebig oft wiederholt werden. Die Haltezeit bei 5 g  $BaCO_3$  betrug bei einer Erhitzung von  $5,5^\circ$  pro  $10''$   $215''$ . Die obige Umwandlungstemperatur wurde bei der Abkühlung beträchtlich unterschritten und bei langsamer Abkühlung  $795^\circ$ , bei schneller  $761^\circ$  gefunden. Die Umwandlung wurde auch durch optische Unters. von einem Dünnschliff bestätigt. Selbst bei Erhitzung auf  $1380^\circ$  war  $BaCO_3$  in  $CO_2$  noch nicht geschmolzen.

2. Splitter klarer Arragonitkristalle bekamen bei  $470^\circ$  an einzelnen Stellen Sprünge, wurden trübe u. undurchsichtig, bildeten aber künstliche Pseudomorphosen von Calcit nach Arragonit. Die D. war vorher 2,943, nachher 2,720, Verlust an

CO<sub>2</sub> nicht merklich. Die Umwandlungstemperatur ist von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig.

Vf. versuchte schliesslich, reines CaCO<sub>3</sub> unter 30 Atmosphären Druck von CO<sub>2</sub> zu schmelzen. Er erhitzte bis 1400°. Die Abkühlungskurve verlief regelmässig. Das CaCO<sub>3</sub> war deutlich kristallinisch geworden, aber anscheinend nicht geschmolzen und teilweise dissociiert. (Z. f. anorg. Ch. 50. 244—48. 31/8. [15/6.] Göttingen. Inst. für anorg. Chem. der Univ.) MEUSSER.

G. Roederer, *Einwirkung von Ammoniak auf Strontium. Strontiumammonium*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. II. 18.) Nachzutragen ist folgendes. Überlässt man das Strontiumammonium im Vakuum sich selbst, so geht es unter Entw. von H in *Strontiumamid*, Sr(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, über. O wirkt auf eine Lsg. von Strontiumammonium in fl. NH<sub>3</sub> bei -55 oder -40° unter B. eines Gemisches von ca. 1 Teil *Strontiumsuperoxyd* u. 4 Tln. SrO ein. CO bildet mit der erwähnten Strontiumammoniumlg. bei -45° einen krümeligen Nd. von *Strontiumcarbonyl*, Sr(CO)<sub>2</sub>, welches bei gewöhnlicher Temperatur ein schwach gelb gefärbtes Pulver darstellt, an feuchter Luft sogleich kanariengelb wird, durch Wasserdampf langsam angegriffen wird und beim Erhitzen im Vakuum gemäfs der Gleichung: 2Sr(CO)<sub>2</sub> = SrO + SrCO<sub>3</sub> + C zerfällt. Beim Einleiten von NO in die Strontiumammoniumlg. scheidet sich langsam ein gelatinöser Nd. von *Strontiumhyponitrit*, Sr(NO)<sub>2</sub>, ab, der beim Verdunsten des NH<sub>3</sub> in ein weisses Pulver übergeht. Wird Sr in einem NH<sub>3</sub>-Strom auf 200° erhitzt, so geht es nur teilweise in Strontiumamid über, während bei 800° ein Gemisch von Strontiumnitrid und Strontiumhydrür entsteht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 715—27. 5/9.) DÜSTERBEHN.

W. A. Davis, *Studien über basische Carbonate. I. Magnesiumcarbonate*. Nach TREADWELL und REUTER (Z. f. anorg. Ch. 17. 170; C. 98. II. 261) unterscheidet sich eine Lsg. von Magnesiumdicarbonat, Mg(CO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>, von einer solchen von Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, dadurch, dafs sie sich bei nicht genügend hoher Tension des CO<sub>2</sub> über derselben unter Abscheidung eines Magnesiumcarbonattrihydrats, MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, zers. Der Vf. kommt nun durch seine Unterss. zu der Auffassung, dafs dieser Körper als *Magnesiumhydroxydicarbonatdihydrat*, OHMgCO<sub>3</sub>H·2H<sub>2</sub>O, anzusehen ist, denn 2H<sub>2</sub>O lassen sich beim Erhitzen auf 100° im trocknen Luftstrom oder durch Kochen mit Xylol (Kp. 137°) austreiben, ohne dafs die Substanz ihre kristallographischen Eigenschaften einbüfst; der Rest kann erst bei viel höherer Temperatur und gleichzeitigem CO<sub>2</sub>-Verlust ausgetrieben werden. Die B. dieses Körpers ist so zu erklären, dafs das Mg(CO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> hydrolytisch gespalten wird:



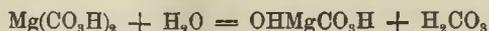
das hierbei entstehende Hydroxydicarbonat, neben dem natürlichen Hydro-magnetit das einzige als definierte chemische Verbindung anzusehende basische Magnesiumcarbonat, hydratisiert sich u. scheidet sich als wl. Polymeres der einfachen Verb. ab. Dieser Körper entsteht ausschliesslich bei der Zers. der Dicarbonatlg. bei Temperaturen unter 80°, ferner aus dem gewöhnlichen basischen Nd. beim Fällen einer Mg-Lsg. mit Alkalicarbonat, wenn man diesen in Berührung mit seiner Mutterlauge läfst oder ihn der Einw. von CO<sub>2</sub> oder Dicarbonaten aussetzt.

Die *Zersetzung der Mg(CO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-Lösung* ist sehr genau studiert worden. Alkali-freie Mg(CO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-Lsg. von bekanntem Gehalt (erhalten durch wiederholtes Auflösen von MgCO<sub>3</sub> mittels CO<sub>2</sub> u. Ausfällen durch Kochen) wird durch schnelles Erwärmen auf die gewünschte Temperatur gebracht u. auf dieser unter Umschütteln erhalten, bis die Abscheidung beginnt; die Zeitdauer des Erwärmens wird festgestellt, dann wird

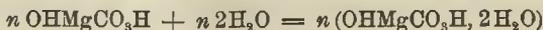
schnell abgekühlt und filtriert. Im Filtrat werden in aliquoten Teilen die noch vorhandene Gesamt-CO<sub>2</sub> gewichtsanalytisch, und die als MgCO<sub>3</sub> gebundene durch Titration mit HCl und Methylorange als Indikator bestimmt; die Differenz der beiden Werte ergibt die in Form von Dicarbonat vorhandene CO<sub>2</sub>. Aus diesen Zahlen läßt sich nun berechnen, welche Mengen MgCO<sub>3</sub> und Mg(CO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> bei der Versuchstemperatur im Moment der beginnenden Abscheidung in der Lsg. sind. (Mit der Formel MgCO<sub>3</sub> wird nur das Verhältnis 1 Mg : 1 CO<sub>2</sub> bezeichnet.) Die Abhängigkeit dieser Größen und der Geschwindigkeit der hydrolytischen Spaltung von der Temperatur ist graphisch dargestellt worden; hier werden die Kurven nur in ihren Zahlenwerten wiedergegeben:

I.	1,18	1,29	1,8	1,71	2,21	2	1,75	1,60	1,14	3,09
II.	14,3	12,6	8,9	9,50	6,9	7,74	8,80	10,25	13,32	4,5
III.	82	58	34	21	10 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	5 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	1 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>
IV.	0,015	0,023	0,053	0,081	0,215	0,351	0,520	0,640	0,728	2,47
Temp.	25°	29°	34°	37°	39°	44°	49°	54°	58,5°	63,5°

Kurve I zeigt die Menge OHMgCO<sub>3</sub>H, welche im Moment der beginnenden Abscheidung in der Lsg. vorhanden ist, berechnet als MgCO<sub>3</sub> in g pro l, II die Größe des Quotienten  $\frac{\text{Mg}(\text{CO}_3\text{H})_2}{\text{MgCO}_3}$ , III die Dauer des Erhitzens bis zum Beginn der Abscheidung in Minuten, IV die aus Mg(CO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> gebildete Menge OHMgCO<sub>3</sub>H, berechnet als MgCO<sub>3</sub> in g pro l u. pro Minute (Geschwindigkeit der Umwandlung). Alle 4 Kurven zeigen bei 37° und 58,5° sehr deutliche Richtungswechsel, die nicht etwa durch B. verschiedener Hydrate erklärt werden können, da das sich abscheidende Prod. innerhalb des Temperaturintervalls 25—78° unveränderte Zus. besitzt, sondern man muß die verschiedenen Stufen in der Umsetzung als Wrkkg. mehrerer Rkk. ansehen, die zum gleichen Prod. führen. Zwischen 25° u. 37° ist, wie I zeigt, viel mehr MgCO<sub>3</sub> in der Lsg., als der Löslichkeit des sogenannten Trihydrats (Z. f. Elektrochemie 10. 161) entspricht; es muß also bereits CO<sub>2</sub> abgespalten sein, ohne daß es sofort zur Abscheidung des basischen Salzes kommt. Der Vf. nimmt hier die Existenz der einfachen, l. Verb. OHMgCO<sub>3</sub>H an, deren B. durch die Gleichung a):



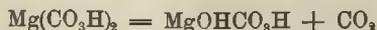
erläutert wird; nach Gleichung b):



erfolgt dann unter Hydratation und Polymerisation die B. des unl. Körpers. Da nun Kurve I einen mit steigender Temperatur zunehmenden Gehalt an MgCO<sub>3</sub> zeigt, so muß geschlossen werden, daß bei diesen Temperaturen a) mehr beschleunigt wird als b), ohne daß der Einfluß der Temperatur im ganzen sehr groß ist. In der Phase bis 58,5° erfolgt sehr starke Zunahme der MgCO<sub>3</sub>-Bildung bei gleichzeitiger Abnahme der einfachen Verb. OHMgCO<sub>3</sub>H; es scheint, daß eine Rk. direkt vom Dicarbonat zum Dihydrat führt, vielleicht c):

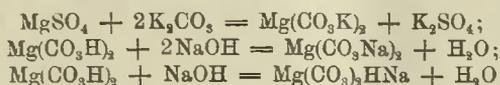


nebenher wird b) im Verhältnis zu a) sehr beschleunigt. Über 60° erfolgt die Zers. des Dicarbonats äußerst schnell, möglicherweise durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung nach d):



unter B. der l. Verb. MgOHCO<sub>3</sub>H, die sich dann nach b) umwandelt. Über 63° sind a) und c) gegen d) zu vernachlässigen.

Das Magnesiumhydroxycarbonatdihydrat wird beim Kochen mit  $H_2O$  zers.; es entstehen Gemische von Dihydrat, Anhydrid u. Hydroxyd. Unter dem Mikroskop ist zu erkennen, daß die Kristalle des Dihydrats mit einer Schicht von Hydroxyd umkleidet sind, welche die weitere hydrolytische Spaltung sehr erschwert. Als solche Gemische sind nach dem Vf. alle die bisher beschriebenen zahlreichen basischen Magnesiumcarbonate aufzufassen, welche ihre Entstehung ausschliesslich der Zersetzung des Dicarbonats verdanken, nicht aber, wie bis jetzt angenommen, der Hydrolyse des neutralen Salzes. Denn die natürlichen neutralen Carbonate (Magnesit, Dolomit) werden selbst durch sehr langes Kochen mit  $H_2O$  nicht zers. (Verh. des Carbonats von ENGEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 129. 598; C. 99. II. 985). Und auch bei der zweiten Klasse von Rkk., welche zu basischen Salzen führen, nämlich der Einw. der Alkalicarbonate auf Mg-Salzlsgg., erfolgt die B. dieser Salze aus den Alkalisalzen des Dicarbonats, den sogenannten Doppelsalzen, welche l. in W. sind und je nach den Reaktionsbedingungen hydrolytisch gespalten werden können. Nach den Gleichungen:



kann man diese Salze darstellen. Erhitzt man die Lsg. des letzten auf ca.  $60^\circ$ , so erfolgt nach einiger Zeit die Abscheidung des Magnesiumhydroxycarbonathydrats; aus dem ersten bildet sich ein basisch reicheres Carbonat. Durch Einw. von  $3NaOH$  auf  $Mg(CO_3H)_2$  erhält man fast reines  $Mg(OH)_2$ .

Das Ergebnis dieser Unterss. kann vielleicht zur Erläuterung einiger bisher unerklärlicher Beobachtungen benutzt werden, die bei Darst. basischer Carbonate des Mg, Cu und Pb gemacht wurden (vgl. DAMMERS Handbuch). Manches scheint darauf hinzudeuten, daß auch bei Cu und Pb die basischen Salze nicht durch Hydrolyse der neutralen gebildet werden. Praktische Bedeutung haben diese Verss. für die Behandlung Mg-haltiger Wässer und für den Solwayprozeß zur Gewinnung des Kaliumcarbonats. — Theoretisch vermutet der Vf. einen Zusammenhang zwischen der B. eines n. Carbonats und der Tendenz der einfachen Molekel, sich zu polymerisieren. So bilden die alkal. Erdmetalle unl. Sulfate, welche wohl als polymolekular angesehen werden müssen, und unl., neutrale Carbonate, während die Sulfate der übrigen Metalle l. sind: die Fähigkeit, sich zu polymerisieren, scheint bei den alkal. Erdmetallen von den Sulfaten auf die Carbonate übertragen zu sein. Zum Schlufs werden einige Möglichkeiten erwogen, welche, ausgehend von Doppelsalzen des Mg, zu basischen Sulfaten führen könnten. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 788—98. 31/8. [11/6.\*] London.)

FRANZ.

F. A. H. Schreinemakers und A. J. C. De Waal, *Etwas über das System: Wasser, Lithiumsulfat und Aluminiumsulfat*. Vf. haben die bei  $30^\circ$  auftretenden Gleichgewichte zwischen W., Li- und Al-Sulfat untersucht, haben die Ergebnisse in nachstehender Tabelle zusammengestellt und diskutieren sie an der Hand einer graphischen Wiedergabe, bei der die drei Komponenten als Ecken eines Dreiecks dargestellt sind.

Der Al-Gehalt wurde bestimmt, indem man zuerst im Überschufs eine Lsg. von Kaliumjodid u. -jodat zusetzte, so daß sich Al-Hydroxyd u. Jod abschied, indem man nach  $\frac{1}{2}$  Stde. das Jod mit Natriumthiosulfatlsg. entfernte, die Lsg.  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erwärmte, den Nd. auf dem Filter zuerst einige Male mit kochender Ammoniumnitratlsg. u. schwach mit sd. W. auswusch, glühte und wog. Zur Best. des Li-Sulfats wurde das Al in sehr verd. Lsg. in der Wärme mit  $NH_3$  niedergeschlagen, der Nd. abgesaugt, mit w. W. ausgewaschen und zur Wiederholung

desselben Verf. wieder in verd.  $H_2SO_4$  gelöst. Die Filtrate aber wurden eingedampft, wenn nötig in der gewöhnlichen Weise von  $Al(OH)_3$  befreit, der Rückstand geglüht und gewogen.

Nr.	Zusammensetzung in Gewichtsprozenten				Feste Phase
	der Lösung		des Rückstandes		
	% $Li_2SO_4$	% $Al_2(SO_4)_3$	% $Li_2SO_4$	% $Al_2(SO_4)_3$	
1. . .	25,1	0	—	—	$Li_2SO_4 \cdot H_2O$
2. . .	21,93	5,34	—	—	$Li_2SO_4 \cdot H_2O$
3. . .	16,10	14,89	63,70	4,02	$Li_2SO_4 \cdot H_2O$
4. . .	13,63	20,76	14,72	31,17	$Li_2SO_4 \cdot H_2O +$ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
5. . .	13,24	21,71	61,24	7,22	$Li_2SO_4 \cdot H_2O$
6. . .	11,73	22,08	6,92	33,54	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
7. . .	6,75	24,34	3,77	37,06	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
8. . .	3,44	26,12	—	—	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
9. . .	0	28	—	—	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

Vff. haben, wie eine Reihe von früheren Untersuchern kein Li-Alaun finden können, halten es aber nicht für ausgeschlossen, daß dieser Alaun bei einer Temperatur unter  $30^\circ$  erhalten werden kann. In voller Übereinstimmung mit der Theorie wurde beobachtet, daß eine ungesättigte Lsg. äquivalenter Mengen Al- und Li-Sulfat, wenn man sie bei konstanter Temperatur (im Versuch Zimmertemperatur) konzentriert, Kristalle von  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  abscheidet. (Chemisch Weekblad 3. 539—43. 8/9. Leiden. Anorg.-chem. Lab.)

LEIMBACH.

W. Feit und K. Przibylla, *Die Bestimmung des Atomgewichts der Elemente der seltenen Erden.* Die Vff. besprechen die Fehlerquellen der bisher am meisten gebräuchlichen Methoden der Atomgewichtsbest. der seltenen Erden und beschreiben die von ihnen benutzte volumetrische, die sie bei 8 Elementen der Gruppe angewandt haben; vgl. Z. f. anorg. Ch. 43. 202; C. 1905. I. 584. Das Verf. besteht darin, daß man eine geglühte abgewogene Menge des Oxyds in einer annähernd äquivalenten Menge  $\frac{1}{2}$ -n.  $H_2SO_4$  löst und den Überschuss der S. durch  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH in Ggw. von Methylorange zurücktitriert. Das Oxyd wird in einem Pt-Tiegel innerhalb zweier abgestumpfter, mit der Basis aufeinander gesetzter Kegelmäntel aus Eisenblech, die im Inneren mit Asbest ausgekleidet und mit MgO und Wasserglas überzogen waren, geglüht. Erhitzt wurde mit einem Einbrenner, der mit Gasolingas gespeist war. 1. Lanthan wurde durch Umwandeln von schwach praseodymhaltigem La-Mg-Nitrat in das  $NH_4NO_3$ -Doppelsalz und Fraktionieren dieses Salzes dargestellt, bis die gesättigte Lsg. in 10 cm Dicke keine Spur eines Absorptionsspektrums mehr erkennen liefs. Die Fraktionierung wurde dann noch fortgesetzt und dann die am schwersten l. Fraktion durch zweimalige Fällung mit reiner Oxalsäure in das Oxalat verwandelt, das nach dem Glühen im Porzellantiegel rein weißes Lanthanoxyd lieferte. Mit diesem wurde als Mittel von 7 Bestst. das At.-Gew. = 139,09 gefunden. BRAUNER, PAVLICEK fanden 139,04.

2. Praseodym war in der früher beschriebenen Weise gereinigt. Der als Superoxyd im Oxyd vorhandene Anteil wurde gasvolumetrisch bestimmt und in Rechnung gesetzt. At.-Gew. als Mittel von 3 Bestst. war 140,54.

3. Das von den Vff. gereinigte Neodymoxyd war von himmelblauer Farbe und gab das At.-Gew. 144,52, das sich mit dem von AUER 144,54 fast deckt.

4. Das wie das vorige durch Fraktionieren von Mg-Doppelnitraten gewonnene

Samarium war frei von Ne, enthielt aber geringe Mengen Eu (weniger als 0,1%), die die Best. nur ganz unwesentlich beeinflussen konnten. At.-Gew. wurde = 150,47 ermittelt.

5. Das Europiumoxyd stammte von URBAIN und ergab als Mittel von 3 Bestat. das At.-Gew. 152,57, während URBAIN 151,94 fand.

6. Das Gadoliniumoxyd war ebenfalls von URBAIN geliefert worden. Die Vff. fanden 157,38, URBAIN 157,24 als At.-Gew.

7. Das benutzte Ytterbiumoxyd war rein weiß, und die Lsg. liefs keinen Absorptionsstreifen erkennen. Das Oxyd löste sich nur langsam in verd.  $H_2SO_4$ . Das At.-Gew. des Ytterbiums ist nach 4 Bestat. 173,52.

8. Zu den Atomgewichtsbestat. des Yttriums dienten zwei Präparate, eins stammte von POSTIUS, das andere hatten die Vff. selbst hergestellt. Jenes ergab in 3 Bestat. als Mittel das At.-Gew. 89,36, dieses 89,34. Die von anderen Forschern erhaltenen Werte sind beträchtlich niedriger, z. B. 88,45. Die Vff. sind der Ansicht, daß diese Abweichungen nicht durch die verschiedene Reinheit der Präparate, sondern vielmehr durch die Unsicherheit der früheren Bestimmungsmethoden veranlaßt seien. Der größte mögliche Fehler der angewandten Methode kann beim Yttrium  $\pm 0,12$ , beim Ytterbium  $\pm 0,18$  Einheiten betragen. (Z. f. anorg. Ch. 50. 249—64. 31/8. [30/7.] Vienenburg a. Harz. Lab. der Kgl. Berginspekt.) MEUSSER.

**Camille Matignon, Das Lanthanchlorid.** (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. II. 101.) Nachzutragen ist folgendes. Die Bildungswärme des Chlorids aus seinen Elementen beträgt: La fest +  $Cl_2$  Gas =  $LaCl_3$  fest + 263,0 Kal., für 2 Atome Cl + 175,3 Kal. (Ann. Chim. Phys. [8] 8. 426—30. Juli.)

DÜSTERBEHN.

**Camille Matignon, Das Samariumchlorid.** (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. I. 585; II. 101.) Nachzutragen ist folgendes. Das wasserfreie Samariumchlorid ist in absol. A. II. unter B. einer Additionsverb. 100 g Pyridin lösen bei gewöhnlicher Temperatur 6,38 g  $SmCl_3$ ; beim Erhitzen der Lsg. erstarrt die Fl. zu einer gelatinösen M., die beim Erkalten wieder klar in Lsg. geht. In Chinolin ist das  $SmCl_3$  unl. — H reduziert das  $SmCl_3$  in der Hitze zu  $SmCl_2$ , O u. W. verwandeln es in *Samariumoxychlorid*, silberweiße, glänzende, rhomboidale Blättchen von der Zus.  $SmOCl$ . Durch Erhitzen in einem HJ-Strom geht das  $SmCl_3$  in *Samariumjodid*,  $SmJ_3$ , über; dieses Jodid ist bei 800° völlig schwarz, bei sinkender Temperatur erst ziegelrot, dann orangerot und schließlic hell orange-gelb, ohne daß ein plötzlicher Farbenschlag wie beim Neodymjodid eintritt. Mit  $H_2S$ -Gas setzt sich das  $SmCl_3$  allmählich in HCl u. dunkelbraunes *Samariumsulfid*,  $Sm_2S_3$ , um.  $PH_3$  reagiert mit  $SmCl_3$  wie reiner H. — Zur Darst. von *Natriumpulver*, welches u. a. zum Trocknen von H-freiem  $NH_3$  sehr geeignet ist, zerreibt man Na mit einer gewissen Menge frisch geschmolzenem NaCl. (Ann. Chim. Phys. [8] 8. 402—16. Juli.)

DÜSTERBEHN.

**Camille Matignon und E. Cazes, Das Samariumchlorür.** (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1906. I. 434.) Nachzutragen ist folgendes. Das  $SmJ_3$  läfst sich durch H leicht zu *Samariumjodür*,  $SmJ_2$ , reduzieren. Dieses  $SmJ_2$  löst sich in W. mit dunkelbrauner Farbe; an der Luft entfärbt sich die Lsg. unter Abscheidung eines gelatinösen, in verd. SS. l. Nd. von  $Sm_2O_3$ . (Ann. Chim. Phys. [8] 8. 417—26. Juli.)

DÜSTERBEHN.

**Camille Matignon, Das Ytterbiumchlorid.** Das Ytterbiumchlorid bildet wie das Yttriumchlorid zerfliessliche, anscheinend klinorhombische Prismen mit 6 Mol. Kristallwasser, F. 150—155°. Die Sublimation von wasserfreiem Sulfat beim Ver-

dampfen des Chlorids mit konz.  $H_2SO_4$  tritt in noch stärkerem Maße, wie beim Y auf, andererseits übertrifft das Erbium in dieser Beziehung wiederum das Yb. Die fortschreitende Entwässerung des Chlorids,  $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ , im HCl-Strom führt bei  $110^\circ$  zum Monohydrat,  $YbCl_3 \cdot H_2O$ , bei  $180-200^\circ$  sehr langsam zum wasserfreien Chlorid,  $YbCl_3$ . Das  $YbCl_3$  ist etwas schwerer schmelzbar, als das  $YCl_3$  und läßt sich oberhalb seines F. langsam sublimieren: in W. und absol. A. ist es ll. Das so dargestellte  $YbCl_3$  ist schwach grün gefärbt, eine Färbung, welche ohne Zweifel auf die Ggw. einer geringen Menge eines dunkelgrünen Chlorids eines anderen Elementes zurückzuführen ist. Das Oxyd, Sulfat und wasserhaltige Chlorid des Ytterbiums sind in festem Zustande u. in ihren Lsgg. farblos. — Das Yb scheint an die Seite des Y zu gehören, aber an die den Ceritmetallen entgegengesetzte. (Ann. Chim. Phys. [8] 8. 440—43. August.) DÜSTERBEHN.

**Camille Matignon, Das Yttriumchlorid.** Das Yttriumchlorid kristallisiert aus wss. Lsg. in zerfließlichen, anscheinend klinorhombischen Prismen von der Zus.  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ , F.  $160^\circ$ . Bei der fortschreitenden Entwässerung dieses Chlorids in einem  $Cl-S_2Cl_2$ -Strom entsteht zunächst ein Monohydrat von der Zus.  $YCl_3 \cdot H_2O$ . Das wasserfreie Yttriumchlorid schm. leichter als das  $LaCl_3$ ,  $PrCl_3$ ,  $NdCl_3$  u.  $SaCl_3$ ; es bildet in geschmolzenem Zustande eine farblose, durchscheinende Fl., die beim Erkalten zu einer weissen, blätterigen M. erstarrt. Im W. löst sich das  $YCl_3$  unter Zischen klar auf.  $D^{18}$  des  $YCl_3$  2,8, Lösungswärme in W. =  $+45,38$  Kal. Eine Best. der Lösungswärme des Oxyds in verd. HCl liefs sich nicht ausführen. 100 g absol. A. lösen 60,1 g, 100 g Pyridin 6,5 g  $YCl_3$ ; beim Verdunsten der alkoh. Lsg. über  $H_2SO_4$  hinterbleibt eine kristallinische Verb.  $YCl_3 \cdot C_5H_5OH$ , beim Verdunsten der Pyridinlsg. eine in Nadeln kristallisierende Verb.  $YCl_3 \cdot 3C_5H_5N$ . Die Pyridinlsg. trübt sich beim Erhitzen u. wird beim Erkalten wieder klar. In Chinolin ist das  $YCl_3$  wl.; die Lsg. trübt sich ebenfalls beim Erhitzen, um beim Erkalten wieder klar zu werden. Die Best. des Mol.-Gew. durch Siedepunkterhöhung in absol. alkoh. Lsg. ergab im Mittel den Wert 172 (ber. 195). Wird ein Gemisch von  $YCl_3$  mit konz.  $H_2SO_4$  etwas rasch verdampft, so beobachtet man in gewissen Fällen eine Sublimation des wasserfreien Sulfats in prächtigen Kristallen; beim langsamen Verdampfen tritt diese Sublimation im Tiegel selbst auf. Die gleiche Erscheinung zeigt das Ytterbium in noch auffälligerem Maße. (Ann. Chim. Phys. [8] 8. 433 bis 439. August.) DÜSTERBEHN.

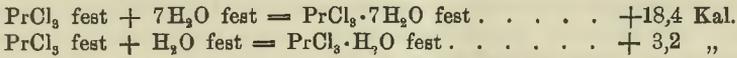
**Camille Matignon, Darstellung der wasserfreien Chloride der seltenen Metalle.** (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1902. I. 704; II. 184; 1904. I. 1056. 1191; 1905. I. 1694.) Nachzutragen ist folgendes. Eine weitere Bildungsweise der wasserfreien Chloride besteht in der Einw. von HCl-Gas auf die Oxyde. Das schwarze *Praseodymperoxyd* geht beim Erhitzen in einem trockenen HCl-Strom auf  $400^\circ$  unter Glüherscheinungen in eine hellgrüne M. über, die bei weiterem Erhitzen schm. u. ein oxychloridhaltiges Praseodymchlorid liefert. Erfolgt die Einw. des HCl-Gases auf das Praseodymperoxyd konstant bei  $250^\circ$ , so bildet sich kein Derivat des dreiwertigen Praseodyms, sondern anscheinend ein Chlorhydrat des Peroxyds ohne Grünfärbung. *Samariumoxyd* liefert beim Erhitzen im HCl-Strom auf möglichst hohe Temperatur ein halbflüssiges Gemisch aus  $\frac{1}{3}$  Chlorid und  $\frac{2}{3}$  Oxychlorid. *Neodymoxyd* wird dagegen unter den gleichen Bedingungen nahezu vollständig in Chlorid überführt. (Ann. Chim. Phys. [8] 8. 364—86. Juli.)

DÜSTERBEHN.

**Camille Matignon, Das Praseodymchlorid.** (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1902. I. 704; 1905. II. 101.) Nachzutragen ist folgendes. Zur Darst. des *Praseodymoxys*,  $Pr_2O_3$ , fällt man das Pr als Oxalat aus salpetersaurer

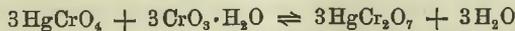
(nicht aus salzsaurer) Lsg. aus, glüht das Oxalat u. erhitzt das schwarze Prod. im H-Strom. Das  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  ist in der Hitze hellgelb, in der Kälte nur blafs grüngelb gefärbt. —  $\text{D}^{19}_{18}$ . der bei  $14^\circ$  gesättigten wss. Praseodymchloridlsg. 1,687. Durch Einleiten von  $\text{HCl}$  in die wss. Lsg. wird das Chlorid teilweise gefällt. 100 g der Lsg. enthalten bei  $13^\circ$  41,05 g wasserfreies Chlorid u. 7,25 g  $\text{HCl}$ -Gas;  $\text{D}^{19}$ . dieser Lsg. 1,574. Auf Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zur Lsg. des Praseodymchlorids fällt ein Doppelsalz nicht aus. Die konz. Lsg. des Praseodymchlorids löst in der Hitze beträchtliche Mengen von Praseodymoxalat u. scheidet beim Erkalten Kristalle von Oxalochlorid wieder ab; wird das Praseodymoxalat durch ein Oxalat eines anderen seltenen Metalles ersetzt, so erhält man gemischte Oxalochloride. Ferro-, Nickel-, Kobaltoxalat etc. und die Formiate der seltenen Erden sind in der konz. h. Praseodymchloridlsg. ebenfalls l.

Die großen Kristalle des wasserhaltigen Praseodymchlorids sind an der Luft zerfielslich, verwittern aber auch andererseits an trockener Luft, wobei sich das Salz  $+7\text{H}_2\text{O}$  zunächst in ein Hydrat mit  $6\text{H}_2\text{O}$  verwandelt, in der Folge aber weiter W. verliert. — Die Lösungswärme des Monohydrats in W. beträgt bei  $18^\circ$   $+28,9$  Kal. — Das wasserfreie Praseodymchlorid ist unl. in  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ , KW-stoffen,  $\text{Chlf.}$  und den meisten organischen Basen, in Spuren l. in Tolidin u. Anilin, etwas mehr in Phenylhydrazin. Beim Verdampfen der alkoh. Lsg. hinterbleibt eine kristallinische Verb. des Chlorids mit A. 100 g Pyridin lösen 2,14 g wasserfreies Chlorid; beim Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinterbleibt eine nicht kristallinische Verb. von der Zus.  $\text{PrCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (?). Die Pyridinlsg. scheidet beim Kochen einen gelatinösen Nd. ab, der beim Erkalten wieder in Lsg. geht. — Die Bildungswärmen der beiden Hydrate ergeben sich zu:

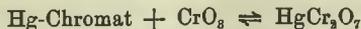


Das  $\text{PrCl}_3$  wird durch H nicht reduziert, durch O und W. aber in Oxychlorid verwandelt, u. zwar um so leichter, je höher die Temperatur ist, durch trockenen HJ, bezw. HBr in *Praseodymjodid*,  $\text{PrJ}_3$ , bezw. *Praseodymbromid*,  $\text{PrBr}_3$ , überführt. (Ann. Chim. Phys. [8] 8. 386—401. Juli.) DÜSTERBEHN.

Alvin J. Cox, *Die Chromate von Quecksilber, Wismut und Blei*. Vf. hat früher in Gemeinschaft mit ABEGG gezeigt, dafs eine große Anzahl von Salzen beschrieben worden ist, die in Wirklichkeit nicht existieren (Z. f. anorg. Ch. 40. 146; C. 1904. II. 407). In vorliegender Mitteilung wird über Chromate von Pb, Hg und Bi und über die Grenzen ihrer Existenzfähigkeit, insbesondere bei  $25^\circ$ , berichtet. Die Unters. stützt sich auf die Phasenregel. Den früher schon untersuchten Gleichgewichten aus den Komponenten  $\text{HgO}$ ,  $\text{CrO}_3$  und Lsg. ist die Rk.:



hinzuzufügen. Der Vers. hat gezeigt, dafs die Tendenz zur Hydrolyse und zur B. des  $\text{HgCr}_2\text{O}_7$  der Sättigungskonzentration der Chromsäure sehr nahe liegen. Aus den durch Schüttelverss. erhaltenen Zahlen ersieht man, dafs die Rk.:

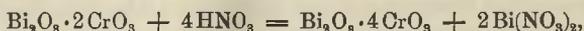


im Gleichgewicht ist, wenn die Lsg. 10,46 Mol.  $\text{CrO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HgO})\text{CrO}_3$  im l enthält. Es liefs sich also das  $\text{HgCr}_2\text{O}_7$  leicht aus einer Mischung von  $\text{HgCrO}_4$  und fester  $\text{CrO}_3$  durch Auswaschen mit einer Lsg. von 10,46 Mol.  $\text{CrO}_3$  im l als tiefkarmoisinrotes Salz herstellen. Die Konzentrationen der  $\text{CrO}_3$ -Lsgg., die zwischen den Konzentrationen liegen, welche den Dissociationsdrucken der  $\text{CrO}_3$  aus Bichromat und neutralem Chromat entsprechen, wurden in gleicher Weise ermittelt. Der Disso-

ciationsdruck für das neutrale Chromat beträgt 0,456 g-Mol.  $\text{CrO}_3$  für 1 l. Das unterhalb dieser Konzentration abgeschiedene basische Chromat der Zus.  $3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$  ist ein dunkelrotes Pulver; vgl. die Kurvenzeichnungen des Originals hierzu und zu den folgenden Salzen.

Bleidichromat wurde hergestellt durch Mischen von 1 g-Mol.  $\text{PbO}$  mit  $2\frac{1}{2}$  g-Mol.  $\text{CrO}_3$  und so viel gesättigter Lsg. des letzteren, daß sich die M. noch verreiben liefs. Das Bichromat ist in einer 7-fach molekularen Lsg. von  $\text{CrO}_3$  beständig und bildet ein glänzend rotes Kristallpulver. Die Fortsetzung der Vers. unter Zusatz von W. lehrte endgültig, daß zwischen Bi- und Monochromat keine andere Verb. existiert.  $\text{PbCrO}_4$  u.  $\text{PbO}$  vermehren in Ggw. von W. ihr Volumen beträchtlich, wahrscheinlich unter B. des basischen Salzes  $2\text{PbO} \cdot \text{CrO}_3$ , das gewöhnlich als Chromrot bezeichnet wird.  $3\text{PbO} \cdot \text{CrO}_3$  kommt als Melano- u. Phönikochroit vor und ist auch von HERMANN beschrieben worden.

Wismutchromat. Das an  $\text{CrO}_3$  reichste Bi-Salz,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$  ist in einer 7,794—7,80 g-Mol.  $\text{CrO}_3$  haltenden Lsg. beständig. Das Salz ist orange-scharlach, in trockenem Zustand an der Luft stabil. Es entsteht auch nach der Gleichung:



u. wenn die Chromsäure der oben angegebenen Konzentration durch  $\text{HNO}_3$  ersetzt ist. Ersetzt man die Chromsäure allmählich durch W., so kommt man über das Gleichgewicht mit zwei festen Phasen,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$  zur reinen, festen Phase,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$ , einen orange-gelben, von LOEWE schon beschriebenen Salze, das noch bei Konzentrationen von weniger als 0,0002 g-Mol.  $\text{CrO}_3$  im l beständig ist. Andere beschriebene Salze scheinen Gemische zu sein.

Die Phasenregel in Anwendung auf die mitgeteilte Unters. kann so ausgedrückt werden. Die Änderung der S-Konzentration durch Verdünnung bei konstanter Temperatur ist dafür maßgebend, daß nur eine feste Phase in Form eines chemischen Individuums vorhanden ist. (Z. f. anorg. Ch. 50. 226—43. 31/8. [10/6.] Leland. Stanford. Junior Univ. Calif.) MEUSSEK.

F. Giolitti, *Über die Natur der Pseudolösungen von Eisenhydroxyd. I.* Vf. hat früher (Gaz. chim. ital. 35. II. 191; C. 1905. II. 1314) Lsgg. untersucht, die aus Eisenacetat und basischem Chlorid durch Hydrolyse gewonnen waren. Aus Eisenlsgg. durch großen  $\text{NH}_3$ -Überschuß gefälltes Hydroxyd geht beim Auswaschen immer teilweise kolloidal in Lsg. Beim wochenlangen Stehen scheiden sich aus dem gelatinösen Nd. dunklere Kerne aus, die beim Behandeln mit Essigsäure ungel. zurückbleiben. Ihr Durchmesser beträgt ca.  $7 \mu$ . Dem mikroskopischen Verhalten entspricht das makroskopische. Eine Lsg. von altem Hydroxyd in Essigsäure gibt beim Stehen oder Zentrifugieren einen Teil des Gelösten ab. Der Nd. besteht aus jenen Kernchen. Die Lsg. ist mit der aus Eisenacetat dargestellten identisch. Kleine Mengen von binären Elektrolyten fällen nicht, gröfsere geben wieder l. Ndd., mehrwertige Elektrolyte geben unl. Ndd.

Die verschiedenen Hypothesen über die Konstitution der Eisenhydrate werden rekapituliert. Die Existenz basischer Salze ist sehr unwahrscheinlich. Die Säure trennt nur die vorgebildeten Kerne von dem nicht „modifizierten“ Rest. Läßt man vollkommen ausgewaschenes Hydroxyd 24—36 Stunden lang mit W. kochen, so erhält man ebenfalls einen gelatinösen Nd. und eine Pseudolsg., die mit  $\text{HNO}_3$  einen in W. wieder l. Nd. gibt, mit Schwefelsäure einen nicht l. Die hohe Temperatur beschleunigt die Kernbildung.

Eine scharfe Stabilitätsgrenze des l. Nd. beim Behandeln mit  $\text{HNO}_3$  von verschiedener Konzentration ist nur bei Eisenhydroxyd bemerkbar, das nach langem Stehen in Essigsäure gelöst ist. Kocht man Ferriacetat oder Ferrihydroxyd lange

mit W., so komplizieren sich die Verhältnisse. Die Stabilitätsgrenze hängt von der Dauer des Kochens ab. Die Pseudolsg. des gekochten Eisenhydroxyds wird durch  $\text{HNO}_3$  von bestimmter Konzentration nicht vollständig gefällt: über dem Nd. bilden sich Schichten mit verschiedenen Stabilitätsgrenzen. Zwischen der Größe der Teilchen und ihrer Stabilitätsgrenze muß ein Zusammenhang bestehen.

Behandelt man eine Lsg. von Natriumwolframat mit überschüssiger  $\text{HCl}$  und wäscht alle Elektrolyte fort, so erhält man ebenfalls eine Pseudolsg. mit Schichtenbildung, wo immer die obere Schicht haltbarer ist als die untere. Auch hier muß die Größe der Teilchen die Sedimentierungsgeschwindigkeit bedingen. Die Stabilitätsgrenze jeder Schicht, z. B. gegen  $\text{HNO}_3$ , läßt sich leicht messen.

Die Eisenhydroxydlsg., die nach verschiedenen Rezepten dargestellt werden, haben ganz verschiedene Farben. Die Absorptionsspektren von drei Lsgg. werden gezeichnet: A) Lsg. nach PÉAN DE ST. GILLES (langes Kochen einer Ferriacetatlsg.). B) Lsg. durch langes Kochen von ganz ausgewaschenem Eisenhydroxyd mit W. hergestellt. C) Lsg. durch 5 Monate lange Dialyse von  $\text{FeCl}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3$  dargestellt. A) und B) sind ähnlich, bei C) beginnt die Absorption erst bei  $495 \mu\mu$ . C) reagiert mit Schwefelwasserstoff und mit Blutlaugensalz sofort, A) und B) garnicht oder nur sehr langsam. (Gaz. chim. ital. 36. II. 157—67. 5/9. [1/2.] Rom. Chem. Inst. d. Univ.)  
W. A. ROTH-Greifswald.

**Rudolf Ruer**, *Über die verschiedenen Modifikationen des Bleioxyds*. Vf. hatte beobachtet, daß reines  $\text{PbO}$  vom F.  $835^\circ$  seine ursprünglich bräunlichgelbe Farbe nach dem Erhitzen auf ca.  $600^\circ$  und folgendem Erkalten in Gelb verwandelt hatte. Erhitzen auf  $520^\circ$  hatte die Farbe des abgekühlten Präparats nicht verändert, Erhitzen auf  $620^\circ$  (korr.) bewirkte die Änderung der Farbe. Mehrere Proben bewiesen, daß der Gehalt an Mennige vor dem Erhitzen  $< \frac{1}{2}\%$  gewesen war. Wird ein hellgelbes Präparat unter Druck gerieben, so geht seine Farbe in ein dem ursprünglichen sehr ähnliches Gelbbraun über, kann aber durch erneutes Erhitzen wieder hellgelb gemacht werden. Es erscheint völlig ausgeschlossen, daß das hellgelbe Präparat durch Oxydation die dunklere Färbung annimmt. Der Farbumschlag ist vielmehr auf eine zwischen  $520$ — $620$  stattfindende irreversible Umwandlung in die bei höherer Temperatur stabile hellgelbe Form zurückzuführen. Nach Verss. ist es unwahrscheinlich, daß hydrostatischer, von allen Seiten gleichmäßig wirkender Druck die Rückverwandlung bewirkt. Die Wrkg. des mit starren Körpern ausgeübten Druckes ist wahrscheinlich auf Zerrungen und Dehnungen der kleinen Kristalle zurückzuführen, indem dadurch eine Beschleunigung der Umwandlungsgeschwindigkeit herbeigeführt wird. Die  $D^{20}_4$  des gelben Oxyds (erhitzt auf  $650^\circ$ ) fand Vf. = 9,52, die des durch Reiben braungelb gewordenen Oxyds = 9,37. Dieses erlitt aber beim Erhitzen auf  $650^\circ$  einen Gewichtsverlust von  $0,45\%$ . Hält man es längere Zeit bei  $470^\circ$ , so bildet es reichliche Mengen Mennige, während das hellgelbe Präparat nur in sehr geringem Anteil zu dieser Oxydationsstufe überführt wird. Käufliche Bleiglätte wird bei langsamem Erkalten hellrot und bildet reichlich Mennige.

Über das Verhalten von Bleioxyd gegen  $\text{NaOH}$  stellte Vf. fest, daß bei seiner B. aus Bleihydrat und  $\text{NaOH}$  nicht die Temperatur, sondern die Konzentration der Lauge das wesentliche Moment bildet. Der Verfasser stellte gelbes und rotes Bleioxyd nach GEUTHERS Vorschrift her (LIEBIGS Ann. 219. 56). Er erhielt ein gelbes Präparat mit  $D^{20}_4$  9,55 und ein rotes kristallinisches Pulver von  $D^{20}_4$  9,23 (GEUTHER 8,74 bei  $14^\circ$ ), das sich schwieriger in die gelbe Form verwandeln liefs als das durch Reiben erzeugte. Durch Messung der Leitfähigkeiten dieser und anderer erwähnten Präparate ermittelte er die Löslichkeit in W. und fand die beiden letzten Prodd.  $1,03 \cdot 10^{-4}$  und  $0,56 \cdot 10^{-4}$  im  $l$   $22^\circ$ . Das gelbe ist

sonach bei gewöhnlicher Temperatur instabil. Das gelbbraune, käufliche, reine u. das durch Reiben aus dem hellgelben entstandene Bleioxyd stimmt hinsichtlich der Löslichkeit mit dem hellgelb gefärbten Oxyd überein. (Z. f. anorg. Ch. 50. 265 bis 275. 31/8. [19/7.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.) MEUSSER.

**George Mc Phall Smith**, *Über die Konstitution der Amalgame*. Vf. zeigt an der Hand der vorliegenden Literatur, daß die bisher ausgeführten Molekulargewichtsbest. keineswegs eindeutig zu dem Schlufs führen, daß die Metalle sich stets im Hg in unverbundenem Zustande auflösen. Vielmehr scheinen die Metalle der Alkali- und Erdalkaligruppe Verbb. vom Typus  $M_nHg_m$  zu bilden. Die Amalgame sind Lsgg. dieser Verbb. in Hg, in welchen n stets den Wert 1 zu besitzen scheint. Die Metalle Zn, Cd, Bi, Pb und Sn bilden dagegen nach den Messungen von RAMSAY keine Verbb. mit dem Hg und lösen sich in ihm einatomig auf. (Amer. Chem. J. 36. 124—35. Aug. [23/4.] Univ. of Illinois.) SACKUR.

**A. Gutbier und R. Bünz**, *Über die Peroxyde des Wismuts*. IV. Mitteilung. (Vgl. S. 306.) HAUSER u. VANINO berichteten kurz nach der ersten Abhandlung der Vff. über den gleichen Gegenstand, daß es ihnen gelungen sei, durch alkal.  $K_3Fe(CN)_6$ -Lsg. und frisch bereitetes  $Bi_2O_3$  Oxydationsprodd. zu erhalten, die nach dem Auswaschen mit W. keine alkal. Rk. mehr zeigten, u. Mk. einheitlich aussahen und bei zunehmender Laugenkonzentration einen geringeren Bruchteil an höher oxydiertem Bi besaßen. Durch Kochen mit  $HNO_3$  konnten sie Peroxyd in wasserhaltiger u. wasserfreier Form isolieren (Z. f. anorg. Ch. 39. 381; C. 1904. II. 410). Da diese Ergebnisse denen der Vff. ganz und gar entgegengesetzt sind, so hielten diese eine kontrollierende Unters. für nötig. Sie hielten sich dabei im wesentlichen an die Methoden HAUSERS u. VANINOS, trockneten aber die Präparate in der früher beobachteten Weise, da höhere Temperaturen ( $100^\circ$ ) eine Abnahme von O zur Folge hatten. Das allgemeine Ergebnis bestand darin, daß auch bei der Oxydation von  $Bi_2O_3$  mit alkal.  $K_3Fe(CN)_6$ -Lsgg. auf keinen Fall nur „Tetroxyd“ erhalten wird; im übrigen wurde nichts gefunden, was den früheren Ergebnissen der Vff. widersprach. (Z. f. anorg. Ch. 50. 210—16. 30/7. [1/7.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

**M. Gin**, *Über die Behandlung der Uran-Vanadiummetalle und ein Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Vanadium und dessen Legierungen*. Die Aufschließung des Carnotits mittels  $KHSO_4$  wird genau beschrieben. Nach dem Lösen in W., Konzentrieren und Erkalten kristallisieren Urani- und Vanadi-Kaliumdoppelsulfat aus, worauf das Vanadinsalz durch Zn reduziert wird. Durch Neutralisation mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat wird das Vanadin niedergeschlagen, während das Uran durch Kochen des Filtrats gewonnen wird. Der Vanadinniederschlag wird von Fe, Al und  $CuSO_4$  getrennt und als Metavanadat gewonnen.

Eine andere Methode ist die Einw. von  $FeCl_3$ -Dampf auf  $V_2O_5$  bei Rotglut. Das leicht flüchtige  $VOCl_3$  wird in W. aufgefangen. Wenn die gelbgrünen Dämpfe sich entwickeln, hält man die Temperatur konstant, bis die Dämpfe rot werden. Die Trennung des V und Fe ist mit Soda leicht zu bewerkstelligen. Uran bleibt als Rückstand bei der Verdampfung und ist leicht abzuschneiden.

Zur Elektrolyse wird Vanadinsäure mit Kohle calciniert (cf. DRP. 153619; C. 1904. II. 802). Das entstehende  $V_2O_5$  leitet gut. Es wird mit Retortenkohle gemischt, der Teig gemahlen, gestampft, zu Elektroden geprefst und unter Luftabschlufs gebacken. Die Elektroden, die gut leiten, vertragen 0,7 von der Stromdichte, die man gleichen Kohleelektroden zumuten kann. Sie werden als Anoden benutzt, während ein Stahlblock als Kathode dient. Bei der Elektrolyse beträgt die mittlere Stromdichte 2 Amp. pro qcm des geraden Anodenquerschnitts und

6 Amp. pro qcm der Kathode, die Betriebsspannung 11—12 Volt. Ferrofluorid wird anfangs zugesetzt und später etwas nachgegeben, um die Verluste auszugleichen, die durch B. von  $\text{CF}_4$  entstehen. Führt man kein Fe ein, so erhält man fast reines V, sonst Ferrovandium. Der Vf. vermeidet präzise Angaben. (Elektrochem. Ztschr. 13. 119—22. Sept.)  
W. A. ROTH-Greifswald.

Werner von Bolton, *Das Tantal und die Tantallampe.* (Z. f. angew. Ch. 19. 1537—40. 7/9. [18/4.\*] — C. 1905. I. 586; II. 610. 883 und 1576.) BLOCH.

Fr. Doerinckel, *Über die Verbindungen des Mangans mit Silicium.* Zur Aufklärung der Verbindungsverhältnisse dieser beiden Elemente ist schon eine ganze Zahl von Forschern tätig gewesen. Vf. suchte durch Ausarbeitung des Zustandsdiagrammes und unter Berücksichtigung der Erscheinungen an Schlißflächen eine Lsg. dieses Problems herbeizuführen. Den Schmelzvers. stellten sich mannigfache Schwierigkeiten in den Weg. Mn u. Si greifen z. B. das Porzellan stark an, das Thermolement mußte daher mit Pt-Folie und MgO geschützt werden, wodurch der Wärmeaustausch verzögert wurde. Die Schmelzen von 0—45% Si-Gehalt wurden mit 20 g, von 50—100% Si mit konstantem Volumen von 5 ccm im  $\text{N}_2$ -Strom hergestellt. Die Temperatur der Knick- und Haltepunkte und die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation wurden aus den Abkühlungskurven berechnet (vergl. GUERTLER u. TAMMANN, Z. f. anorg. Ch. 45. 207; C. 1905. I. 215). F. des Mn wurde in Übereinstimmung mit HERAEUS, LEVIN u. TAMMANN zu 1244° bestimmt. Zusatz von Si erniedrigt den F. und bewirkt Abscheidung von Si-haltigen Mischkristallen. Der gesättigte Kristall dieser Reihe enthält 10% Si. Bei 1075° ist ein eutektischer Punkt (B), dann steigt die Kurve zu einem Maximum (C), entsprechend 21,3% Si bei ca. 1316°, und fällt dann zum eutektischen Punkt (D) bei 1239° mit 30% Si. Die dem Maximum entsprechende Verb. ist  $\text{Mn}_2\text{Si}$ . Zwischen 30—50% Si findet sich ein zweites Maximum auf der Kurve *DEF*, annähernd bei 33,75%, entsprechend der Verb.  $\text{MnSi}$  (34,05% Si). Bei 1136° liegt ein eutektischer Punkt. Mit abnehmender Menge der Kristalle von  $\text{MnSi}$  wächst die M. eines Strukturelements, das sich durch parallele Riffelung auszeichnet und mit 45% fast die ganze Schlißfläche einnimmt. Der Regulus mit 50% Si enthält eine erhebliche Menge von primär ausgeschiedenem Si neben der durch Parallelstreifung ausgezeichneten Kristallart. Es ist wahrscheinlich, daß die Schmelze zwischen 45—50% Si ein verdecktes Maximum aufweist. Auf der Kurve *FG* zwischen 50—100% scheidet sich primär Si aus, während bei 1136° (50% Si) das gestreifte Strukturelement (unbestimmter Zus.) kristallisiert. (Z. f. anorg. Ch. 50. 117—26. 30/7. [7/6.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.)  
MEUSSER.

Robert S. Williams, *Über Antimon-Thallium-Legierungen.* Zur Ausführung der thermischen Analyse wurden Mischungen von gleichem Volumen, die ungefähr 25 g wogen, in Röhren aus Jenenser Glas geschmolzen und die Abkühlungskurven nach TAMMANN mit Hilfe eines Pt-Pt-Rd-Elements aufgenommen. Aus Sb-Tl-Schmelzen mit 100—30% Sb kristallisiert unterhalb der Schmelzkurve reines Sb. Aus Schmelzen von 22—0 At.-% Sb kristallisiert beim Überschreiten der Schmelzkurve  $\beta$ -Tl. Aus Schmelzen von 29,8—22 At.-% Sb kristallisiert ein Mischkristall mit 22 At.-% Sb aus. Die Konglomerate von 100—22 At.-% Sb bestehen unterhalb der eutektischen Kristallisation bei 195° aus Sb und dem gesättigten Mischkristall  $\alpha$ -Tl mit ca. 22 At.-% Sb. Die Mischkristalle der Schmelzen von 22—0 entsprechen in der Zus. den Schmelzen. Bei 187°, 8° unterhalb der eutektischen Temperatur, tritt bei allen Konglomeraten die B. der neuen Kristallart  $\text{SbTl}_3$  mit einer Unterkühlung von 2° ein.

Legierungen mit weniger als 50 At.-% Tl waren hart, spröde und konnten poliert werden. Mit steigendem Tl-Gehalt wurden die Legierungen immer weicher. Flüssiges Sb und Tl mischen sich in allen Verhältnissen. (Z. f. anorg. Ch. 50. 127—32. 30/7. [7/6.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.) MEUSSER.

**G. J. Petrenko**, *Über die Legierungen des Silbers mit Thallium, Wismut und Antimon.* (Vgl. Z. f. anorg. Ch. 48. 347; C. 1906. I. 1227.) 1. Die Schmelzkurve der Legierung von Ag-Tl besteht aus den Ästen *A* (961,5°), *B* (287°) und *BC* (303° F. des Tl). *B*, der eutektische Punkt, entspricht 2,5% Ag. Von 0—10% Tl bilden beide Metalle eine Reihe von Mischkristallen. Ggw. von Ag beeinflusst die Umwandlungstemperatur des Tl nicht, es scheidet sich daher aus den Ag-haltigen Schmelzen zunächst reines  $\beta$ -Tl aus, das sich bei 226° in  $\alpha$ -Tl umwandelt. Das gesättigte Endglied der Mischkristalle beträgt bei Tl 10%.

2. Bi-Ag-Legierungen haben eine aus zwei Ästen gebildete Schmelzkurve. Auf *AB* ist Ag, auf *BC* Bi im Gleichgewicht mit der Schmelze. In *B* (262°) kristallisiert das Eutektikum mit 2,5% Ag. *AB* ist bei ca. 40% konkav (*A* = F. des Ag 961,5°, *C* = F. des Bi 269°). Verb. zwischen beiden Metallen sind nach den thermischen u. mkr. Beobachtungen ausgeschlossen. Aus Schmelzen mit mehr als 95% Ag kristallisiert beim Erkalten eine feste Lsg. von Bi in Ag. Der Ag-Gehalt der gesättigten Mischkristalle beträgt mehr als 5%.

3. Die Sb-Ag-Legierungen sind leicht darzustellen, indem man Ag in fl. Sb löst, das im CO<sub>2</sub>-Strom auf 650—660° erhitzt wird. Die Beobachtungen des Vf. stimmen mit denen HEYCOCKS und NEVILLES gut überein (Philos. Transaction 189. A.). Die Schmelzkurve *ABCD* besteht aus drei Ästen. (*A* F. des Ag = 961,5°, *B* 27,07% Sb 559°, *C* Eutektikum 45% Sb 483°, *D* 630,6° F. des Sb.) Für die Existenz der Verb. Ag<sub>3</sub>Sb spricht der Knick, der durch den Schnitt zweier Äste zu Stande kommt, ferner, daß die Zeitdauer der Kristallisation bei 559—560°, der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichts in *B*, am größten ist. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 485° wird in *B* = 0. Die Legierung mit 27,07% besteht nur aus einer Kristallart. Bei 560° vollzieht sich die umkehrbare Rk.: Ag<sub>3</sub>Sb  $\rightleftharpoons$  gesättigte Mischkristalle *b* und Schmelze *B*. *b* hat einen Gehalt von 15—16% Sb, eine Zus., die nahe der Formel Ag<sub>3</sub>Sb (15,6%) entspricht und in der Natur als Diskrasit vorkommt. Die Legierung mit 20% Sb besteht aus zwei Elementen, deren Mengen sich annähernd wie 2 : 1 verhalten. Aus dem Vergleich der atomaren Gefrierpunktserniedrigungen des Ag durch kleine Zusätze von Bi, Sb, Tl mit den auf Grund der Atomschmelzwärme berechneten ergibt sich, daß die Metalle sich in kristallisiertem Ag lösen. (Z. f. anorg. Ch. 50. 133—44. 30/7. [7/6.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.) MEUSSER.

**Rudolf Vogel**, *Über die Legierungen des Goldes mit Wismut und Antimon.* I. Au-Bi-Legierungen. Die Versuchsbedingungen wurden ebenso gestaltet wie bei den Au-Pb-Legierungen (Z. f. anorg. Ch. 45. 11; C. 1905. I. 1633; vgl. ferner Z. f. anorg. Ch. 48. 333; C. 1906. I. 1149). Die Schmelzkurve setzt sich aus 2 nahezu geradlinig verlaufenden Kurvenästen *AB* und *BC* zusammen, die sich bei 240° und einer Konzentration von 82% Bi im eutektischen Punkt *B* schneiden. Eine Verb. dürfte hiernach nicht existieren. Legierungen mit 0—4% Bi kristallisieren vollkommen zwischen 1064 u. 240° u. sind daher als feste Lsgg. von Bi in Au anzusehen. Bei der Abkühlung der Schmelzen von 0—82% Bi innerhalb 1064 bis 240° scheiden sich Mischkristalle von 0—4% Bi ab, während zwischen 82—100° reines Bi auskristallisiert. Die Schmelze von der Zus. *B* (82% Bi) zerfällt bei 240° in ein Gemenge ausgesättigtem Mischkristall u. reinem Bi. Aus den mkr., die thermischen im allgemeinen stützenden Verss. ergab sich insbesondere, daß die

Diffusion von Bi in Au bei hohen Temperaturen sehr gering ist, unterhalb 400° aber rasch zunimmt. Die Legierungen der beiden Metalle weichen in ihrem Verhalten von denen ihrer Komponenten nicht wesentlich ab.

II. Au-Sb-Legierungen. Au wird von geschmolzenem Sb leicht aufgenommen. Die bei der Kristallisation von Sb auftretenden Unterkühlungen machten sich bis zu einem Au-Gehalt von ca. 20% bemerkbar. Der F. des Au ist 1064°, im Diagramm als *A* eingetragen. Der davon ausgehende Ast endet in *B* bei 360° und 24% Sb, einem eutektischen Punkte. Die Kurvenäste *BC* und *CD* schneiden sich bei 460° (55% Sb). Der F. des Au wird durch Zusatz von 24% Sb auf 360° erniedrigt. Unterhalb *AB* kristallisiert reines Au, unterhalb *CD* reines Sb, letzteres aus Lsgg. von 55—100% Sb. Konzentrationen des Punktes *C* scheiden die Verb. AuSb<sub>2</sub> bei 460° aus. Diese scheidet sich aus den Au-reicheren Schmelzen von 55 bis 24% Sb primär ab, während die zurückbleibende Lsg. bei 360° zu einem Eutektikum aus dieser Verb. u. Au von der Zus. *B* kristallisiert. Die mkr. Unters. der Schlißflächen bestätigte die Resultate der thermischen Analyse. Zwischen 55 bis 100% Sb diente eine Mischung von konz. HCl und HNO<sub>3</sub>, bei höherem Au-Gehalt NaOH-Lauge als brauchbares Ätzmittel. Die Verb. AuSb<sub>2</sub> ist spröde und hart. (Z. f. anorg. Ch. 50. 145—57. 30/7. [13/6.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.)

MEUSSER.

C. H. Mathewson, *Natriumblei-, Natriumkadmium-, Natriumwismut- u. Natriumantimon-Legierungen*. Über Unterss. auf diesem Gebiet ist insbesondere von KURNAKOW berichtet worden; vgl. z. B. Z. f. anorg. Ch. 30. 109; C. 1902. I. 850. Da diese Unterss. jedoch nicht eingehend genug sind, hat Vf. sie von neuem nach den von TAMMANN angegebenen Regeln der thermischen Analyse in Angriff genommen; vgl. auch Z. f. anorg. Ch. 46. 94; C. 1905. II. 748. 1. Über Na-Pb-Legierungen hat Vf. 35 Abkühlungskurven aufgenommen und die dabei ermittelten Zahlen in einem Diagramm verwertet. Es ergab sich die Existenz von 4 Verb., über deren Zustandsverhältnisse die folgenden Tabellen Auskunft geben.

I. Verbindungen:

Bezeichnung im Diagramm	Formeln	Na-Gehalt:		Schmelzpunkte in °
		Gewichts-%	Atom-%	
A	Na			97,5
B	Na <sub>4</sub> Pb	30,0	79,4	386
D	Na <sub>2</sub> Pb	18,5	67,1	405
F	NaPb	9,8	49,4	367
L	Na <sub>2</sub> Pb <sub>5</sub>	4	27,4	319
J	Pb			326,9

II. Eutektische Konglomerate:

Bezeichnung im Diagramm	Bestandteile	Schmelzpunkte in °	Na-Gehalt:	
			Gewichts-%	Atom-%
C	Na <sub>4</sub> Pb + Na <sub>2</sub> Pb	373	25,8	75,8
E	Na <sub>2</sub> Pb + NaPb	329	13,6	58,5
G	NaPb + Na <sub>2</sub> Pb <sub>5</sub>	301	6,2	37,3
H	Na <sub>2</sub> Pb <sub>5</sub> + Pb	307	2,7	21,1

Na<sub>2</sub>Pb und Na<sub>4</sub>Pb bilden miteinander Mischkristalle. Die Konzentration der gesättigten Mischkristalle von Na<sub>2</sub>Pb in Na<sub>4</sub>Pb beträgt ca. 78,5 At.-% Na, die von Na<sub>2</sub>Pb beträgt 70,0. Die Oxydationsgeschwindigkeit der Na-Pb-Legierungen wächst mit steigendem Na schnell und übertrifft von 50 At.-% die des reinen Na. Der Regulus von 80 At.-% Na aus Kristallen Na<sub>4</sub>Pb kann mit den Fingern zerdrückt

werden, ist auf der Bruchfläche hellgrau u. feinkristallinisch. Von einem Regulus mit 86 At.-% kann man schon Späne schneiden.  $\text{Na}_2\text{Pb}$  ist von hellblauer Farbe, sehr spröde und überzieht sich an feuchter Luft mit einer braunschwarzen Oxydschicht.  $\text{NaPb}$  und  $\text{Na}_2\text{Pb}_2$  besaßen ungefähr die Härte des Kalkspats.

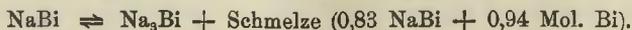
2. Na-Cd-Legierungen. Es wurden wie beim Pb Mengen von 20 g Gesamtgewicht in Röhren aus Jenenser Glas im  $\text{H}_2$ -Strom zusammengeschmolzen. Beim Zusammenschmelzen der Metalle, insbesondere mit 17,5—7,2 Gewichts-% Na wurde durch Entw. der Verbindungswärme eine plötzliche Temperaturerhöhung von 50—60° beobachtet. Folgende Tabelle gibt einen Einblick in das Zustandsdiagramm.

Bezeichnung im Diagramm	Verbindung	Schmelzpunkte in °	Na-Gehalt:	
			Gewichts-%	Atom-% korrigiert nach Analyse
A	Na	97,5		
D	$\text{NaCd}_2$	385	9,3	33,3
F	$\text{NaCd}_5$	360	3,8	16,2
H	Cd	322		

Bezeichnung im Diagramm	Eutektikum	Schmelzpunkte in °	Na-Gehalt:	
			Gewichts-%	Atom-% korrigiert
A	$\text{Na} + \text{NaCd}_2$	95	96,1	99,2
E	$\text{NaCd}_2 + \text{NaCd}_5$	346	5,2	21,0
G	$\text{NaCd}_5 + \text{Cd}$	285	1,2	5,6

Die Legierungen zwischen B—D kristallisieren erst vollständig, wenn die Temperatur auf 95° unter die Horizontale Aa gesunken ist. Es liegt hier ein Fall begrenzter Mischbarkeit der Schmelzen einer der Verb. ( $\text{NaCd}_2$ ) und der einen Komponente (Na) vor. Ein Beispiel für diesen Fall scheint noch nicht bekannt zu sein.  $\text{NaCd}_2$  und  $\text{NaCd}_5$  unterscheiden sich in ihrer Farbe nicht wesentlich.  $\text{NaCd}_2$  ist ein spröder Regulus von 33,3 At.-% Na. Die Reguli, deren Zus. der Verb.  $\text{NaCd}_5$  und dem Eutektikum E entspricht, waren zäher. Der Regulus mit 5° Na war spröde und von feinkörnigem Bruch. Alle Reguli aus  $\text{NaCd}_2$  und Eutektikum A konnten mit dem Messer geschnitten werden und bestanden aus zwei Stoffen sehr verschiedener Härte.  $\text{NaCd}_2$  und  $\text{NaCd}_5$  sind härter als Cd.

3. Na-Bi-Legierungen wurden durch Eintragen von Bi-Stücken in das geschmolzene Na in Mengen von 20 g hergestellt, die Legierung von 74,5 At.-% Na in einer Schmelzröhre aus weichem Eisen. Die Kurve der primären Kristallisation zeigt ein Maximum bei 775° (B), das der bekannten Verb.  $\text{Na}_3\text{Bi}$  entspricht und Knickpunkte bei den Temperaturen 445° (C) und 218° (D) zeigt. Letztere Temperatur gibt die maximale Erniedrigung des F. von Bi durch Zusatz von Na zu 55° an bei einer Konzentration von 21,8 At.-% Na. Das Gleichgewicht bei 445° zwischen  $\text{NaBi}$  und  $\text{NaBi}_3$  entspricht folgender Gleichung:



$\text{Na}_3\text{Bi}$  ist von feinkristallinischer Struktur und blauvioletter Farbe, spröde und überzieht sich an feuchter Luft mit einem braunschwarzen Pulver. Nur in größeren Stücken u. beim Erwärmen fängt die Verb. Feuer. Reguli mit 79,3 u. 89,3 At.-% Na zeigten abnehmende Mengen der blauen und zunehmende Mengen des weichen, weißen Eutektikums, A. Nach der rechten Seite von B (wachsende Menge Bi) nahm die Menge der blauen Verb. ab, die Menge eines hellgrauen Eutektikums zu.

NaBi ist weniger spröde als Na<sub>3</sub>Bi. Die Härte der Verb. gleicht nahe der des Bi und Kalkepates.

4. Na-Sb-Legierungen wurden so hergestellt, daß man Sb allmählich in Stücken zu dem geschmolzenen Na hinzufügt, wobei Verb. der beiden Metalle eintrat, und dann weiter zum Schmelzen erhitzte. Bei höheren Temperaturen wurde die Verb.-Rk. stürmisch unter Lichtentw. und Temperatursteigerung um 400°. Es wurden Abkühlungskurven von 16 Konzentrationen mit je 20 g Gesamtgewicht beider Metalle aufgenommen. Die Schmelzkurve besteht auch den Ästen ABC, CDE und EF. Die Maxima B und D liegen bei 856°, resp. 465°, bei 74,6, resp. 48,7 At.-% Na, entsprechend den Verb. Na<sub>3</sub>Sb u. NaSb. Der eutektische Punkt C liegt bei 55,5 At.-% Na und 435°, der eutektische Punkt E bei einer Konzentration von 39,4 Na u. 400°. Das Eutektikum A besteht aus fast reinem Na. NaSb ist dem Sb sehr ähnlich, Na<sub>3</sub>Sb ist härter als NaSb, deren Härte der des Gipses gleich kommt. Na<sub>3</sub>Sb oxydiert sich leichter als NaSb. Die Unters. der Bruchflächen der Reguli von 100—50 At.-% führte zur Bestätigung der thermischen Resultate.

Schlussbetrachtungen. Vf. untersucht die Verb.-Regelmäßigkeiten in Bezug auf die Stellung der Elemente im periodischen System. Mit steigendem At.-Gew. wächst die Mischbarkeit und die Zahl der kristallisierten Verb. des Na bei den Elementen der zweiten natürlichen Gruppe. Dieselbe Regel gilt für die Elemente der dritten Gruppe. Bei den Elementen der folgenden natürlichen Gruppen verliert diese Regel ihre Gültigkeit, dafür treten aber gewisse Typen in den Verb. hervor. (Z. f. anorg. Ch. 50. 171—98. 30/7. [28/6.] Göttingen. Inst. f. anorg. Ch.)

MEUSSER.

W. Treitschke, *Über Antimon-Kadmium-Legierungen*. Die Metalle wurden in Glasröhren unter einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre zusammengeschmolzen. Dabei blieben die Konzentrationsänderungen sehr klein. Im übrigen verfuhr Vf. wie GRUBE (Z. f. anorg. Ch. 44. 117; C. 1905. I. 1000). Es ergaben sich zwei verschiedene Diagramme, je nachdem die Abkühlung mit oder ohne Impfung verfolgt wurde. In diesem Falle entstanden die charakteristischen, langen Nadeln der Verb. SbCd, insbesondere bei den Schmelzen zwischen 30 und 8% Sb. Die Schmelzen von 30—70% Sb mußten geimpft werden, damit die Verb. SbCd (51,64 Gewichts-% Sb) sich ausschied. Das Maximum liegt bei ca. 456°. Die Löslichkeitskurve SbCd scheidet die des Sb im eutektischen Punkt B bei 60% Sb u. 455°. Diese Temperatur liegt ca. 50° höher als die entsprechende, wenn an Stelle von SbCd die nicht stabile Verb. Sb<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub> abgeschieden ist.

Sb<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub> kristallisiert primär aus den Schmelzen. Das Maximum liegt nach den Vers. bei ca. 45% Sb, aber es ist zu berücksichtigen, daß die Ausscheidung der Verb. immer mit einer Unterkühlung von 5—10° vor sich geht. Sb<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub> bildet mit Sb eine Reihe von Mischkristallen, die von 42—52% Sb reicht. Die Kristalle dieser Reihe sind bei niederen Temperaturen nicht beständig, es tritt in denselben spontan wahrscheinlich B. der Verb. SbCd ein, dies ergibt sich aus den plötzlich auftretenden Wärmeentw. bei der Abkühlung aller Legierungen von 100—42%. Am größten ist sie bei 52% Sb. Die Löslichkeitskurve der Verb. Sb<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub> schneidet die des Sb im eutektischen Punkt B' bei ca. 54% Sb u. ca. 405°. Impft man die Schmelzen von 100—30% Sb mit dem Pulver der langsam abgekühlten Schmelze, so erhält man durchweg die langen, charakteristischen Säulen von SbCd. (Z. f. anorg. Ch. 50. 217—25. 31/8. [3/7.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.)

MEUSSER.

H. Pécheux, *Bestimmung der Schmelzpunkte von Legierungen des Aluminiums mit Blei und Wismut mit Hilfe von Thermoelementen*. Zur Verwendung kamen zwei Thermolemente, das eine aus Platin-Platiniridium, das andere aus Nickel-

Kupfer. Für das erstere ist die Kurve Elektromotorische Kraft—Temperatur zwischen 0 und 1000° eine Parabel, für das zweite setzt sie sich aus 3 Parabeln zusammen, die bei 240 und 390° aneinander stoßen. Es wurden folgende FF. erhalten:

Legierung	Pt/Pt-Ir	Ni/Cu
8% Pb 92% Al . . . . .	643°	645°
6 „ „ 94 „ „ . . . . .	648°	652°
4 „ „ 96 „ „ . . . . .	637°	635°
25 „ Bi 75 „ „ . . . . .	720°	719°
15 „ „ 85 „ „ . . . . .	680°	674°
12 „ „ 88 „ „ . . . . .	663°	664°
6 „ „ 94 „ „ . . . . .	655°	650°
100 „ Al . . . . .	626°	630°

Das Thermoelement Ni/Cu kann wegen seines billigen Preises ausgedehnte Verwendung finden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 397—98. [3/9.\*]) SACKUR.

### Organische Chemie.

Louis Henry, *Beobachtungen über die Alkoholgruppe —C—OH*. Wie schon früher mitgeteilt (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 537; C. 1906. I. 997), lassen sich die Alkohole in 2 Gruppen sondern. Die einen, die tertiären Alkohole, ähneln den Metallbasen R—(OH)<sub>x</sub>, reagieren mit HCl u. CH<sub>3</sub>COCl wie KOH unter B. von Chloriden und Abscheidung von W., bezw. freier Essigsäure, die anderen, die primären u. sekundären Alkohole, ähneln dem Wasser HOH, vereinigen sich mit HCl wie dieses, werden aber nur sehr schwer esterifiziert, mit Acetylchlorid entstehen HCl u. Acetessigester. Na wirkt fast gar nicht auf die Alkohole der ersten Gruppe u. sehr lebhaft auf die der zweiten, ganz entsprechend der Trägheit von Na gegenüber dem mit grosser Energie aus HOH und Na gebildeten NaOH.

a) Bei der Behandlung eines Gemisches äquimolekularer Mengen primären Isobutyl- und tertiären Butylalkohols mit HCl wird ausschließlich der tertiäre Alkohol esterifiziert. b) Bei der Behandlung desselben Gemisches mit Essigsäure und Sättigung mit HCl entsteht das Acetat des primären, das Chlorid des tertiären Alkohols. c) Ebenso bei der Behandlung mit Acetylchlorid. d) In einem Gemisch von tertiärem *Butylalkohol* mit *Methylalkohol* wird unter der Wrkg. von HCl, HBr u. HJ ausschließlich der tertiäre Alkohol esterifiziert. e) In einem Gemisch von Acetaten *primärer* und *tertiärer Alkohole* mit C<sub>5</sub> veranlaßt HCl die Umformung nur des tertiären Acetats in das Chlorid. f) Mit HCl oder CH<sub>3</sub>COCl entsteht aus dem gemischten *Äther* (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·C·O·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> das *Chlorid* (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·CCl u. der *Isobutylalkohol*, bezw. sein Acetat. g) Das *Dimethylisopropylcarbinol β*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C(OH)·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Kp. 117°, liefert mit HCl und CH<sub>3</sub>·COCl seinen HCl-Ester, das Reduktionsprod. aus Pinakolin, der *Pinakolinalkohol α*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C·CH(OH)·CH<sub>2</sub>, Kp. 121°, esterifiziert sich nur schwer mit HCl und liefert mit CH<sub>3</sub>COCl ein bei 143° sd. Acetat.

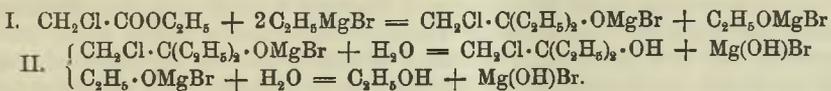
Die unterscheidende Wrkg., die wss. HCl u. CH<sub>3</sub>·COCl auf primäre u. sekundäre Alkohole einerseits u. tertiäre andererseits ausüben, ändert sich, wenn neben dem Hydroxyl im KW-stoff noch eine weitere fremde Gruppe anwesend ist. Die Nachbarschaft der Gruppe —CH<sub>2</sub>Cl schwächt den primären u. sekundären Alkoholcharakter sehr bemerkbar und *Äthylen-* u. *Propylenglykolchlorhydrine* reagieren fast nicht mehr mit HCl. Dasselbe gilt für tertiäre Alkohole dieser Art, von denen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C(OH)·CH<sub>2</sub>Cl (Kp. 129—130°) sich mit konz. HCl nur beim Erwärmen zu

$(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CH_2Cl$  (Kp. 107—109°) esterifiziert. Die Wrkg. des Cl verstärkt sich mit seiner Anhäufung;  $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CHCl_2$  (Kp. 151°) u.  $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CCl_3$  (Kp. 167°) sind mit wss. HCl nicht mehr direkt esterifizierbar. Dasselbe gilt aber auch für  $(CH_2Cl)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_3$  (Kp. 174°) und  $(CH_2Cl)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (Kp. 189—190°), so daß also zwei Gruppen  $-CH_2Cl$  einer Gruppe  $CHCl_2$  gleichwertig sind. Schiebt sich aber zwischen die alkoh. Gruppe und die Cl-haltige eine Gruppe  $-CH_2-$ , so ist die alte Esterifizierbarkeit mit wss. HCl wieder erlangt, wie  $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  (Kp. 166°) und  $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  (nicht destillierbar) beweisen. Dieselbe Wrkg. auf das Verhalten der tertiären Alkohole gegen HCl wie Cl übt auch die direkte Nachbarschaft der Gruppen  $-C \equiv N$ ,  $O=C-OH$  und  $O=C-O-C_nH_{2n+1}$  aus. Gegenüber Acetylchlorid verhalten sich solche tertiäre Alkohole wie primäre und sekundäre und liefern unter HCl-Entw. ein entsprechendes Acetat.

Von tertiären Alkoholen hat Vf. dargestellt: a)  $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2Cl$ ,  $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CHCl_2$  und  $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CCl_3$  durch Einw. von  $CH_3MgBr$  auf Mono-, Di- und Trichloressigsäureester. b)  $(CH_2Cl)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_3$  (Kp. 174°) durch Einw. von  $CH_3MgBr$  auf symm. Dichloraceton. c)  $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CHCl \cdot CH_3$ ,  $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  u.  $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  durch Einw. von  $CH_3MgBr$  auf die Äthylester der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Chlorpropion- und  $\gamma$ -Chlorbuttersäure.  $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  ist nicht destillierbar, sondern verwandelt sich beim Erhitzen in  $(CH_3)_2 \cdot C=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  (Kp. 135°).  $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CCl_3$  ist eine Fl., die an der feuchten Luft schon sehr bald W. anlagert und fest wird. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique 20. 152—56. Mai-Juni.)

LEIMBACH.

**B. Dalebroux u. H. Wuyts**, *Eine Methode der Synthese tertiärer halogenierter Alkohole mittels Organomagnesiumverbindungen*. Die B. tertiärer Alkohole aus den Estern der Fettsäuren und Äthylmagnesiumbromid vollzieht sich nach folgendem Schema:



Auf diese Weise wurden dargestellt: *Chlormethyläthylcarbinol*,  $CH_2Cl \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$ , zähe Fl., Kp.<sub>30</sub>. 70°, D<sup>15</sup>. 1,0267, recht beständig, das mit pulverisiertem KOH

im Paraffinbad destilliert,  $\alpha$ -*Diäthyläthylenoxyd*,  $CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2$ , liefert, eine sehr bewegliche Fl. von angenehmem, leicht an Minze erinnerndem Geruch, Kp. 107°, D<sup>15</sup>. 0,8403. —  $\beta$ -*Jodäthylcarbinol*,  $CH_2J \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$ , aus  $\beta$ -Jodpropionsäureester und Äthylmagnesiumbromid als etwas zähe, sehr unbeständige Fl. mit charakteristischem Geruch, die bei der Dest. mit festem KOH in das  $\alpha$ -*Diäthyl-*

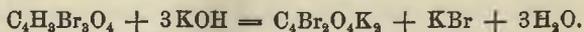
*propylenoxyd*,  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2$ , übergeht, eine farblose, bewegliche, angenehm nach Anis und Minze riechende Fl., Kp. 128—130°. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique 20. 156—58. Mai-Juni. Brüssel. Univ. libre. Lab. de chimie générale du doctorat.)

LEIMBACH.

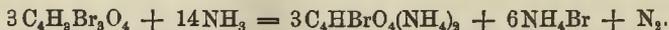
**W. Lossen**, *Beiträge zur Kenntnis halogenierter aliphatischer Säuren*. (Fortsetzung von LIEBIGS Ann. 342. 113 u. 157; C. 1905. II. 1578 u. 1781.) 6. *Monobrombernsteinsäure* (bearbeitet von **Erich Mendthal**). Vf. mißt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der die Zers. von *Monobrombernsteinsäure* gegen W. oder 1—3 Mol. NaOH (B. von Fumarsäure) verläuft. Es wurde stets nur Fumarsäure, niemals Maleinsäure erhalten. Die Zers. wird durch Zusatz von NaOH sehr be-

schleunigt, auch wenn die Lsg. nicht alkal. bleibt. Mit den Anschauungen von JOH. WISLICENUS stimmt der Verlauf der Rk. nach Ansicht der Vff. nicht vollständig überein.

7. *Tribrombernsteinsäure* (bearbeitet von **Walter Bergau**). Die Darst. der *Tribrombernsteinsäure* geschieht am sichersten folgendermaßen. Zu 27 g Brommaleinsäure in 15 ccm W. werden 9 ccm Brom zugegeben. Nach zweistündigem Schütteln wird mit 5 ccm W. verd. u. unter Kühlung mit HCl gesättigt, zur Entfernung des freien Broms Luft durchgeblasen und wieder mit HCl gesättigt. Das trockne Rohprod. wird in 16 ccm trockenem Ä. gel., mit 50 ccm Bzl. versetzt, mit trockner Luft abgedunstet und über Paraffin und KOH stehen gelassen. Die S. bildet mkr., quadratische Täfelchen vom F. 136°; sl. in W., A. und Ä.; zwl. in Bzl.; swl. in Lg. und CS<sub>2</sub>. — Anilinsalz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>3</sub>. Mkr. Kristalle aus der äth. Lsg. der Komponenten; wl. in k. W. u. A. Kann aus A. teilweise unzers. umkristallisiert werden. Die S. zerfällt bei kurzem Sieden mit W. unter B. von *Dibromakrylsäure*: C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> + HBr. Von letzterer S. lösen sich bei 90° 8,2 Tle. in 100 Tln. W. Mit 3 Mol. KOH zerfällt die Tribrombernsteinsäure sehr glatt unter B. von *Dibrommaleinsäure*:



Läfst man eine sehr konz. wss. Lsg. von Tribrombernsteinsäure in einer NH<sub>3</sub>-Atmosphäre abdunsten, oder behandelt man die S. in absol. A. mit trockenem NH<sub>3</sub>, so entsteht ebenfalls Dibrommaleinsäure, beim Behandeln einer wss. Lsg. mit wss. NH<sub>3</sub> dagegen *Bromfumarsäure*:



Beim Kochen mit Bzl. gibt die Tribrombernsteinsäure Dibrommaleinsäure. Das Verhalten der Tribrombernsteinsäure widerspricht also der Theorie von WISLICENUS (LIEBIGS Ann. 246. 77; C. 88. 996), nach der Dibromfumarsäure entstehen sollte.

8. *Monochloräpfelsäure* (bearbeitet von **Walther Schörk** und **Max Niehrenheim**). Zur Darst. der *Chloräpfelsäure* werden 4 l Chlorwasser, welche 24,6 g Chlor enthalten, mit einer aus 40,1 g Fumarsäure bereiteten und auf 500 ccm verd. Lsg. von neutralem Natriumsalz einige Stunden stehen gelassen. Die Lsg. wird mit NaOH neutralisiert, schwach essigsauer gemacht, mit BaCl<sub>2</sub> gefällt und das Ba-Salz mit HCl-gesättigtem Ä. zers. Aus Maleinsäure entstand stets die gleiche S., wie aus Fumarsäure. Die *Chloräpfelsäure*, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>ClO<sub>5</sub>, bildet monokline, wahrscheinlich hemiedrische Kristalle aus Ä. + Chlf. F. 143°; ll. in W., A., Ä.; unl. in PAe., Bzl. und Chlf. — C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>5</sub>Na. Aus alkoh. Lsg. der S. mit 1 Mol. NaOCH<sub>3</sub>; ll. in W. — C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>ClO<sub>5</sub>Ba, 3H<sub>2</sub>O. Pulvriger Nd. aus schwach essigsaurer, wss. Lsg. Wird bei 120° wasserfrei. — C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>ClO<sub>5</sub>Pb, 2H<sub>2</sub>O. Voluminöser Nd. aus wss. Lsg. — C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>ClO<sub>5</sub>Ag<sub>2</sub>. Käsiges Nd. aus wss., konz. Lsg. des NH<sub>4</sub>-Salzes. — *Dimethylester*, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>ClO<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Aus dem Ag-Salz u. CH<sub>3</sub>J in trockenem Ä. Fl.; unl. in W. Bei der trocknen Destillation oder beim Erhitzen mit konz. HCl liefert Chloräpfelsäure *Chlormaleinsäure*, bei der Reduktion mit Zink-Platin *Äpfelsäure*. Das Ca-Salz letzter S. hatte die Zus. C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Ca, 2 $\frac{1}{3}$ H<sub>2</sub>O. Bei der Zers. der Chloräpfelsäure durch Kochen mit W. entstand: HCl, CO<sub>2</sub>, Aldehyd und Weinsäure (ca. 92% Traubensäure und 8% Mesoweinsäure). Ähnlich verläuft die Zers. des sauren und des neutralen Kaliumsalzes durch W. Zers. man Chloräpfelsäure (3,37 g) bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Alkali (60 ccm n. KOH), so entsteht die weiter unten ausführlich behandelte *Fumarylglycolsäure*.

9. *Monobromäpfelsäure* (bearbeitet von **Hans Dueck** und **Max Leopold**). Zur Darst. der S. werden 29,73 g Fumarsäure mit NaOH neutralisiert, auf 500 ccm verdünnt und mit 41 g Brom in 3500 ccm W. drei Tage im Sonnenlicht stehen ge-

lassen. Die Isolierung geschieht wie bei der Chloräpfelsäure (s. vorst. Abschnitt) und ebenso wie dort entsteht aus Fumar- und Maleinsäure dieselbe S. Dieselbe bildet monokline, hygroskopische Kristalle vom F. 132°; ll. in W., A., Ä.; unl. in Chlf., Bzl. u. PAe. —  $C_4H_4BrO_5Na$ . Aus alkoh. Lsg. mit Natriummethylat. Gelblichweiß, amorph. —  $C_4H_3BrO_5Ba + 3H_2O$ . Fein kristallinischer Nd. aus wss. Lsg. mit Bariumacetat. —  $C_4H_3BrO_5Pb$ . Weißer Nd. aus wss. Lsg. mit Bleiacetat. —  $C_4H_3BrO_5Ag_3$ . Gelblicher, käsiger Nd. Bei der Zers. verhält sich die Monobromäpfelsäure genau wie die Chloräpfelsäure (s. oben). Eine *wasserhaltige Monobromäpfelsäure*,  $C_4H_5BrO_5 + H_2O$ , wird immer erhalten, wenn man bei der Darst. an Stelle des Na-Salzes das Ba-Salz der Maleinsäure verwendet. Dieselbe bildet monokline, nicht hygroskopische Kristalle von anderem Habitus als die gewöhnliche S. F. 63–65°. Dieselbe S. erhält man auch aus wasserhaltigen Lsgg. der gewöhnlichen S. beim Impfen mit einem wasserhaltigen Kristall. Beide SS. sind chemisch identisch und nicht stereoisomer im Sinne der Fumar- und Maleinsäuren. Die von KEKULÉ (LIEBIGS Ann. Suppl. I. 360) beschriebene Bromäpfelsäure war wahrscheinlich gar keine solche, jedenfalls aber nicht identisch mit der hier beschriebenen S.

10. *Fumarylglycidsäure* (bearbeitet von Schörk, Niehrenheim, Dueck und Leopold). Die Darst. aus Chloräpfelsäure ist vorher beschrieben worden. Sie geschieht ebenso auch aus Bromäpfelsäure. Die Isolierung geschieht durch Ausäthern

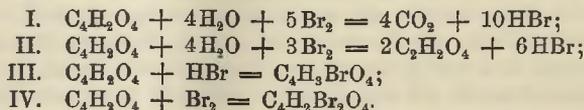
oder besser über das Ba-Salz. — *Fumarylglycidsäure*,  $C_4H_4O_5 = O \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{matrix}$ ,

bildet prismatische Kristalle aus Essigester. F. 203°; ll. in W., A. und Essigäther, zwl. in Ä., unl. in Chlf. und PAe. —  $C_4H_3O_5Na + H_2O$ . Abgeschrägte Tafeln beim Verdunsten der wss. Lsg. —  $C_4H_2O_5Ca + 2H_2O$ . Kristallinische Krusten; ll. in W. —  $C_4H_2O_5Ba + 2H_2O$ . Voluminöser Nd. —  $C_4H_2O_5Pb + 2H_2O$ . Voluminöser, weißer Nd. —  $C_4H_2O_5Ag_3$ . Pulveriger Nd. Verpufft beim Erhitzen. — *Dimethylester*,  $C_4H_2O_5(CH_3)_2$ . Aus dem Ag-Salz und  $CH_3J$  in Ä. bei gewöhnlicher Temperatur. Feine Nadeln aus wasserfreiem Ä. F. 73°. Reagiert weder mit Acetylchlorid noch mit Phenylisocyanat, enthält also kein Hydroxyl. — *Diphenylester*,  $C_4H_2O_5(C_6H_5)_2$ . Aus dem Chlorid mit Phenol beim Erhitzen. Kristallbüschel aus Ä. und PAe. F. 133°. — *Chlorid*,  $C_4H_2O_5Cl_3$ . Aus einem Gemisch der S. mit 3 Mol.  $PCl_5$  bei 60–70°.  $Kp_{40}$ . 90–93°. Schuppenförmige Kristalle aus PAe.; F. 53°; ll. in A. und Ä. Zersetzt sich an feuchter Luft. — *Amid*,  $C_4H_2O_5(NH_2)_2$ . Aus dem Dimethylester mit alkoh.  $NH_3$ . Feinkristallinischer Nd. F. 225° unter Zers.; unl. in A., Ä. und k. W. Beim Kochen der Fumarylglycidsäure mit W. entsteht  $CO_2$ , Aldehyd, Traubensäure und Mesoweinsäure. Beim Schütteln mit starker HCl- oder HBr-Lsg. werden die Halogenäpfelsäuren zurückgebildet.  $NH_3$  scheint unter B. von Aminoäpfelsäure addiert zu werden.

11. *Bromfumar- und Brommaleinsäure* (bearbeitet von E. Mendthal). Vf. untersucht die Zersetzungsgeschwindigkeit der genannten SS. gegen W. mit und ohne Alkalizusatz. Bromfumarsäure wird stets rascher gespalten als Brommaleinsäure. Die freien SS. u. die sauren Na-Salze sind ziemlich beständig, die neutralen Salze werden wesentlich schneller zersetzt. Bei der Zers. mit W. entsteht aus beiden SS.  $CO_2$ , Aldehyd und *Propargylsäure*, aber anscheinend keine Acetylen-dicarbonssäure. Ebenso verläuft die Zers. der sauren und neutralen Na-Salze; mit überschüssigem Alkali ist dagegen bei beiden SS. das wesentlichste Prod. *Acetylen-dicarbonssäure*, von der ein Teil nachträglich zu Propargylsäure zerfällt.

Bei der Reduktion von Brommaleinsäure mit Natriumamalgame entsteht Fumarsäure u. Bernsteinsäure. Durch Reduktion mit Zink entstanden sowohl aus Bromfumarsäure wie aus Brommaleinsäure ebenfalls Fumarsäure und Bernsteinsäure.

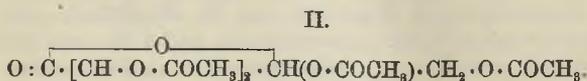
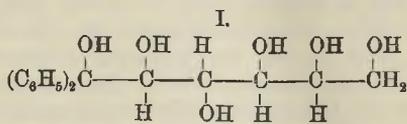
12. *Acetylendicarbonsäure* (bearbeitet von **Adolf Treibich**). Die Darst. geschah nach dem Verf. von v. **BAEYER** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 677) aus Dibrombernsteinsäure und alkoh. KOH. Zur Darst. der wasserfreien S. kann man die kristallwasserhaltige S. in äth. Lsg. mit Chlorcalcium entwässern. Die mit 2 Mol. W. kristallisierende S. läßt sich rein erhalten, wenn man die durch Verdunsten der Lsg. in wasserhaltigem Ä. entstehenden großen Kristalle abpresst. Die Addition von Brom an Acetylendicarbonsäure verläuft glatt, wenn man eine möglichst konz. wss. Lsg. der berechneten Menge Bromdampf aussetzt. Es entsteht dann hauptsächlich *Dibromfumarsäure* neben etwas *Dibrommaleinsäure*. Durch Permanganat wird eine wss. Lsg. der Acetylendicarbonsäure leicht zu Oxalsäure und CO<sub>2</sub> oxydiert. Die Einw. von Brom in verd., wss. Lsg. verläuft unter Umständen sehr kompliziert, meist aber im Sinne folgender Gleichungen:



Im übrigen beschäftigt sich dieser Abschnitt mit einer ausführlichen Kritik der älteren Arbeiten über diesen Gegenstand.

*Notiz über die Einwirkung von Chlor auf Acetylendicarbonsäure, sowie über die Einwirkung von Chlor und Brom auf acetylendicarbonsaures Natrium* (bearbeitet von **Walther Bergau**). Ein ebenso glatter Verlauf der in der Überschrift genannten Rkk., wie er im vorstehenden Abschnitt zwischen Brom und Acetylendicarbonsäure unter besonderen Bedingungen beobachtet worden ist, konnte nicht erzielt werden. (**LIEBIGS Ann.** **348**. 261—346. 21/7. [3/4.]) **POSNER**.

**C. Paal u. Franz Hörnstein**, *Synthetische Versuche mit d-Gluconsäure*. (II. Mitteilung.) Vff. haben bereits mitgeteilt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1361; **C. 1906**. I. 1653), daß bei der *Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Acetyl-d-gluconsäurelaktone* ein *1,1-Diphenylhexit* entsteht, welcher die der Konfiguration des *d*-Sorbit's, bezw. der *d*-Gluconsäure und des Traubenzuckers entsprechende Formel I. haben dürfte, da die Bedingungen der Rk., wie auch die Eigenschaften des Prod. sterische Umlagerungen nicht vermuten lassen. — Das nach dem beschriebenen, von den Vff. jetzt etwas modifizierten Verf. dargestellte *Tetraacetyl-d-gluconsäurelaktone* (II.)



enthält stets geringe Mengen einer kohlenstoffreicheren Verunreinigung; die frühere Annahme der Vff, daß es sich hierbei um *Triacetyl-d-glucolaktoneäthylglucosid* handle, ist jedoch unzutreffend, da auch bei Ausschluß von A. Prodd.

von ähnlicher Zus. erhalten werden; wahrscheinlich liegt eine bereits im Ausgangsmaterial vorhandene Verunreinigung vor. — Die Ausbeute an Acetolaktone betrug jetzt ca. 90% der Theorie; das Präparat war in Ä., A. u. Bzl. II., in k. W. fast unl., in w. W. wl.; das anfangs +70,86° betragende  $[\alpha]_{\text{D}}^{21}$  der Bzl.-Lsg. sank innerhalb von 3 Tagen auf  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +63,5^\circ$ . — Die immer nur geringe Ausbeute an Diphenylhexit ließ sich durch einige Modifikationen der älteren Methode in einem Fall auf ca. 25%, sonst aber durchschnittlich nur auf ca. 15% der Theorie steigern. Beimengtes *Methyl-diphenylcarbinol* bleibt beim Umkristallisieren des Rohprod. aus



1 Mol.  $H_2O$  enthalten, das sie auch beim Umlösen aus Essigester behalten, aber bei  $100^\circ$  verlieren; F.  $157-160^\circ$ ; zll. in sd. W., A., Essigester; wl. in sd. Bzl., unl. in PAe.; die wss. Lsg. reduziert auch beim Kochen weder ammoniakal. Ag-Lsg., noch FEHLINGSche Fl.; bei  $20^\circ$  nehmen 100 Tle. W. 0,143 Tle. und 100 Tle. A. 2,05 Tle. des Hexits auf; die spez. Drehung wurde deshalb auch hier in übersättigten Lsgg. bestimmt:  $[\alpha]_D^{20}$  in wss. Lsg. =  $+72,9^\circ$  und nach 2 Tagen  $+67,5^\circ$ , in absol. A. =  $+56,23^\circ$ . — Der neue Diphenylhexit zeigt denselben F. wie der Diphenylsorbit, unterscheidet sich aber von diesem durch den Kristallwassergehalt, sowie die größere Löslichkeit in A. und Essigester und die geringere in W.

Als Nebenprod. bei der Darst. des Diphenyl-*d*-galaktohexits tritt eine Verb. noch unbekannter Formel auf: Kristalle aus W.; F.  $93-97^\circ$ ; in h. W. und Essigester erheblich leichter löslich als der Hexit; enthält Kristallwasser;  $[\alpha]_D^{20}$  in wss. Lsg. =  $-106,4^\circ$ ; bei kurzem Kochen mit verd. KOH scheiden sich Kriställchen vom F.  $98-101^\circ$  ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2827—33. 29/9. [6/8.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)  
STELZNER.

L. J. Simon, *Untersuchungen über die Ureide. I. Einwirkung des Urethans auf die Brenztraubensäure und ihre Derivate.* (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1901. II. 1047; 1906. I. 1486. 1537.) Nachzutragen ist folgendes. Diurethanbrenztraubensäure, F.  $139^\circ$ , Kp.  $180^\circ$  unter Zers., sd. selbst im Vakuum nicht unzers., l. in w. Essigsäureanhydrid, ohne mit demselben zu reagieren, l. in konz.  $H_2SO_4$ , ohne sich jedoch auf Zusatz von W. aus dieser Lsg. wieder abzuscheiden. Läßt man indessen Brenztraubensäure auf Urethan in schwefelsaurer Lsg., oder eine konz. wss. Urethanlsg. auf eine schwefelsaure Brenztraubensäurelsg. einwirken, so erhält man eine kristallinische, unsmelzbare, in A. l. Substanz (48,15% C, 4,93% H und 6,70, bzw. 6,93% N), die sich bei  $156^\circ$  zers. 100 g A. lösen bei gewöhnlicher Temperatur 133 g Diurethanbrenztraubensäure. Läßt man die Lsg. dieser S. in 95%ig. A. längere Zeit stehen, so bewirkt das im A. enthaltene W. eine teilweise Zers. der S. — Das Anilinsalz der Diurethanbrenztraubensäure ist wasserfrei, l. in h. A. ohne Zers., wl. zu etwa  $\frac{1}{15}$  seines Gewichts) in k. W. und wird durch k. W. langsam, durch h. W. rasch zers. K-Salz, weiß, mkr. rhombische Blättchen + 1,5 Mol. Kristallwasser, l. selbst in ätherhaltigem A. In einer konz. wss. Lsg. des K-Salzes erzeugen Blei-, Barium-, Mangan- und Zinkacetat, sowie Silbernitrat einen weißen Nd., Ferrisalze eine rotgelbe, im Überschuss eines jeden der beiden Reagenzien l., in einigen Stunden wieder verschwindende Fällung, während Ca-, Ni- und Cu-Salze keinen Nd. bewirken. In der verd. wss. Lsg. des K-Salzes gibt nur Merkurinitrat einen weißen, im Überschuss eines jeden der beiden Reagenzien l. Nd., während Pb-, Ag-, Ba-, Zn-Salze und Merkurinitrat keine Fällung mehr hervorrufen. —  $C_9H_{15}O_6N_2Na$ , kleine, weiße, sehr zerfließliche Nadeln, sl. in W. und A., l. in ätherhaltigem A.; die konz. wss. Lsg. wird durch  $AgNO_3$  gefällt. — Ammoniumsalz, wasserfreie Kristalle, beständig in wss. Lsg. —  $C_9H_{15}O_6N_2Ag$ , l. in sd.  $AgNO_3$ -Lsg., aus welcher es beim Erkalten auskristallisiert, beginnt sich bei  $110-115^\circ$  zu zers., wird bereits durch k. W. langsam zers. —  $(C_9H_{15}O_6N_2)_2Ba$ , weiße, wollige M. —  $(C_9H_{15}O_6N_2)_2Mg$ . — Diurethanbrenztraubensäureäthylester, Kp<sub>10</sub>.  $173^\circ$ , sublimiert bereits unterhalb dieser Temperatur. Durch verd. wss. HCl wird der Ester nicht nur verseift, sondern auch in Urethan und Brenztraubensäure zerlegt, durch 2—4%ig. wss. sd. Kalilauge dagegen normal verseift. (Ann. Chim. Phys. [8] **8**. 467—501. August.)  
DÜSTERBEHN.

Albert Campbell, *Über die Dielektrizitätskonstante von trockenem Papier und fester Zellulose.* Trocknes Papier wird vielfach als Isolierungsmittel bei Telephonkabeln verwendet, obwohl seine spezifische Induktionskapazität noch nicht genügend

bekannt ist. Diese Lücke will der Vf. ausfüllen. Eine Hauptschwierigkeit bei der Unters. bestand darin, die Absorption von Feuchtigkeitsspuren, die von enormem Einfluss sind, zu verhüten. Die Proben wurden bei 110° getrocknet, dann als Dielektrikum in einen kleinen Plattenkondensator eingesetzt und dessen Kapazität nach der üblichen MAXWELLSchen Methode gemessen. Es ergab sich für die spezifische Induktionskapazität verschiedener Proben der Mittelwert etwa 2, doch weichen die einzelnen Proben nicht unerheblich voneinander ab. Deswegen wurde auch die Dielektrizitätskonstante für feste Zellulose geprüft und zu 6,7 gefunden. Das Papier besteht aus Zellulosefasern und Luftzwischenräumen; aus den DD. von beiden kann das Verhältnis von Zellulose und Luft im Papier berechnet werden. Die Dielektrizitätskonstante des Papiers muſs davon abhängen, ob die Zellulosefasern parallel oder rechtwinklig zu seiner Oberfläche gehen; es zeigt sich, daſs das erstere in überwiegendem Maße der Fall ist.

Die Best. der *Dielektrizitätskonstante der trockner Zellulose* erfolgte an schönen, durchsichtigen Schichten von 0,06–0,3 mm Dicke. Die Dielektrizitätskonstante steigt mit der Temperatur, und zwar von 6,7 (20°) bis 7,5 (70°). Wird lufttrockne Zellulose rasch erhitzt, so steigt die Dielektrizitätskonstante beträchtlich. Entweicht die Feuchtigkeit bei konstanter, erhöhter Temperatur, so sinkt sie wieder. Es scheint eine chemische Bindung des W. u. eine elektrolytische Leitung eingetreten zu sein. Die dielektrische Festigkeit ist für lufttrockne Zellulose etwa gleich 250 000 Volt/cm u. für trocknes Material etwa 500 000 Volt/cm. Die Dielektrizitätskonstante von trockenem *Zelluloseacetat* ist 3,9, von lufttrocknem Material 4,7. Schließlich werden noch einige Messungen an in der Praxis gebrauchtem Kabelmaterial mitgeteilt. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 196–211. 6/9. [21.6.]\* National Phys. Lab.)

SACKUR.

**Frederick Van Dyke Cruser u. Edmund H. Miller, Die unlöslichen Chromicyanide.** Vom *Kaliumchromicyanid* ausgehend, haben Vf. die folgenden unlöslichen Chromicyanide dargestellt. Zur Darst. des K-Salzes wurden 60 g CrO<sub>3</sub> in 150 ccm konz. HCl und 75 ccm W. gel. Die Lsg. wurde in kleinen Mengen mit 75 ccm 95%<sub>ig</sub>. A. versetzt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in 225 ccm sd. W. gel. und allmählich unter gutem Rühren einer h. Lsg. von 150 g KCN in 300 ccm W. zugesetzt. Nach mehrstündigem Digerieren wurde durch einen Büchnertrichter filtriert und das Filtrat an der Luft verdunsten gelassen. Die Formel des in großen, gelben Kristallen kristallisierenden Salzes wurde als K<sub>3</sub>Cr(CN)<sub>6</sub> sicher gestellt. Beim Kochen mit W. und Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird es zers. Die mit Essigsäure angesäuerte Lsg. gibt mit Bleiacetat einen gelben Nd., HCl und HNO<sub>3</sub> zers. in der Kälte, leichter beim Kochen unter B. einer grünen Lsg., konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst langsam unter B. einer gelben Lsg., die beim Kochen rot, violett u. schließlich grün wird. — *Kadmiumchromicyanid*, Cd<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(CN)<sub>12</sub>, entsteht als weißer Nd. beim Vermischen von Kadmiumchlorid- und Kaliumchromicyanidlsgg. unabhängig von den Mengenverhältnissen beider Salze.

Analog wurden erhalten: *Kobaltchromicyanid*, Co<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(CN)<sub>12</sub>, hellrosa gefärbter Nd., ll. in überschüssigem KCN; *Cuprochromicyanid*, Cu<sub>3</sub>Cr(CN)<sub>6</sub>, orangegelber Nd.; *Cuprichromicyanid*, Cu<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(CN)<sub>12</sub>, blauer, beim Stehen grün werdender Nd.; *Ferrochromicyanid*, Fe<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(CN)<sub>12</sub>, ziegelroter Nd., der beim Trocknen dunkelgrün wird; *Manganochromicyanid*, Mn<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(CN)<sub>12</sub>, grünlichweißes Nd., der beim Trocknen braun-gelb wird. — Beim Zusatz von Merkuronitratlsg. zu einer Kaliumchromicyanidlsg. fällt wahrscheinlich zunächst Merkurochromicyanid, das sich aber schnell unter B. von Merkurocyanid zers. Merkuricyanid zerfällt weiter in Merkuricyanid und metallisches Hg. — *Nickelchromicyanid*, Ni<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(CN)<sub>12</sub>, voluminöser, hellgrüner Nd., ll. in überschüssigem KCN u. NH<sub>3</sub>. — *Silberchromicyanid*, Ag<sub>3</sub>Cr(CN)<sub>6</sub>, orangegelber,

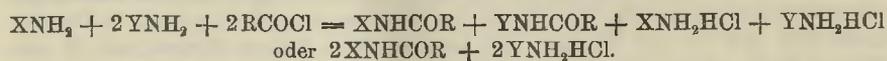
voluminöser Nd., der beim Trocknen rosenrot wird, ll. in überschüssigem KCN. — *Zinkchromicyanid*,  $Zn_3Cr_3(CN)_{12}$ , weißer, beim Trocknen blaugrau werdender Nd., ll. in überschüssigem KCN,  $NH_3$  und NaOH.

Wird  $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumchromicyanidlsg. mit  $\frac{1}{10}$ -n. Bleinitratlsg. vermischt, so entsteht kein Nd. Ebenso verhalten sich  $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. von  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $BaCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $Bi(NO_3)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $LiCl$ ,  $MgSO_4$ ,  $Hg(NO_3)_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $CsCl$ ,  $RbCl$ ,  $CrCl_3$ , Arsensäure, Cerosulfat,  $SbCl_3$ , Erbiumnitrat, Berylliumnitrat, Didymiumnitrat, Ammoniumolybdat, Lanthannitrat,  $H_2PtCl_6$ ,  $Na_2PtCl_6$ , Natriumwolframat, Ammoniumvanadat, Uraniumnitrat,  $K_2NbOF_5$ , Tantalkaliumfluorid,  $As_2O_3$  (gesättigte Lsg),  $SnCl_2$ , Thoriumnitrat, Thalliumsulfat, Yttriumnitrat u. Zirkoniumnitrat, sowie 5%ige Lsgg. von Palladiumchlorid und Goldchlorid.

Aus den Resultaten der Vf. geht hervor, daß die nach den gewöhnlichen Fällungsmethoden entstehenden unlöslichen Chromicyanide alle normale Zus. besitzen. In dieser Beziehung sowohl, als auch in ihrer Löslichkeit gleichen sie mehr den Kobalti-, als den Ferricyaniden. Die Tatsache, daß die Chromicyanide n. Zus. besitzen, und daß das Ferrosalz intensiv rot gefärbt ist, könnte ihre Anwendung in der volumetrischen Analyse ermöglichen. Vf. beabsichtigen, durch weitere Vers. festzustellen, ob die Chromicyanide für diesen Zweck genügend unl. sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1132—51. Sept. [4/6.] Columbia Univ. Quantitative Lab.)

ALEXANDER.

F. B. Dains, *Über die Einwirkung von Säurechloriden auf Gemische von Aminen*. Bei einer Unters. über die Einw. von Säurechloriden auf Harnstoffe vom Typus  $RNHCSNHR'$  tauchte die Frage auf, ob bei der *Einwirkung eines Säurechlorides auf ein Gemisch zweier Amine* eines der beiden Amine vorzugsweise angegriffen wird, und, falls dem so ist, welche Bedingungen dabei maßgebend sind. Ein molekulares Gemisch zweier Amine und eines Säurechlorides könnte als Reaktionsprodd. die Acylderivate der beiden Amine plus deren Hydrochloride, oder das Acylderivat des einen Amins plus dem Salz des anderen geben:



Nach dieser Richtung hin ausgeführte Vers. haben ergeben, daß im allgemeinen, falls ein merkbarer Unterschied in der Basizität der beiden Amine vorhanden ist, hauptsächlich oder ausschließlich das Acylderivat des negativeren Amins und das Salz des positiveren gebildet wird. Die Ausdrücke „positiv“ u. „negativ“ sind dabei in dem einschränkenden Sinne gebraucht, daß nur auf die Leichtigkeit des Ersatzes des H-Atoms Bezug genommen ist.

Experimentelles. Ammoniak kann, wenn es in nicht zu großem Überschuss angewendet wird, dazu benutzt werden, die bei der B. von Benzoylderivaten primärer Amine frei werdende S. zu binden. Die Rk. verläuft glatt und schnell. Der Vers. wurde ausgeführt mit  $NH_3$  u. Äthylamin, Anilin, o-Toluidin u. m-Bromtoluidin. — Wird Benzoylchlorid einer wss. Lsg. von  $NH_3$  u. Phenylhydrazin zugesetzt, so wirken die Substanzen schnell aufeinander ein, und als Reaktionsprodd. werden  $NH_4Cl$ , Phenylhydrazin und Dibenzoylphenylhydrazin gebildet. Die erste Einw. des Säurechlorids führt zur B. von Monobenzoylphenylhydrazin. Da dieses aber noch ein zweites vertretbares H-Atom enthält, und sowohl  $NH_3$ , als auch Phenylhydrazin schwächer negativ sind, so wird dieses zweite vertretbare H-Atom sofort durch eine zweite Benzoylgruppe ersetzt.

Anilin gibt mit Säurechloriden ein Anilid und das Salz der entsprechenden Base bei Ggw. von  $NH_3$ , Äthylamin, o-Toluidin, p-Toluidin, Pseudocumidin und Phenylhydrazin. Anilinhydrochlorid und das Acylderivat der anderen Base (allein oder vorherrschend) entstehen dagegen bei Ggw. von m-Nitranilin, p-Bromanilin,

m-Brom-p-toluidin, p-Phenetidin, m-Xylidin,  $\alpha$ -Naphtylamin und  $\beta$ -Naphtylamin. Pseudocumidin und m-Xylidin gaben bei Einw. von Benzoylchlorid in Bzl. salzsaures Pseudocumidin und Benz-m-xylid, Anilin und Monomethylanilin in wss. Lsg. gaben Anilinhydrochlorid, Benzanilid und ein öliges, wahrscheinlich etwas Benzoylmonomethylanilin enthaltendes Prod.; Anilin und Diphenylamin in Bzl. gaben Benzanilid, Anilinhydrochlorid, Diphenylamin und unverändertes Benzoylchlorid. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1183—88. Sept. Topeka, Kansas. WASHBURN Coll.) ALEXANDER.

**L. Spiegel und H. Kaufmann,** *Über die Einwirkung von Tertiärbutylchlorid auf p-Nitrophenolsalze.* Gelegentlich der Darst. von p-Nitrophenoläthern hatten SPIEGEL und SABBATH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1935; C. 1901. II. 219) die Gewinnung des tertiären Butyläthers vergeblich versucht, da bei höherer Temperatur Zers. eintrat, bei niederer Temperatur das zur Rk. benutzte *Ag-Salz des p-Nitrophenols* durch das tertiäre Butylchlorid glatt in Nitrophenol überführt wurde. Es war übersehen worden, daß das *Ag-Salz* wasserhaltig ist (vgl. FRITZSCHE, LIEBIGS Ann. 110. 155; POST, MERTENS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 8. 1552). Unter Berücksichtigung dieses Umstandes liefs sich die scheinbar anomale Rk. einfach erklären:  $C_6H_4(NO_2) \cdot OAg + H_2O + (CH_3)_3CCl = AgCl + C_6H_4(NO_2) \cdot OH + (CH_3)_3C \cdot OH$ .

Die Vf. haben neuerdings versucht, den tertiären Äther aus den wasserfreien Salzen des p-Nitrophenols darzustellen. — Das *Ag-Salz* war hierfür nicht geeignet, da es bei 100° nicht wasserfrei wurde und bei 110° sich explosionsartig zers. — Das *Na-Salz* wurde bei 120—130° wasserfrei erhalten, wobei seine Farbe von Hellgelb in Dunkelrot überging. — Bei 6-stdg. Erhitzen von p-Nitrophenolnatrium und tertiärem Butylchlorid in tertiären Butylalkohol im Rohr auf 110° wurden NaCl und p-Nitrophenol erhalten. Daneben bildete sich durch HCl-Abspaltung aus dem Butylchlorid das *Isobutylene (Methylpropen)*,  $(CH_3)_2C : CH_2$ , welches durch Einleiten der beim Öffnen des Rohres entweichenden Gase in äth. Bromlsg. als *1,2-Dibrom-2-methylpropan*,  $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2Br$  (Kp. 148—149°; D<sup>20</sup>. 1,759), identifiziert wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2638—40. 29/9. [26/7.] Berlin. Chem. Abteil. des pharmakol. Inst.) SCHMIDT.

**Frédéric Reverdin und Arthur Bucky,** *Nitrierung der p-Acetaminophenoxylessigsäure, des Diacetyl-p-aminophenols und des p-Acetanisidids.* Bei der Nitrierung des Benzoyl-p-aminophenols und des Dibenzoyl-p-aminophenols haben REVERDIN und DELÉTRA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 125; C. 1906. I. 666) gefunden, daß die Dibenzoylverb. mit  $HNO_3 + H_2SO_4$  ein anderes Nitrierungsprod. als mit  $HNO_3$  allein liefert; indem sie nämlich in ersterem Falle durch die  $H_2SO_4$  an der OH-Gruppe verseift wird, verläuft ihre Nitrierung entsprechend der des Monobenzoylderivats. Die Orientierung der  $NO_2$ -Gruppen wurde durch die Ggw. der Benzoylgruppen beeinflusst. — Nach HOWARD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2103; C. 97. II. 851), sowie nach REVERDIN und DRESEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1903; C. 1905. I. 1596) gibt die p-Acetaminophenoxylessigsäure mit rauchender  $HNO_3$  ein Dinitroderivat von der Zus. I. oder II. — Läßt man auf eine Lsg. von p-Acetaminophenoxylessigsäure in konz.  $H_2SO_4$  ein Gemisch von  $HNO_3$  (D. 1,4) und konz.  $H_2SO_4$  bei höchstens 30° einwirken, so erhält man eine von obiger verschiedene *Dinitro-p-acetylaminophenoxylessigsäure*,  $C_8H_8O_8(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5O$ ; gelbe Nadeln oder gelbe bis orangefarbene Blättchen aus A. und W., F. 176°; ll. in Eg., Aceton und Acetanhydrid, zll. in A., wl. in W., swl. in Bzl. und Chlf., unl. in Lg. —  $Ba_2(C_{10}H_8O_8N_2)_2 + 2H_2O$ . Gelbbraune Prismen; wl. in k. W., scheint sich bei 120—140° zu zers. — Bei 1-stdg. Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade oder beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$ , bzw. HCl wird die Acetylverb. zu einer

*p*-Aminodinitrophenoxylessigsäure,  $C_6H_7O_7N_3$ , verseift; rote Nadeln oder orangerote Blättchen aus W., F. 170°, ll. in A., Aceton, Eg., zll. in verd. A., verd. Essigsäure und h. W., wl. in k. W., unl. in Bzl. und Lg. —  $Ba(C_6H_5O_7N_3)_2 + 3H_2O$ . Rotbraune Nadeln, ändern ihre Farbe beim Erhitzen auf dem Wasserbade, verlieren ihr Kristallwasser bei 150° unter teilweiser Zers. — Äthylester,  $C_8H_9O_7N_3 \cdot C_2H_5$ . Rote Nadeln, F. 144°; l. in Essigsäure und w. Bzl., swl. oder unl. in Lg. — Die S. gibt mit Acetanhydrid und wenig konz.  $H_2SO_4$  das Acetylderivat vom F. 176°, bei längerem Kochen mit Acetanhydrid neben dem Monoacetylprod. eine bei 265° schm. Diacetylverb., die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Aceton unl. ist, sich in  $Na_2CO_3$ -Lsg. und verd. NaOH leicht löst und mit konz.  $H_2SO_4$  die Aminosäure regeneriert.

Die aus der Aminosäure erhaltenen Azokörper sind sll. und bieten nichts Interessantes. — Der Ersatz der  $HNO_3$  von D. 1,4 durch solche von D. 1,52 oder die Anwendung einer größeren Menge des Säuregemisches bewirken keine Änderung des Nitrierungsvorganges. — Verkocht man die Diazoniumsulfatlg. der *p*-Aminodinitrophenoxylessigsäure (Sulfat; gelbe, heftig explodierende Kristalle) mit A., so geht die S. in das 2,5-Dinitrophenol,  $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$  (BANTLIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 2102; HENRIQUES, LIEBIGS Ann. 215. 324), über; gelbe Nadeln aus W., verd. A. oder Lg., F. 108°, flüchtig mit Wasserdampf. Demnach ist die Aminosäure als die 4-Amino-2,5-dinitrophenoxylessigsäure-(I) (I.) aufzufassen.

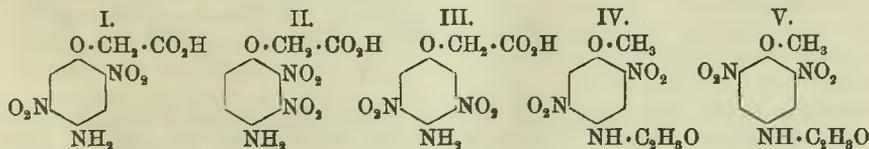
Aus der Diazoniumsulfatlg. der Aminodinitrophenoxylessigsäure werden durch KJ-Lsg. zwei jodhaltige Verb. erhalten, die sich durch sd. Lg. trennen lassen. — Die in h. Lg. l. Verb. kristallisiert aus diesem Lösungsmittel in gelben bis orangefelben Blättchen, aus 50%ig. A. oder W. in citronengelbe Nadeln; F. 114—115°; l. in A., Bzl., Essigsäure, Chlf. und Aceton, in w., verd. Aceton und in viel Lg.; die Lsgg. in  $Na_2CO_3$  u. NaOH sind orangegelb gefärbt. — Na-Salz. Orangefarbene Nadeln. — K-Salz. In W. ll., rote Nadeln. — Ba-Salz. In h. W. l., braune Kristalle. — Die in Lg. unl. Jodverb. kristallisiert aus verd. Essigsäure in platten, blafs gelben Nadeln, F. 201—202°; l. in Aceton, wl. in Bzl. u. Chlf., in der Wärme l. in A., absol. A. und verd. Aceton; swl. in k. Sodalg. und NaOH, reichlicher beim Erwärmen. — Ba-Salz. Prismatische, gelbbraune Nadeln, fast unl. in k. W., etwas reichlicher beim Erwärmen.

Der HOWARDschen S. vom F. 205° (s. o.) kommt die Formel II. zu. Wird sie mit konz.  $H_2SO_4$  verseift, dann diazotiert u. das Diazoderivat mit A. zers., so entsteht kein Dinitrophenol, sondern sehr wahrscheinlich eine Dinitrophenoxylessigsäure; bräunliche Nadeln aus W.; F. 175°; l. in k.  $Na_2CO_3$ -Lsg., unl. in Lg., wl. in sd. Bzl., sll. in A. u. Essigsäure; gibt bei der Reduktion eine Base, deren Lsg. in verd.  $H_2SO_4$  sich mit  $K_2Cr_2O_7$  vorübergehend grün färbt. — Das Diazoderivat bildet mit KJ ein aus verd. Essigsäure oder A. in gelben Nadeln kristallisierendes, jodhaltiges Prod. vom F. 207 bis 208°; unl. in Lg.; l. in h.  $Na_2CO_3$ -Lsg. etc. — Neben der HOWARDschen S. entsteht aus der *p*-Acetylaminophenoxylessigsäure durch  $HNO_3$  eine weitere *p*-Acetylaminodinitrophenoxylessigsäure, welche sich aus den Mutterlaugen des für die Reinigung der HOWARDschen S. benutzten Ba-Salzes isolieren läßt; gelbe Nadeln aus verd. A.; wl. in W. und Bzl.; unl. in Lg.; ll. in h. A. und Essigsäure. — Diese neue Acetylaminosäure wird beim Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade zu einer Aminodinitrophenoxylessigsäure von der wahrscheinlichen Zus. III. verseift; rote Nadeln aus W., F. 190°; l. in h. W., A. und Eg., wl. in h. Bzl., unl. in Lg. — Beim Verkochen der Diazoniumverb. der Aminosäure mit A. wird eine Dinitrophenoxylessigsäure erhalten; hellbraunes Kristallpulver, F. 207°, unl. in Lg., ll. in A., l. in w. W. — Ba-Salz. Prismen. — Äthylester. Rote Nadeln mit grünlichem Reflex, F. 87°.

Zur Darst. des Diacetyl-4-amino-3,5-dinitrophenols (REVERDIN, DRESEL) aus dem:

Diacetyl-p-aminophenol wird zweckmäßig eine  $\text{HNO}_3$  von D. 1,525 verwendet. — Wird die Nitrierung des Diacetyl-p-aminophenols in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch ein Gemenge von  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $-10$  bis  $+5^\circ$  ausgeführt, so entsteht unter teilweiser Verseifung das *Acetylderivat der Isopikraminsäure*. — Löst man das Diacetyl-p-aminophenol in Acetanhydrid und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $-10$  bis  $-15^\circ$  und nitriert dann mit  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , so entsteht neben geringen Mengen des eben genannten Monoacetylderivats ein diesem isomeres *Acetyl-p-aminodinitrophenol*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5$ ; braungelbe Nadeln (aus verd. A.), zersetzt sich bei  $163,5^\circ$ ; l. in k. Sodalg., W., Eg. und verd. Essigsäure, wl. in Bzl., unl. in Lg.; nicht diazotierbar. — Gibt man zu der Suspension von Diacetyl-p-aminophenol in Acetanhydrid tropfenweise konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Abkühlung, so wird vorwiegend die an der OH-Gruppe haftende Acetylgruppe abgespalten; steigt die Temperatur während des Versuchs, so tritt vollkommene Verseifung ein.

Das *p-Acetanisidid*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , wird nach dem Verf. von LUMIÈRE u. BARBIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 783; C. 1905. II. 465) durch Acetylierung in wss. Lsg. erhalten. — Das nach dem DRP. 101 778 (C. 99. I. 1175) aus Acetanisidid in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  (D. 1,34) erhaltene *o-Nitrop-acetanisidid*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)^2(\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ , kristallisiert aus verd. A. in orangefarbenen Nadeln, F.  $148-149^\circ$ ; l. in W., wl. in Bzl. und Lg. — Verwendet man zur Nitrierung eine  $\text{HNO}_3$  von D. 1,4 oder 1,52 und eine größere Menge des Säuregemisches, kocht das rohe Nitrierungsprod. mit der unzureichenden Menge W. aus und kristallisiert den in W. unl. Rückstand aus verd. Essigsäure um, so scheidet sich zunächst das *Dinitro-p-acetanisidid* (IV.) aus; seine Konstitution ergibt sich aus der völligen Verschiedenheit von den drei bereits bekannten Dinitro-p-acetanisididen (MELDOLA, EYRE, J. Chem. Soc. London 81. 998; C. 1902. II. 696; MELDOLA, STEPHENS, J. Chem. Soc. London 87. 1199; C. 1905. II. 1246). Citronengelbe Nadeln, F.  $175,5-176,5^\circ$ ; ll. in Aceton, zll. in verd. Essigsäure und A., wl. in W., Bzl. und Lg. — Die Acetylverb. gibt beim Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das *Dinitro-p-anisidin*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot^2\text{NH}_2\cdot^2\text{O}\cdot\text{CH}_3$ ; rote Nadeln aus Bzl. + Lg.; F.  $153^\circ$ ; ll. in Bzl., unl. oder swl. in Lg., l. in A. und Essigsäure; färbt sich in der Kälte mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  u.  $\text{NH}_3$  violettrot, beim Erwärmen gelb; diazotierbar. Mit A. geht das Diazoderivat in das *2,5-Dinitrophenol* über, wodurch die Konstitution obiger Acetylverb. bestätigt wird. — Aus den essigsäuren Mutterlaugen des obigen Dinitroacetanisidids wird durch W. das von MELDOLA und STEPHENS beschriebene *Dinitro-p-acetanisidid* (V.) vom F.  $157^\circ$  ausgefällt. — Die beiden isomeren Acetyl-

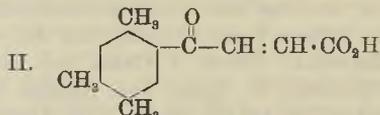
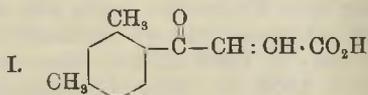


verb. können auch durch wiederholtes Kristallisieren aus h. A. getrennt werden. — Aus dem in W. am wenigsten l. Anteil des Nitrierungsprod. kann endlich das der MELDOLAschen Acetylverb. entsprechende *Dinitro-p-anisidin* vom F.  $212^\circ$  isoliert werden. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 22. 124—45. 15/8.; Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2679—91. 29/9. [18/7.]) SCHMIDT.

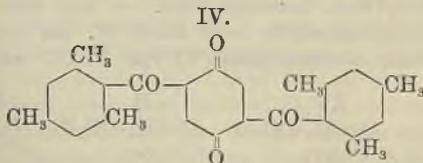
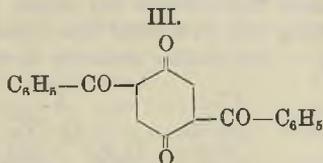
Tad. Koźniewski und L. Marchlewski, *Zur Kenntnis der Pechmannschen Farbstoffe*. 1. Teil. Den möglicherweise aus Bruchstücken des Chlorophylls aufgebauten Lipochromen ist ein von v. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 881) aus Benzoylakrylsäure mit wasserentziehenden Mitteln erhaltener Farbstoff insofern

ähnlich, als er mit konz.  $H_2SO_4$  Blaufärbung gibt und ein analoges Absorptionsspektrum aufweist. Die Absicht der Vff., diese Ähnlichkeit in Abkömmlingen höherer Homologen der Maleinsäure zu prüfen, scheidete daran, daß höhere Homologe des Maleinsäureanhydrids nur sehr schwer mit aromatischen KW-stoffen nach der FRIEDEL-CRAFTSchen Methode reagieren; Vff. stellten daher zunächst Homologe der Benzoylakrylsäure dar und untersuchten ihre Fähigkeit, Farbstoffe zu bilden.

Zur Darst. der *Benzoylakrylsäure* schüttelt man 30 g Maleinsäureanhydrid in 1 l Bzl. mit 40–50 g  $AlCl_3$ , erwärmt nach 24 Stunden 10–15 Stdn. auf 40–50°, versetzt mit k. W. und HCl und destilliert das Bzl. mit Wasserdampf ab. Silberweiße Schuppen, F. 64°. — *Phenylhydrazon*,  $C_{10}H_{14}O_2N_2$ , goldgelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 197°, ll. in Chlf., w. A. und Bzl., sl. in Alkalien. — *Methylester*, aus der Säure in  $CH_3OH$  mit HCl-Gas, blafs gelbe Nadelchen, F. 30–32°,  $K_{p_{16}}$  185°; ll. in organischen Lösungsmitteln. — *Toluylakrylsäure* aus Maleinsäureanhydrid, Toluol und  $AlCl_3$ , Kristalle aus sd., mit HCl angesäuertem W. — *m-Xyloylakrylsäure*,  $C_{12}H_{12}O_3$  = I., entsteht analog aus m-Xylol; F. 114°. — *Phenetoylakrylsäure*,  $C_{12}H_{12}O_4$ , F. 143–144° (aus sd. W.). — *Pseudocumoylakrylsäure*,  $C_{13}H_{14}O_3$  = II.; hellgelbe Nadelchen (aus W.), F. 149°; ll. in sd., wl. in k. W. — *Mesitoylakrylsäure*,  $C_{13}H_{14}O_3$ , F. 140,5°. — Die rohe Benzoylakrylsäure enthält *Phenyl- $\gamma$ -keto- $\alpha$ -oxybuttersäure*, was durch einen Gehalt des benutzten Maleinsäureanhydrids an Äpfelsäureanhydrid bedingt ist. Die S. läßt sich durch ihre Unlöslichkeit in Ä. von der Benzoylakrylsäure trennen; silberweiße Schuppen (aus Chlf.), F. 127°.



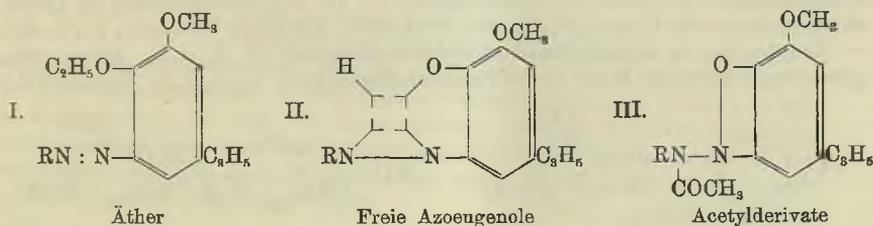
Durch längeres Erhitzen von Benzoylakrylsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht der *Farbstoff* ( $C_{10}H_8O_2$ )<sub>n</sub>, wahrscheinlich *Dibenzoylbenzochinon* = III.; Kristalle aus Toluol oder Xylol, worin er mit roter Farbe wl. ist. Mit Chromsäure in Eg. oder  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. entsteht Benzoesäure; mit Anilin und Essigsäure liefert er das *Dianilid*,  $C_{32}H_{22}O_2N_2$ ; dunkelgrüne, glänzende Nadeln, l. in Xylol mit



violetter Farbe, fast unl. in den übrigen organischen Lösungsmitteln; sublimiert beim Erwärmen leicht. — In wss. Alkalien ist der Farbstoff unl.; mit w., alkoh. KOH gibt er eine gelborange Lsg., aus der sich gelbe, in W. l., in A. unl. Nadeln abscheiden, die mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid oder durch Oxydation an der Luft den Farbstoff regenerieren. — Mit Br liefert der in Chlf. suspendierte Farbstoff silberweiße Schuppen (aus Bzl.), F. 168° unter Rotfärbung. — Die Farbstoffe aus Toluy-, Xyloyl-, Cumoyl- u. Phenetoylakrylsäure sind dem aus Benzoylakrylsäure ganz ähnlich, der aus Mesitoylakrylsäure, ( $C_{16}H_{12}O_2$ )<sub>x</sub> (wahrscheinlich *Dimesitoylbenzochinon* = IV.), löst sich in Chlf. u. Xylol leichter mit rotgelber Farbe und zeigt ein anderes Absorptionsspektrum; F. 278°. Er existiert in einer gelben und einer roten Modifikation; letztere geht beim Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid in die gelbe über. — Anilid, F. 288°. — Wellenlängen der Spektre der Farbstoffe siehe Original.

Von substituierten Maleinsäureanhydriden reagieren Citrakonsäureanhydrid und Methylpropylmaleinsäureanhydrid nur sehr schwierig mit aromatischen KW-Stoffen, Diphenylmaleinsäureanhydrid anscheinend gar nicht. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1906. 81—95. Februar. [5/2.\*].) BLOCH.

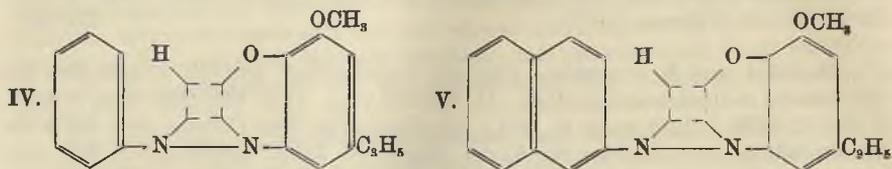
G. Oddo und E. Puzeddu, *Über die 5-Azoengenole und die Konstitution der sogenannten o-Oxyazoverbindungen*. II. Mitteilung. (Vgl. Vff., Gaz. chim. ital. 35. I. 55; C. 1905. I. 1238 sowie S. 1124.) Die Ergebnisse ihrer Unterss. über die Konstitutionsfrage der vorliegenden Verb. fassen Vff. dahin zusammen: I. Die *Azoengenole* u. alle sogen. *o-Oxyazoverbb.* sind *Pseudosäuren*, wie aus ihrem ebullioskopischen Verhalten, ihrer anormalen Hydrolyse, ihrem Charakter als Nichtelektrolyte und ihrem Nichtadditionsvermögen für  $\text{NH}_3$  in Bzl.-Lsg. hervorgeht. Sie sind daher im freien Zustande keine Azophenole, weil sie als solche, wie HANTZSCH u. später RAIKOW (Chem.-Ztg. 27. 781; C. 1903. II. 716) gezeigt haben, stärker saure Eigenschaften als gewöhnliches Phenol haben müßten. — II. Sie sind aber auch keine *Chinonhydrazone*. Denn sie hydrolysieren sich nicht mit SS. oder Alkalien unter B. eines Chinons oder eines Derivats desselben; sie reagieren nicht mit Hydroxylamin, dagegen lebhaft mit Phenylhydrazin, wobei die Bindung zwischen den beiden N-Atomen gespalten wird. — III. Die entsprechenden, durch Einw. von Jodalkylen auf ihre absolut alkoh. Lsgg. bei Ggw. von Natriumäthylat erhaltenen *Äther* sind wahrhafte Oxyderivate der hypothetischen Azoengenole. — IV. Die *Acetylderivate* dagegen enthalten das Acetyl in Bindung am Stickstoff. Unter Zugrundelegung der ODDOSCHEN Ideen über die Mesohydrie (vgl. G. ODDO, Vortrag auf dem VI. Internationalen Kongress für angewandte Chemie in Rom 1906) schreiben die Vff. den betreffenden Verb. die folgenden Formeln zu:



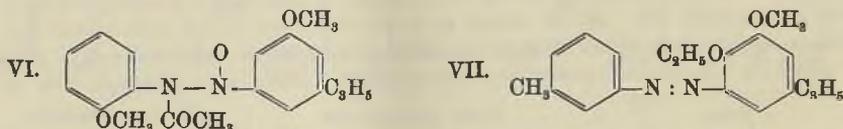
Bei diesen drei desmotropischen Formen bleibt beim Übergang der einen in die andere der Benzolkern des Eugenols stets unverändert. Das Zeichen  $\langle$  in der mesohydriischen Formel II. der freien Azoengenole soll andeuten, daß eine Valenz des betreffenden Elementes sich spaltet und sich statt mit einem mit zwei benachbarten Atomen verbindet. Daher vermögen die Oxyazoverbb. zwei verschiedene Reihen von Derivaten, an O, bzw. an N gebunden, zu liefern, indem der mesohydriische H ersetzt wird.

Experimenteller Teil. I. *Benzolazoengenol (Benzolmesohydrazoengenol)* (Formel IV.). Den früheren (l. c.) Angaben ist hinzuzufügen: 1. Der *Äthyläther*, ein Öl, liefert beim Ansäuern seiner w. alkal. Lsgg. unverändertes Benzolazoengenol. Dieses reagiert wohl mit Phenylhydrazin unter N-Entw., aber nicht mit Hydroxylamin. Mit ersterem lieferte auch das *Acetylprodukt* das von Vffn. bereits (l. c.) früher beschriebene *Aminoengenol*. Bezüglich der ebullioskopischen Bestst. von *Phenol*,  $\alpha$ -*Naphtol* (zum Vergleich), sowie von *Benzolazoengenol* in NaOH-Lsgg., ferner bezüglich des Verhaltens des letzteren gegen  $\text{NH}_3$  u. der B. von anormalen Hydraten sei auf das Original verwiesen. — II.  $\beta$ -*Naphtylazoengenol* ( $\beta$ -*Naphtalinmesohydrazoengenol*) (Formel V.) ist das einzige Azoengenol, das ein unl., gegen W.

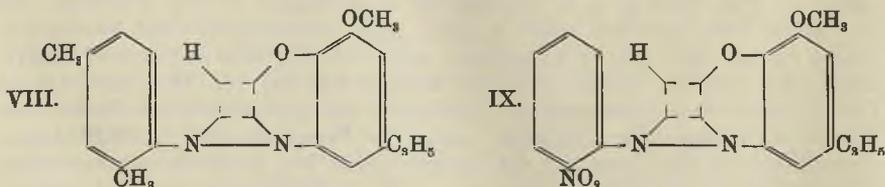
beständiges Na-Salz bildet. — III. *o*-Toluolazoengenol (*o*-Toluolmesydrazoengenol),  $C_{17}H_{18}O_3N_2$ . Zur Darst. dieses wie der anderen in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Azoengenole wurden 21,4 g *o*-Toluidin mit 50 ccm rauchender HCl und



etwa 100 ccm W. unter Kühlung u. Rühren mit 100 ccm einer 20%ig.  $NaNO_2$ -Lsg. versetzt und diese Lsg. des Diazoniumsalzes dann vorsichtig in ein Gemisch von 33 g Eugenol mit etwa 300 ccm W. und 90 ccm 20%ig. NaOH gegossen. Das *o*-Toluolderivat bildet aus verd. A. rote, glänzende, prismatische Nadeln, F. 92–93°, unl. in W., ll. in A., Bzl., Chlf., Ä., Lg. und Aceton. Beim Eingießen der alkoh. Lsg. in viel W. entsteht ein gelber, pulverförmiger Nd., der beim Trocknen, besonders beim Erwärmen, mehr oder weniger rötlich wird. Färbt die wss. Alkalilsg., löst sich aber kaum. Liefert mit  $Sn + HCl$ ,  $Zn + C_2H_4O_3$  oder Phenylhydrazin *Aminoengenol*. Gibt in Ä. oder Bzl. gel. mit etwas  $FeCl_3$  eine tiefe Blaufärbung. Wegen der ebullioskopischen Best. dieses und der anderen Azoengenole sei auf das Original verwiesen. — *Acetylprodukt* (*o*-Acetoltoluidindehydrocykloaminoengenol),  $C_{19}H_{20}O_3N_2$  (Formel VI.). Aus Lg. prismatische, schwachrote Nadelchen, F. 72–73°, unl. in W., l. in den üblichen organischen Solvenzien; färbt beim Schütteln mit 0,5%ig. NaOH diese nicht und auch beim Erwärmen kaum. Liefert beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  bei Ggw. von A. Essigester.  $Sn + HCl$ , sowie Phenylhydrazin reduzieren zu *Aminoengenol*. — IV. *m*-Toluolazoengenol (*m*-Toluolmesydrazoengenol),  $C_{17}H_{18}O_3N_2$ . Kleine, dunkelrote, glänzende Schuppen, F. 79–80°. — *Acetylderivat* (*m*-Acetoltoluidindehydrocykloaminoengenol),  $C_{19}H_{20}O_3N_2$ , kleine, rote, prismatische Kristalle, F. 81°. — *m*-Toluolazoäthyleugenat,  $C_{19}H_{22}O_2N_2$  (Formel VII.).



Prismatische Kriställchen, F. 55°, unl. in verd. SS., von konz. SS. rotbraun gefärbt. — V. *p*-Toluolazoengenol (*p*-Toluolmesydrazoengenol),  $C_{17}H_{18}O_3N_2$ , dunkelrote, vielfach zu Rosetten vereinigte Nadelchen, F. 102–103°. — *Acetylderivat*,  $C_{19}H_{20}O_3N_2$ , rote, prismatische Nadeln mit gelbem Reflex, F. 110–112°. Der entsprechende Äthyläther bildet glänzende, rote Kristalle,  $C_{19}H_{22}O_3N_2$ , F. 55°, bei 140° sich noch nicht zers., unl. in W., ll. in organischen Solvenzien; färbt eine 0,5%ige NaOH-Lsg. erst beim Erhitzen. — VI. *as*-*m*-Xylolazoengenol (*as*-*m*-Xylolmesydrazoengenol),  $C_{18}H_{20}O_3N_2$  (Formel VIII.), rote, prismatische Nadeln, F. 108°. — *Acetylderivat*



(*as*-*m*-Acetyläthylindehydrocykloaminoengenol),  $C_{20}H_{22}O_3N_2$ , rote, prismatische Nadel-

chen, F. 104—105°, unl. in W. und in Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur, l. in organischen Solvenzien. — VII. *p*-Xylolazoeugenol,  $C_{18}H_{20}O_2N_2$ , rotbraune, prismatische Nadeln, F. 97°. Das entsprechende *Acetylprodukt* bildet rote Kristalle, F. 88°. *Äthyläther* liefsen sich aus beiden Xylderivaten nicht gewinnen. — VIII. *o*-Nitrobenzolazoeugenol (*o*-Nitrobenzolmeshydrazoeugenol),  $C_{16}H_{15}O_4N_3$  (Formel IX.), glänzende, braune Schuppen oder Nadeln (aus wss. A.), F. 143°. *Acetylderivat* (*o*-Nitroacetanilindehydrocykloaminoeugenol),  $C_{18}H_{17}O_5N_3$ , tiefrote Nadelchen, F. 124°. *Äthyläther* (*o*-Nitrobenzolazoäthyleugenat),  $C_{18}H_{19}O_4N_3$  (aus verd. A.), rote, prismatische Schuppen, F. 72—73°, unl. in W., ll. in organischen Solvenzien. Erleidet beim Erhitzen mit 0,5%ig. NaOH Hydrolyse. — IX. *m*-Nitrobenzolazoeugenol,  $C_{15}H_{15}O_4N_3$ , glänzende, prismatische Nadeln, F. 106—107°. *Acetylderivat*,  $C_{18}H_{17}O_5N_3$ , rote Kristalle, F. 112°, l. in den organischen Solvenzien. *Äthyläther*,  $C_{18}H_{19}O_4N_3$ , rote, prismatische Schuppen (aus A.), F. 86°, unl. in W., l. in den üblichen organischen Solvenzien, unl. in verd. SS.

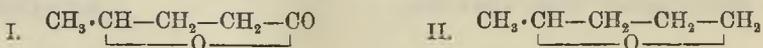
X. *m*-Brombenzolazoeugenol (*m*-Brombenzolmeshydrazoeugenol),  $C_{16}H_{15}O_3N_2Br$ , schm., entgegen den früheren Angaben (l. c.), bei 96°. Der entsprechende *Äthyläther*,  $C_{18}H_{19}O_3N_2Br$ , bildet rote Prismen (aus A.), F. 100—101°, unl. in W. und verd. HCl, l. in organischen Solvenzien. Wird durch Phenylhydrazin nicht reduziert. — XI. *p*-Chlorbenzolazoeugenol (*p*-Chlorbenzolmeshydrazoeugenol),  $C_{16}H_{15}O_3N_2Cl$ , rote, prismatische Nadeln (aus verd. A.), F. 117°. Das entsprechende *Acetylprod.* bildet gelbrote, prismatische Nadelchen,  $C_{18}H_{17}O_3N_2Cl$ , F. 113°, und der *Äthyläther*,  $C_{18}H_{19}ClO_2N_2$ , lange, gelbrote, glänzende Nadeln, F. 65°, unl. in W. und verd. Alkalien, l. in organischen Solvenzien. — XII. *p*-Brombenzolazoeugenol,  $C_{16}H_{15}O_3N_2Br$ , dunkelrote, prismatische Kristalle, F. 123—124°. Von allen untersuchten Azoegenolen zeigt dieses allein ein Ansteigen des Kp. des Lösungsmittels bei zunehmender Konzentration. Das entsprechende *Acetylprod.* bildet prismatische Kristalle,  $C_{18}H_{17}O_3N_2Br$ , F. 123°. Der entsprechende *Äthyläther*  $C_{18}H_{19}O_3N_2Br$  bildet prismatische Kriställchen, bei 68° erweichend, ohne zu schm., die sich leicht hydrolysieren. — XIII. *Dichlorbenzolazoeugenol* (*2,4*-*Dichlorbenzolmeshydrazoeugenol*) bildet rote Kristalle,  $C_{16}H_{14}O_3N_2Cl_2$ , F. 130°, bei etwas niedriger Temperatur bereits erweichend, das entsprechende *Acetylprod.* (*1,2,4*-*Dichloracetanilindehydrocykloaminoeugenol*), rotbraune Nadeln,  $C_{18}H_{16}O_3N_2Cl_2$ , F. 156°. (Gaz. chim. ital. 36. II. 1—48. 13/8. 1906. [Okt. 1905.] Cagliari. Chem. Univ.-Inst.)  
ROTH-Cöthen.

W. Marckwald u. R. Meth, *Über Erlenmeyer jun's zimtsaure Salze des Brucins* (vgl. ERLÉNMEYER JUN., Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3499; 39. 285. 1570; C. 1905. II. 1629; 1906. I. 670; II. 24; Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1177. 1966; C. 1906. I. 1422; II. 236). ERLÉNMEYER JUN. hat angegeben, dafs aus *natürlicher Zimtsäure* stets, aus *synthetischer S.* dagegen nur unter bestimmten Bedingungen in alkoh. Lsg. ein bei 135° schm. *Brucinsalz* erhältlich sei, dessen 1%ig. Lsg. inaktiv erscheine. Vff. dagegen hatten aus äquimolekularen Mengen beider SS. mit Brucin gleich stark aktive Fil. mit einem  $[\alpha]_D = -19,5^\circ$  gewonnen und schon hieraus geschlossen, dafs die beiden Salze von ERLÉNMEYER nicht dieselbe Zus. haben könnten. In der Tat haben Vff. jetzt feststellen können, dafs das bei 135° schm. Salz die Zus.  $C_{28}H_{38}O_4N_2 \cdot 2C_6H_5O_2$  besitzt u. in 1%ig. Lsg. nur ein  $[\alpha]_D = -4,2^\circ$  aufweist. Das zweite Mol. S. ist in diesem Salz als Kristallzimtsäure gebunden, denn beim Umlösen aus Bzl. bildet sich unter Abspaltung von 1 Mol. S. das schon von ERLÉNMEYER beschriebene Salz  $C_{28}H_{38}O_4N_2 \cdot 1C_6H_5O_2 + C_6H_5O_2$ . — Das bei 113° schm. Brucinsalz hat die Formel  $C_{22}H_{30}O_4N_2 \cdot C_6H_5O_2 + C_6H_5 \cdot OH$ . — Hiernach sind alle von ERLÉNMEYER auf die Darst. der verschiedenen Brucinsalze gegründeten Folgerungen bezüglich der Existenz mehrerer

stereoisomerer Zimtsäuren hinfällig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2598 bis 2600. 29/9. [23/7.] Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

F. W. Semmler, *Darstellung von  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ - u. s. w. Glykolen und deren Derivaten aus den zugehörigen  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ - u. s. w. Laktonen*. Die bisher bekannt gewordenen Verf. zur Gewinnung von Glykolen waren umständlich u. wegen der nur schwer zugänglichen Ausgangsmaterialien, sowie der geringen Ausbeuten meist auch recht kostspielig; relativ am besten brauchbar sind sie noch zur Darst. von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glykolen, während sie den Vf. bei der Bereitung der von ihm benötigten  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Laktone völlig im Stich ließen. — Da nun andererseits dem Vf. die den gesuchten Glykolen entsprechenden Laktone in grösserer Menge zur Verfügung standen, so versuchte er, diese zu den Glykolen zu reduzieren; hierbei zeigte es sich, daß die ätherartige Bindung des zwischen zwei Kohlenstoffatomen in einem Ringe stehenden Sauerstoffatoms durch Na u. Alkohol recht leicht aufspaltbar ist, und zwar unter B. von Aldehydalkoholen, die dann weiterhin in Glykole übergehen. Die Ausbeuten sind hierbei verhältnismässig gute (20—60%), doch ist zu berücksichtigen, daß — namentlich in der Benzolreihe, wenn  $\text{CH}_2(\text{OH})$  direkt an den Kern gebunden ist — die entstehenden Glykole durch die konz. alkal. Fl. weiter verändert werden können, indem sich die Methylolgruppe gleichzeitig zur Carboxylgruppe oxydiert und zur Methylgruppe reduziert. — Bei der *Darst. der Glykole aus den Laktonen* verfährt man am besten in der Weise, daß man 5 g Laktone in ca. 100 ccm sd. Äthyl- (nötigen Falles auch Amyl-)Alkohol aufnimmt, 15 g Na in Stücken rasch einträgt und etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde kocht, wobei man in dem Masse, wie sich Äthylat auszuschleiden beginnt, kleinere Mengen frischen A. hinzugibt. Ist die Reduktion beendet, so verd. man mit etwas W., treibt den A. im Dampfstrom ab, sättigt mit  $\text{NH}_4$ -Sulfat, äthert aus und fraktioniert den Rückstand der Ätherlsg. im Vakuum.

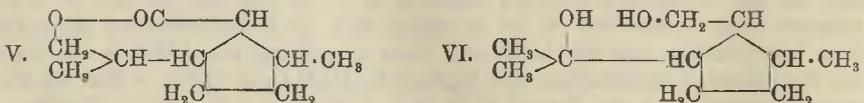
Aus dem  $\gamma$ -Valerolaktone (I.;  $\text{Kp}_{10}$ . 85°;  $\text{D}^{20}$ . 1,05474;  $n_D^{20} = 1,43617$ ) entstand so das *Pentandiol-(1,4)*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  ( $\text{Kp}_{10}$ . 124—126°;  $\text{D}^{25}$ . 0,9857) neben  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure, die durch Behandeln mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in das Laktone zurückverwandelt und dann nochmals reduziert wurde. — 3-stünd. Erhitzen mit A. + HCl führte das Glykol in *Amylenoxyd-(1,4)* (II.) über. — Das *Pulegensäurelaktone*



(IV. oder V.) erhält man am einfachsten durch nur 3 Min. lange Einw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf die S., der nach WALLACH (LIEBIGS Ann. **327**. 128; C. 1903. I. 1412)

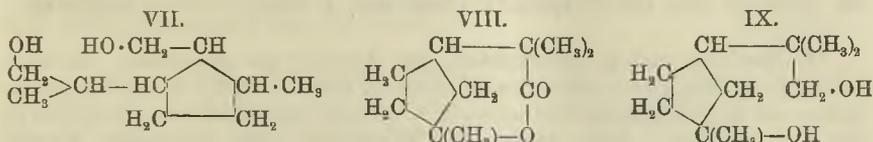


die Formel III. zukommt;  $\text{Kp}_{10}$ . 121°;  $\text{D}^{20}$ . 1,0182;  $n_D = 1,4606$ . — Die bei der Reduktion mit Na + A. in einer Ausbeute von ca. 40% gewonnene *Verbindung*  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  kann ein  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Glykol (VI. oder VII.) sein;  $\text{Kp}_{10}$ . 137—140°;  $\text{D}^{20}$ .

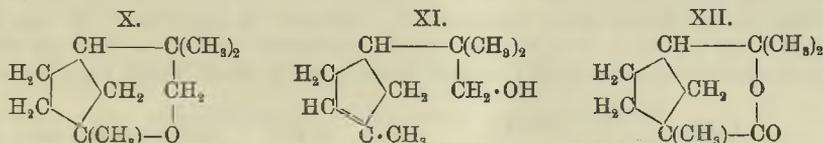


0,9945;  $n_D^{20} = 1,4715$ ; durch Behandeln mit alkoh. HCl oder konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  läßt es sich in ein *Oxyd*  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  umwandeln. —  $\alpha$ -Fencholensäure, aus dem Rohfencholen-

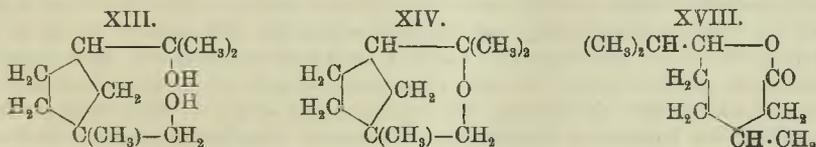
nitril nach Entfernung der beigemischten  $\beta$ -Verb. durch Verseifen nach COCKBURN (J. Chem. Soc. London 75. 506; C. 99. II. 115) dargestellt, geht bei der Behandlung mit konz.  $H_2SO_4$  in einen isomeren Körper  $C_{10}H_{16}O_2$  über, den CZERNY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2287; C. 1900. II. 859) bereits in den Händen gehabt, aber bezüglich der Konstitution noch nicht aufgeklärt hat. — Vf. stellte fest, daß hier ein Laktone vorliegt, welches zwar selbst von sd. konz. Alkali nicht aufgespalten wird, aber bei 2-tägigem Schütteln mit verd. Lauge eine bei 105–107° schm. Verb.  $C_{10}H_{16}O_3$  liefert, die eine einbasische S. darstellt und mit SS. die bei 77–78° schm. Verb.  $C_{10}H_{16}O_2$  zurückbildet. Letztere ist daher ein Laktone und erhält demgemäß an Stelle der von CZERNY gebrauchten Bezeichnung „Oxyfenchon“ den Namen  $\alpha$ -Fencholensäurelaktone, sowie die Formel VIII. — Die Reduktion mit Na + A. führte zum  $\alpha$ -Fencholensäureglykol (IX.); Ausbeute ca. 60%; F. 59–60°;  $Kp_{11}$ . 158



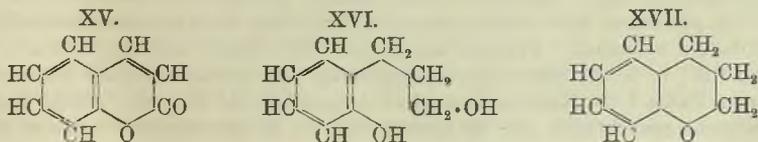
bis 161°; geht unter der Einw. von sd. verd.  $H_2SO_4$  in ein Oxyd  $C_{10}H_{16}O$  (X.) über, das identisch sein dürfte mit dem von WALLACH aus dem Fencholenalkohol (XI.) gewonnenen „Fenchenol“. — Aus der  $\beta$ -Fencholensäure und konz.  $H_2SO_4$  hat Vf. das  $\beta$ -Fencholensäurelaktone (XII.) erzielt; F. 68–69°;  $Kp_8$ . 116–118°;  $D^{25}$ . 1,0343;



$n_D = 1,46757$ . — Liefert mit Na + A. das  $\beta$ -Fencholensäureglykol (XIII.); kristallisiert nur schwer;  $Kp_{8-9}$ . 142–143°; Ausbeute ca. 50%; ließ sich in ein Oxyd  $C_{10}H_{16}O$  (XIV.) überführen.



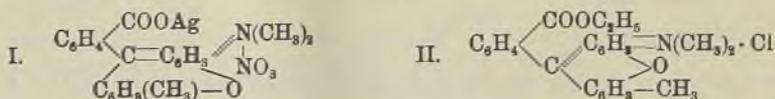
Die B. von Glykolen aus  $\delta$ -Laktone wurde am Cumarin (XV.) studiert, das bei der Einw. von Na + A. ca. 60% *o*-Oxydihydrozimtalkohol (XVI.) und gleichzeitig *o*-Oxydihydrozimtsäure,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , lieferte, die sich in ihr Anhydrid, das Dihydrocumarin (Melilotol) verwandeln ließ, welches seinerseits von neuem reduzierbar ist. — Der Phenolalkohol XVI. ( $Kp_8$ . 177–178°;  $D^{20}$ . 1,1293;  $n_D = 1,55984$ ; Mol.-Refrakt. 43,52 spaltet mit  $H_2SO_4$  nur schwer W. ab, ergibt aber bei 3-stünd. Erhitzen mit alkoh. HCl auf 150° die berechnete Menge seines zugehörigen Oxyds, des Chromans (XVII.), welches hierdurch leicht zugänglich ge-



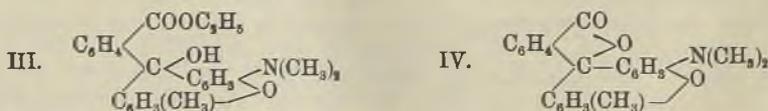
worden ist.  $K_p$ , 93,5°;  $D^{20}$ , 1,0587;  $n_D = 1,54437$ ; Mol.-Refrakt. 39,98. — Die Benzoylverb. des *o*-Oxydihydrozintalkohols schm. bei 99—100°.

Als ersten Repräsentanten der  $\epsilon$ -Laktone hat Vf. das nach BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 858; C. 1900. I. 1022) bei der Einw. von CAROSCHER S. auf Menthen entstehende  $\epsilon$ -Lakton der Dimethyl-2,6-oktanol-3-säure-8 (XVIII.;  $K_{p_{15}}$ , 137—140°;  $D^{20}$ , 0,9749;  $n_D^{20} = 1,45962$ ) mit Na + A. behandelt und hierbei mit einer Ausbeute von ca. 20% das  $\beta, \zeta$ -Glykoldimethyl-2,6-oktandiol-3,8,  $(CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  ( $K_{p_{10}}$ , 147°), gewonnen. — Bei der Reduktion des Phthalids,  $C_8H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$ , liefs sich die primäre B. des Phthalalkohols,  $C_8H_4(CH_2 \cdot OH)_2$ , beobachten; letzterer wurde jedoch von alkoh. Kali unter gleichzeitiger Oxydation und Reduktion rasch weiter verändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2851—57. 29/9. [23/7.\*] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

E. Noelting und K. Dzewoński, Zur Kenntnis der Rhodamine. (II. Mitteilung; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3516; C. 1905. II. 1632.) Einige Rhodamine liefern mit überschüssigem Silbernitrat in A. sehr gut kristallisierende Doppelverb. aus je 1 Mol. Salz u. Base, während bei Anwendung genau äquimolarer Mengen, sowie auch beim Umlösen der Prodd. aus reinem A. Zers. eintritt. — Tetraäthylrhodaminsilbernitrat,  $C_{28}H_{40}O_3N_3 \cdot AgNO_3$ . Bläulichgrüne, metallisch glänzende Blättchen aus A. + etwas  $AgNO_3$ . — Aporphodaminsilbernitrat,  $C_{28}H_{19}O_3N \cdot AgNO_3$ . Hellrote, goldglänzende Blättchen; zerfällt beim Schütteln mit k. W. unter Abscheidung freier Base. — Da es nicht gelang, die Verb. durch Behandeln mit Alkyljodiden in Aporphodaminester umzuwandeln, erscheint es zweifelhaft, ob hier ein Ag-Salz der Formel I. oder lediglich ein Additionsprod. vorliegt. — Das gesuchte Aporphodaminäthylesterchlorid (II.) konnte dagegen leicht durch 8-stdg. Einleiten von

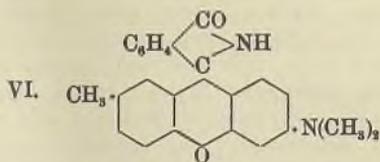
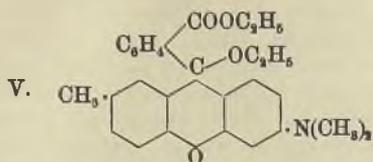


HCl-Gas in die sd. alkoh. Lsg. der Aporphodaminbase gewonnen werden. Hellrote, goldglänzende Nadeln aus W.; schm. bei 95° und enthält 5 Mol.  $H_2O$ , von denen es 4 im Vakuum über  $H_2SO_4$ , das fünfte aber erst bei 120° verliert; all. in k. A., zl. in k. W.; in sd., sehr verd. HCl leichter l. als Aporphodaminchlorid; färbt tannierte Baumwolle gelblich rot, und zwar etwas bläustichiger, jedoch intensiver und bedeutend waschechter als das Salz des Aporphodamins selbst. — Fügt man zu einer wss. Lsg. des Estersalzes ätzende oder kohlensaure Alkalien, so entsteht zunächst eine mit gelber Farbe in Ä. l. Substanz, welche die Pseudocarbinolbase des Aporphodaminesters (III.) sein dürfte, durch Verseifung und Laktonisierung jedoch leicht in die eigentliche Aporphodaminbase (IV.) übergeht. — Ganz die gleiche Umwandlung



bewirkt feuchtes  $Ag_2O$ , während ein Diäthyläther, der Aporphodaminäthylestercarbinoläther (V.), gewonnen wird, sobald man die alkoh. Lsg. des Aporphodaminesterchlorids mit Alkalien behandelt. Prismen aus A.; F. 105°; leicht und fast farblos l. in k. A., Ä., Bzl.; in h. SS. unter Alkoholabspaltung und Rückbildung des Esterchlorids mit roter Farbe l. — Noch anders wirkt Ammoniak auf eine sd., alkoh. Lsg. des Aporphodaminesterchlorids ein: Es entsteht das in A. viel schwerer l., keine Färbe-

eigenschaften zeigende *Aporhodaminimid* (VI). Prismen aus A., die  $\frac{1}{2}$  Mol.  $C_8H_5 \cdot OH$



enthalten, das sie bei  $180^\circ$  verlieren, aber beim Umlösen aus A. wieder aufnehmen. Die alkoholfreie Verb. schm. bei  $227^\circ$  und l. sich — im Unterschied zum Aporhodamin — in sd. verd. SS. unter B. farbloser Salze, die sehr gut kristallisieren. Bei 10-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kali, sowie beim Kochen mit konz. Mineralsäuren blieb das Imid nahezu völlig unverändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2744—49. 29/9. [30/7.] Mülhausen i. Els. Chemieschule.)

STELZNER.

J. J. von Boguski, *Über Dibenzylnaphtalin*. Bei der Kondensation aromatischer *KW*-stoffe mit Benzylchlorid kann an Stelle des meist gebräuchlichen  $AlCl_3$  auch sehr fein gepulvertes Aluminium Verwendung finden. Gibt man z. B. zu einem Gemisch von 350 g *Naphtalin* und 125 g Benzylchlorid auch nur ein minimales Quantum dieses Metalls hinzu, so beginnt beim Erhitzen lebhaftes  $HCl$ -Entw., und es bildet sich ein Gemenge benzylierter Naphtaline; die unter 34 mm Druck bei  $199$ — $250^\circ$  übergehenden Fraktionen (ca. 100 g) bestanden aus 1- u. 2-Benzylnaphtalin, dann folgte bis  $273^\circ$  ein gelbliches, stark grün fluoreszierendes, zähfl. Öl (10,7 g), das im Laufe von 1—2 Jahren kleine Mengen (1,6 g) von Kristallen absonderte. Letztere gingen beim Umlösen aus A. in trikline (Weiberg) Nndeln vom F.  $146,5^\circ$  über und erwiesen sich als ein in Bzl., Bzn., Ä., Chlf. u. Eg. ll., in A. schwerer l. *Dibenzylnaphtalin*,  $C_{10}H_8(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ , dessen Konstitution jedoch aus Mangel an Substanz bisher nicht aufgeklärt werden konnte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2866 bis 2869. 29/9. [30/6.])

STELZNER.

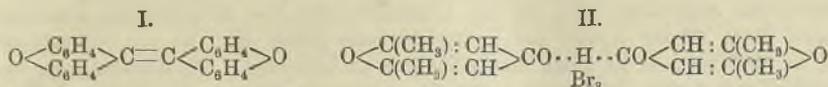
A. Hantzsch und Oskar Denstorf, *Über die Anlagerung von Halogenen und Perhalogenwasserstoffsäuren an Sauerstoffverbindungen*. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den sogen. „molekularen Additionsprodukten“, d. h. mit den Additionsprodd. solcher Verbb., die, zwar im Sinne der Strukturchemie gesättigt, dennoch unter gewissen Bedingungen noch nicht befriedigte, wechselnde Affinitätskräfte zu äußern vermögen. Diese an gewissen Atomen latenten Affinitäten werden meist nicht als prinzipiell, sondern nur als graduell verschieden von den gewöhnlichen „Hauptvalenzen“ betrachtet und sollen eine gewisse Teilbarkeit besitzen, um die Mannigfaltigkeit der Anlagerungsverhältnisse zu erklären. Die Arbeit behandelt die Anlagerung von Halogenen an Sauerstoffverbb., und zwar folgende beiden Gruppen von bisher noch nicht bekannten Anlagerungsprodd.: 1. Perhaloide, d. h. Prodd. der Anlagerung von Jod u. Brom an organische Sauerstoffverbb., die speziell ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom enthalten. — 2. Hydroperhaloide, d. h. Prodd. der Anlagerung von Perjod- und Perbromwasserstoff ( $HJ_n$  und  $HBr_n$ ) an organische Sauerstoffverbb., besonders an ungesättigte Ketone von der Art des Dibenzalacetons.

1. Perhaloide. Am besten charakterisiert sind die Verbb. des  $\alpha$ -Diäthoxydinaphtostilbens, dessen beide Modifikationen sich hierbei völlig gleich verhalten. Dasselbe liefert verschiedene dunkelfarbige Jodadditionsprodd. bis zum Tetrajodid. Auch das gewöhnliche farblose Dibromid dieser Verb. liefert solche bis zum Dibromidtetrajodid. Das *Dixanthylen* liefert sogar anscheinend Prodd. bis zum Dekajodid. Auch analoge farbige Bromadditionsprodd. existieren, sind aber viel



M. tiefschwarz. Der rasch abgesaugte dunkle Nd. gibt mit alkoh.  $\text{NH}_3$  unverändertes Ausgangsmaterial, das also an der Äthylenbindung noch kein Brom addiert hat. An trockener Luft wird die Verb. unter Bromverlust weifs unter Übergang in das normale farblose Dibromid.

*Dixanthylen* (I) (GURGENJANZ, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2310) bildet mit Jod in  $\text{CS}_2$  oder Chlf. einen schwarzen, bei langsamer Abscheidung feinkristallinischen Nd. von *Dixanthylen-tetrajodid*,  $\text{J}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{OJ}_2$ . F. ca.  $135-140^\circ$  unter Zers. Bei Ggw. von viel überschüssigem Jod nimmt das Tetraajodid



noch mehr Jod auf und bildet anscheinend ein *Okto-*, resp. *Dekajodid*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_9\text{J}_8$  oder  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_9\text{J}_{10}$ . — *Dixanthylen-tetrabromid*,  $\text{Br}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{OBr}_2$ . Aus den Komponenten in  $\text{CS}_2$ . Ziegelroter Nd. Zers. sich bei  $215-220^\circ$ . Bleibt in den meisten Lösungsmitteln ausser Ä. unverändert.

*Dimethylpyron* bildet mit Jod in Chlf. oder  $\text{CCl}_4$  ein Additionsprod., das sich nicht isolieren, wohl aber kryoskopisch (in Äthylenbromid) nachweisen liess. Im Anschluss hieran wurden zahlreiche kryoskopische Bestst. von Gemischen zweier Stoffe in Äthylenbromid gemacht.

*Bis-Dimethylpyronhydrotribromid*,  $(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2)_2\text{HBr}_3$  (II.). Aus den Komponenten in feuchtem Ä. Orangefarbiger, flockiger Nd. F. ziemlich scharf  $140-142^\circ$ . Kristallisiert aus Eg. oder Chlf. in granatroten Nadeln, l. in Ä. unter allmählicher Zers., swl. in  $\text{CS}_2$  und PAe. — *Bis-Dibenzalacetonydro-pentajodid*,  $[(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH})_2\text{CO}]_2\text{HJ}_5$ . Aus Dibenzalacetone, Jod u. Jodwasserstoff in Bzl. Braunschwarzer, voluminöser Nd. Zers. sich unscharf bei  $122-128^\circ$ , l. in h. Eg. — *Bis-Dianisalacetonydro-pentajodid*,  $(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3)_2\text{HJ}_5$ . Entsteht analog. Schwarzgrauer, amorpher Nd. Zers. sich bei  $137-142^\circ$ . Behandelt man dasselbe mit Ä. oder Eg., so erhält man *Bis-Dianisalacetonydro-trijodid*,  $(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3)_2\text{HJ}_3$ . Rotviolette Prismen, F.  $165$  bis  $167^\circ$ , l. in sd. Eg. mit fuchsiner Farbe, bei rascher Abkühlung in grün-schwarzen Nadelchen vom F.  $156-159^\circ$ , aber gleicher Zus. abgeschieden. — *Bis-Monoanisalacetonydro-pentajodid*,  $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3)_2\text{HJ}_5$ . Aus den Komponenten in  $\text{CCl}_4$ . Blauschwarze Blättchen. Zers. sich bei  $116-122^\circ$ . (LIEBIGS Ann. 349. 1-44. 6/8. [27/5.] Leipzig. Chem. d. Univ.)

POSNER.

A. Pochettino, Über den photoelektrischen Effekt beim Anthracen. (Cf. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 355; C. 1906. I. 1785.) Vf. hat früher beim Anthracen und ähnlichen Körpern Ermüdungserscheinungen konstatiert. In dieser Arbeit wird der Grund dazu gesucht; ferner soll der photoelektrische Effekt beim Anthracen mit dem des Zinks verglichen werden. Die Substanz wird, wie üblich, auf eine geladene Platte gebracht, der ein Metalldrahtnetz gegenübersteht, das mit einem Elektrometer verbunden ist; durch das Netz hindurch wird die untere Platte vom Lichtbogen bestrahlt. Es ist mit einem Kupfercylinder gekoppelt, der der Strahlung eines Radiotellarpräparats ausgesetzt ist, also das photoelektrisch aufgeladene Metallnetz zu entladen strebt. Wählt man die Stärke des Präparats und die Dimensionen günstig, so sind die Elektrometerrausschläge in jedem Augenblick dem Ionisierungsvermögen des Anthracens oder dergl. proportional. Für reines amalgamiertes Zn und reines Anthracen in Schuppenform ergibt sich ziemlich der gleiche photoelektrische Effekt. Schmilzt oder presst man das Anthracen zusammen, so steigt die Aufladung schnell bis zu einem Maximum, um dann rasch asymptotisch auf Null abzunehmen. Die Ausschläge lassen sich durch eine Exponentialfunktion

$A(e^{-h\nu} - e^{k\nu})$  darstellen. Die Erklärung, daß das im ultravioletten Licht entstehende Dianthracen keinen photoelektrischen Effekt gibt, hält nicht Stich. Denn die Umwandlung geht nur sehr langsam vor sich, Legg. von Anthracen zeigen die Abnahme des photoelektrischen Effekts nicht, wohl aber Phenanthren, das kein Umwandlungsprod. gibt. Vf. glaubt, daß die negativen Ionen der ionisierten Luft an das Netz gehen, während die positiven beim Anthracen bleiben und schliesslich das elektrische Feld zwischen Netz und Anthracenoberfläche vernichten. Vf. arbeitet mit verschiedenen dicken Anthracenschichten: je dicker die Schicht des guten Dielektrikums Anthracen wird, die die Oberfläche von der aufgeladenen Unterlage trennt, desto stärker nimmt der photoelektrische Effekt ab. Ist die Schichtdicke nur ca. 0,02 mm, so ist kaum eine Abnahme zu bemerken. Mit Phenanthren und verschiedenen Sorten Anthracen erhält Vf. analoge Resultate. Die positive Ladung läßt sich abheben und elektroskopisch nachweisen. Mit geschmolzenem Anthracen erhält man keine guten Resultate, weil die Substanz sich beim Schmelzen auf Metall verunreinigt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 171—79. 5/8.\*)  
W. A. ROTH-Greifswald.

**E. Beckmann u. W. Gabel**, *Über die Molekulargröße des Indigos*. Veranlaßt durch die verschiedenen Resultate, welche VAUBEL (Chem.-Ztg. 25. 725; Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie I. 39; C. 1901. II. 779; 1902. I. 936) bei der Best. des Mol.-Gew. des Indigos nach der BECKMANNschen Gefrierpunktmethode erhielt, haben Vf. eine Kontrolle und Ergänzung dieser Best. vorgenommen.

I. Ebullioskopische Verss.: Die Bestst. geschahen nach der Methode des direkten Heizens in dem von E. BECKMANN (Z. f. physik. Ch. 53. 129; C. 1905. II. 1076) angegebenen App., in welchen der Indigo als loses Pulver in Körbchen aus Platindrahtnetz eingeführt wurde. Während VAUBEL in gefrierendem Phenol u. p-Toluidin den doppelten Wert für das der VON BAEYERSchen Indigoformel entsprechende Mol.-Gew. fand, erhielten Vf. in siedendem Chinolin (worin Indigo nicht merkbar flüchtig ist), Anilin, Phenol und p-Toluidin stets den einfachen Wert (vgl. auch SCHOLL u. BERBLINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3430; C. 1903. II. 1278). Zugleich wurde die molekulare Siedepunktserhöhung des Phenols u. des p-Toluidins neu bestimmt und im Mittel zu 34,40, bezw. 41,40 gefunden.

II. Kryoskopische Verss.: Da Indigo in Anilin, Phenol und p-Toluidin nur wenig l. ist, wurde stets auch die maximale Erniedrigung bestimmt. Als äußeres Bad diente bei Anilin ein kryohydratisches Gemenge von KCl und MgSO<sub>4</sub>, dessen Temperatur 2° unter dem E. des Anilins lag, während bei Phenol und p-Toluidin die Aufsentemperatur 0,5° unter der Gefriertemperatur lag. Die Bestst. in Anilin und in Phenol stimmten auf das einfache Molekül, während VAUBEL in Anilin den einfachen, in Phenol den doppelten Wert fand. In p-Toluidin wurde in Übereinstimmung mit VAUBEL ebenfalls der doppelte Wert gefunden. Da im letzteren Falle durch Abcentrifugieren der Lsg. völlig farblose Kristalle von p-Toluidin erhalten wurden, lag keine feste Lsg. vor. Auch bei Wiederholung der Gefrier-verss. mit p-Toluidin unter genauer Einhaltung der Konvergenztemperatur, wobei der Gefrierpunkt sehr lange absolut konstant blieb, sowie bei Versuchen, die von O. Liesche ausgeführt wurden, ergaben sich Doppelmoleküle von Indigo. Diese sind aber nach den ebullioskopischen Bestst. beim Kp. des p-Toluidins bereits wieder in einfache Moleküle zerfallen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2611—18. 29/9. [14/7.] Leipzig. Lab. f. angewandte Chem. der Univ.)  
HAHN.

**L. Spiegel u. A. Utermann**, *Die Reduktion des o,p-Dinitrophenylpiperidins*. Von den pharmakologisch interessanten Derivaten der Aminophenylpiperidine ist das Acetyl-4-aminophenylpiperidin (LELLMANN, GELLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21.

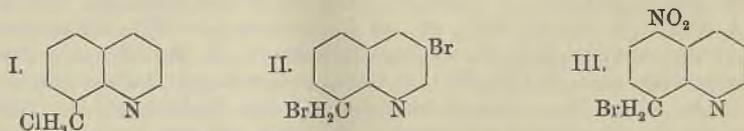
2286) bekannt und physiologisch untersucht. Weitere Verbb. dieser Körperklasse haben die Vff. durch Reduktion des *o,p*-Dinitrophenylpiperidins gewonnen, das sie unter Modifikation des von LELLMANN u. GELLER angegebenen Verf. darstellten. Während LELLMANN und GELLER aus dem Dinitrokörper infolge zu energischer Reduktion Cl-haltige Verbb. erhielten, konnten die Vff. diesen durch  $\text{SnCl}_2$  u. nicht zu konz.  $\text{HCl}$  unter Vermeidung von Temperaturerhöhung je nach den Versuchsbedingungen sowohl zu *o,p*-Diaminophenylpiperidin, als auch zu *o*-Amino-*p*-nitrophenylpiperidin reduzieren. Die Stellung der Nitrogruppe in letzterer Verb. wurde durch ihre Überführung in *p*-Nitrophenylpiperidin mittels Diazork. ermittelt. Bei der Reduktion des Dinitrokörpers mittels Schwefelammonium in alkoh. Lsg. wurde neben der genannten Aminonitroverb. in geringer Menge das *p*-Amino-*o*-nitrophenylpiperidin erhalten.

Experimenteller Teil. Man trägt in eine alkoh. Lsg. von 2,4-Dinitrochlorbenzol allmählich 2 Mol. Piperidin ein, wobei die Temperatur  $45^\circ$  nicht übersteigen darf, und kocht dann bis zur vollständigen Lsg. Das beim Erkalten sich ausscheidende *o,p*-Dinitrophenylpiperidin,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ , kristallisiert man zweckmäßig aus  $\text{CS}_2$  um; ll. in Lg. u.  $\text{CS}_2$ . — Der Dinitrokörper wird mit  $\text{HCl}$  (D. 1,12) versetzt, durch allmähliche Zugabe von konz.  $\text{HCl}$  (D. 1,19) zur Lsg. gebracht und das Gemisch in eine Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  in  $\text{HCl}$  (D. 1,12) eingetragen. Das durch  $\text{KOH}$  ausgefällt und über das Hydrochlorid gereinigte *o,p*-Diaminophenylpiperidin,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$ , kristallisiert aus Ä. in verflizten Nadeln, aus Lg. in Prismen; F.  $76^\circ$ ; unl. in W., l. in A., Bzl., Aceton, weniger l. in Lg.; in unreinem Zustande färbt es sich rot und verharzt. —  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\cdot\text{HCl}$ . Nadeln (aus wss. A. durch Ä.), schm. unscharf bei  $225^\circ$ ; ll. in W., zwl. in Methylalkohol; swl. in absol. A. — Die durch Kochen der salzsauren Diaminoverb. mit Acetanhydrid erhaltene Diacetylverb.,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$ , scheidet sich aus A. oder Lg. in grauweißen, wachsglänzenden Blättchen vom F.  $183^\circ$  ab. —  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\cdot\text{HCl}$ . Zu Drusen vereinigte Nadeln (aus 5 Tln. A. und 1 Tl. Ä.), F.  $245^\circ$ ; zwl. in A., leichter l. in W. — Aus dem *o,p*-Diaminophenylpiperidin und Chlorkohlensäureester in Ä. entsteht das Piperidophenylendiurethan,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; rhombische Tafeln aus Aceton + Lg., ll. in A., wl. in W. — Aus K-Isocyanat und dem Hydrochlorid der Diaminobase wird der Piperidophenylendiharnstoff,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2$ , erhalten; zu Sternen vereinigte Nadeln aus Aceton + Lg.; F.  $190^\circ$ ; ll. in A., Aceton u. Essigsäure; wl. in h. W.; unl. in Bzl., Ä., Lg. u. Chlf.

Beim Kochen einer mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigten Lsg. von *o,p*-Dinitrophenylpiperidin in wenig A. wird neben wenig *p*-Amino-*o*-nitrophenylpiperidin (s. u.) das *o*-Amino-*p*-nitrophenylpiperidin,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{NH}_2$ , erhalten, das sich infolge seiner geringeren Löslichkeit in Lg. von ersterer Verb. trennen läßt. Wird die Reduktion ohne Erwärmen ausgeführt oder die Dinitroverb. in der oben angegebenen  $\text{HCl}$ -Lsg. mittels  $\text{SnCl}_2$  + konz.  $\text{HCl}$  unter Eiskühlung reduziert, so resultiert als einziges Reaktionsprod. der *o*-Amino-*p*-nitrokörper; Prismen oder Säulen aus Lg., F.  $86^\circ$ ; sll. in Aceton, Bzl.,  $\text{CS}_2$ , Essigsäure etc.; swl. in W.; ist mit Wasserdampf flüchtig. — Durch Eintragen von festem  $\text{NaNO}_2$  in die sd. alkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. des *o*-Amino-*p*-nitrophenylpiperidins bildet sich das *p*-Nitrophenylpiperidin (LELLMANN, GELLER); gelbe Blätter mit schwachblauem Reflex (aus Lg.), F.  $105,5^\circ$ . —  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3\cdot 2\text{HCl}$ . Kristallpulver; zers. sich ätherfeucht an der Luft; gibt bei längerem Liegen im Vakuum  $\text{HCl}$  ab. — Sulfat. Aus A. durch Ä. fällbar; zers. sich an der Luft. — Acetylverb. des *o*-Amino-*p*-nitrophenylpiperidins,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Gelbe Prismen (aus Lg.), F.  $106^\circ$ ; ll. in A., weniger l. in Lg.; färbt sich am Licht oberflächlich. — Piperido-4-nitrophenyl-2-urethan,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , aus Chlorkohlensäureester und der Aminonitroverb. in Ä. dargestellt; blaßgelbe Nadeln aus Aceton + W.; hellgelbe Kristallwarzen aus Ä. + Lg., F.  $120^\circ$ . — Der aus der Amino-

nitroverb. in Bzl. durch Phosgen in Toluol erhaltene *Dipiperido-4-nitrophenyl-2-harnstoff* kristallisiert aus Aceton + Lg. in hellgelben, zu Warzen vereinigten Nadeln und aus Aceton + W. oder aus Methylalkohol in langen Nadeln, F. 206°. — *o-Nitro-p-aminophenylpiperidin*,  $C_{11}H_{15}O_2N_3$ . Schwarzrote Nadelbüschel aus Lg., F. 112,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2631—38. 29/9. [26/7.] Berlin. Chem. Abteil. des pharmakol. Inst.) SCHMIDT.

Joh. Howitz u. Paul Nöther, *Über Halogenderivate des o-Toluchinolins und Nitro-o-chinolinaldehyds*. Da der o-Chinolinaldehyd (HOWITZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1273; C. 1902. I. 1063; HOWITZ, SCHWENK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1280; C. 1905. I. 1410) sich nicht direkt nitrieren läßt, sollte der Vers. gemacht werden, durch Nitrierung des  $\omega$ -Brom-o-toluchinolins zu einem Nitroderivat und von diesem über den entsprechenden Alkohol oder das Jodid zu einem Nitro-o-chinolinaldehyd zu gelangen. — Durch Bromierung des o-Toluchinolins hat VOLGER (Dissert., Freiburg i/Br. 1896) das  $\omega$ -Brom-o-toluchinolin und aus diesem ein in gelben Nadeln kristallisierendes Nitroderivat vom F. 97° erhalten. Nach den Unterss. der Vff. liegt in letzterer Verb. kein Bromderivat, sondern das *Nitro- $\omega$ -chlor-o-toluchinolin*,  $C_{10}H_7ClN(NO_2)$ , u. in dem bisher als  $\omega$ -Brom-o-toluchinolin (VOLGER l. c., MÜLLER, Dissert. Freiburg i/Br. 1897, LANG, Dissert. Freiburg i/Br. 1898), das  $\omega$ -Chlor-o-toluchinolin (I.) vor. Die B. des Chlorderivats erklärt sich in der Weise, daß durch Einw. von starker HCl auf das aus dem o-Toluchinolinhydrobromiddibromid bei 180° erhaltene Reaktionsprod. bei 60—70° das leicht bewegliche Bromatom in dem primär gebildeten Bromderivates fast vollständig durch Cl ausgetauscht wird. — Reines  $\omega$ -Chlor-o-toluchinolin (I.) erhält man beim 1—2-stünd. Erhitzen des nach den Angaben von LANG dargestellten Prod. mit konz. HCl auf 150°; Nadeln oder glasglänzende Tafeln aus w. PAe., F. 56°. — Die von HOWITZ u. SCHWENK



(l. c.) als  $\omega, \beta$ -Dibrom-o-toluchinolin beschriebene Verb. ist im wesentlichen das  $\omega$ -Chlor- $\beta$ -brom-o-toluchinolin,  $C_{10}H_7NClBr$ . Ferner muß es in den früheren Publikationen über o-Chinolinaldehyd (s. o.) statt  $\omega$ -Brom- stets  $\omega$ -Chlor-o-toluchinolin und statt  $\omega, \beta$ -Dibrom-  $\omega$ -Chlor- $\beta$ -brom-o-toluchinolin heißen.

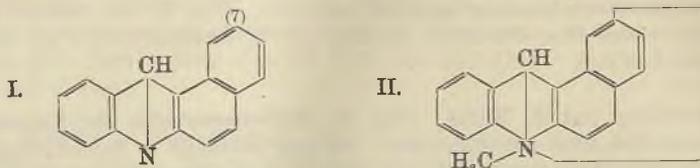
Durch Lösen des Reaktionsprod., das nach MÜLLER oder LANG durch Erhitzen des bromwasserstoffsäuren o-Toluchinolindibromids entsteht, in einer Lsg. gleicher Volumina konz.  $H_2SO_4$  und W. und Füllen mit W. wird das  $\omega$ -Brom-o-toluchinolin,  $C_9H_8N \cdot CH_2Br$ , erhalten; Nadeln oder Prismen aus PAe.; F. 84°. —  $C_{10}H_8NBr \cdot HBr$ . Blättchen oder Nadeln, schwärzen sich gegen 250°, schm. nicht bis 320°; scheint beim Trocknen u. Liegen an der Luft HBr abzugeben. — Aus der schwefelsäuren Mutterlauge des Bromtoluchinolins wird durch KOH unter Eiskühlung das  $\omega, \beta$ -Dibrom-o-toluchinolin (II.) gefällt; Blättchen aus h. A., F. 145°. — Das Monobromderivat gibt mit konz.  $H_2SO_4$  +  $HNO_3$  (D. 1,52) das *ana-Nitro- $\omega$ -brom-o-toluchinolin* (III.); Nadeln oder Prismen aus h. A.; F. 116°; ll. in h. A. — Bei 2-stündigem Kochen des Nitro- $\omega$ -chlor-o-toluchinolins in A. mit einer konz. wss. Lsg. von KJ bildet sich das *ana-Nitro- $\omega$ -jod-o-toluchinolin*,  $C_9H_5N(NO_2) \cdot CH_2J$ ; hellgelbe Nadeln aus h. A., F. 142°; färben sich am Licht dunkel. — Durch Kochen des Nitrojodtoluchinolins mit gleichen Volumenteilen  $HNO_3$  (D. 1,4) und W. bis zum Verschwenden des Jods wird der *ana-Nitro-o-chinolinaldehyd*,  $O_2N \cdot C_9H_5N \cdot CHO$ , erhalten; Nadelchen aus h. W.; F. 146—147°; fast unl. in k. W., reichlicher beim

Erwärmen; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. unter B. der entsprechenden Carbon-säure. — Durch  $\text{CrO}_3$  wird der Aldehyd in w. verd. schwefelsaurer Lsg. zu der *ana-Nitro-o-chinolin-carbonsäure* oxydiert; gelbliche, in k. W. wl. Nadeln; F. 212°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2705–13. 29/9. [30/7.] Freiburg i/Br. Phil. Abteil. d. chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

**E. Noelting und E. Witte, Über die Färbereigenschaften der Kondensationsprodukte von Chinaldin mit Aldehyden.** Das aus Chinaldin u. Benzaldehyd erhaltliche *Benzalchinaldin*,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , ist ein Chromogen, welches bei der Einführung auxochromer Gruppen, wie  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  oder  $\text{o}(\text{OH})_2$ , kräftige Farbstoffe liefert, aber auch schon als solches färberische Eigenschaften zeigt. So färbt eine 3%ige Lsg. des Chlorhydrats Wolle und Seide zwar nur schwach, tannierte Baumwolle dagegen intensiv gelb. — Ähnlich, aber grünstichiger, färbt auch das *p-Nitrobenzalchinaldin*,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ . — Die *o-Nitroverb.* (hellgelbe Nadeln; F. 147°; das Hydrochlorid schm. bei 275°), wie auch das *m-Nitroderivat* (F. 233°) ziehen auf tannierter Baumwolle gelb, färben Wolle u. Seide aber nur sehr wenig an; auch die Chinaldinkondensationsprodd. aus *Piperonal* und dessen *Nitroderivat* verhalten sich ganz analog. — Zur Darst. der *Benzalchinaldine* empfehlen Vf., äquimolare Mengen Aldehyd und Base unter Zusatz von etwas konz. HCl (nicht  $\text{ZnCl}_2$ ) 10 Stdn. zu erwärmen, dann in W. aufzunehmen u. die Chlorhydrate durch Zufügen von W. zu fällen. — *p-Dimethylaminobenzalchinaldin*,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , aus den Komponenten durch  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 150° gewonnen; hellgelbe Blättchen aus A., braungelbe, flache Nadeln aus Bzl.; F. 177°; l. in A., Eg., Bzl.; Lsg. in verd. SS. bordeauxrot; aus der Bzl.-Lsg. fällt HCl-Gas ein gelbes Polychlorhydrat, das sich im Vakuum rötet u. in wss. Lsg. das rotbraune Doppelsalz  $(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$  liefert. — Pikrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ . Braunrote Blättchen aus Bzl. — Das aus *p-Aminobenzaldehyd* + Chinaldin, sowie durch Reduktion des Nitrokörpers dargestellte *p-Aminobenzalchinaldin* schm. bei 154° und färbt sich beim Trocknen lebhaft rot. — Chlorhydrat. Hellrote, an der Luft bald intensiv rot werdende Nadelchen; F. 273°; erzeugt auf tannierter Baumwolle ein schönes Rot, auf Wolle und Seide ein Orange. — Das bereits bekannte *3,4-Dioxybenzalchinaldin* besitzt gleichzeitig die Eigenschaften eines basischen und eines Beizenfarbstoffes; sein Chlorhydrat färbt Wolle, Seide u. tannierte Baumwolle orangerot und bildet gegen Seifen relativ gut beständige Lacke, von welchen die Al-Verb. braunstichig rot, die Fe-Verb. dunkelbraun bis schwarz und einige andere Salze braun bis violettbraun erscheinen. — *Acetylderivat*. Gelbe Nadeln; F. 165°; l. in A., Eg., Chlf., wl. in Ä., Bzl., unl. in W.; färbt tannierte Baumwolle gelb; entacetyliert sich leicht, z. B. auch auf der Faser. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2749 bis 2751. 29/9. [20/7.] Mülhausen i. Els. Chemieschule.) STELZNER.

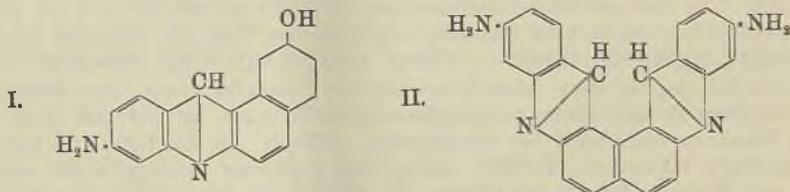
**C. Baezner und A. Gardiol, Synthesen in der Akridinreihe.** Wie Vf. (S. 887) nachgewiesen haben, kann man durch Reduktion von *o-Nitrobenzylchloriden* mit  $\text{SnCl}_2$  in Ggw. von primären oder sekundären Aminen, sowie  $\beta$ -Naphтол Akridinderivate darstellen; sie fanden nunmehr, daß auch das leicht zugängliche Kondensationsprod. aus *Anilin* u. *o-Nitrobenzylchlorid* der gleichen Umwandlung fähig ist. — Bei 10 Min. langem Erwärmen gleicher Mengen der genannten Stoffe bildet sich als Hauptprod. *N-o-Nitrobenzylanilin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ , neben kleineren Mengen *N-Di-o-nitrobenzylanilin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)_2$ , vom F. 201–202°. — Die sekundäre Base läßt sich in alkoh. Lsg. mit aktiviertem Aluminiumamalgam zu *N-o-Aminobenzylanilin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ , reduzieren; dünne Nadelchen aus A. + W.; F. 81°. — Bei der Kondensation mit  $\beta$ -Naphтол entsteht aus dem Diamin unter Abspaltung von Anilin das von ULLMANN und BAEZNER (Ber. Dtsch. chem.

Ges. 35. 2670; C. 1902. II. 650) aus *o*-Aminobenzylalkohol u.  $\beta$ -Naphтол synthetisierte 1,2-Naphhtakridin (I.), das, aus Bzl.-Lsg. umkristallisiert, bei 132° schm. —

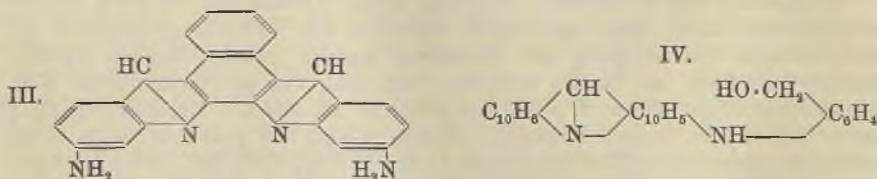


Analog wurde aus *o*-Aminobenzylanilin und 2,7-Dioxy-naphhtalin das von BAEZNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3082; C. 1904. II. 1474) schon auf anderem Wege erhaltene 7-Oxy-1,2-naphhtakridin gewonnen. Für letzteres ist charakteristisch, daß sein schön rotes Jodmethylat unter der Einw. von  $\text{NH}_3$  ein dunkelblaues, in Alkalien unl., bei 227° schm. Prod. liefert, dem Formel II. zukommen dürfte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2623—25. 29/9. [16/7.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

Carlo Baezner, Über Diakridine. Bei der Darst. von Oxy-naphhtakridinen durch Reduktion von *o*-Nitrobenzylchloriden mit  $\text{SnCl}_2$  in Ggw. von Dioxy-naphhtalinen (vgl. das voranstehende Ref.) treten kleinere Mengen alkaliunl. Stoffe auf, die zum Hauptprod. der Rk. werden, sobald man auf 2 Mol. Nitro-körper nur 1 Mol. Naphhtol anwendet. So erhält man aus *o,p*-Dinitrobenzylchlorid und 2,7-Dioxy-naphhtalin neben etwas 3'-Amino-7-oxy-1,2-naphhtakridin (I.) (in Alkali I.) 64% der Theorie 3',3''-Diamino-2,7-naphhtylendiakridin (II.), das nach vorsichtigem Umlösen aus Nitro-



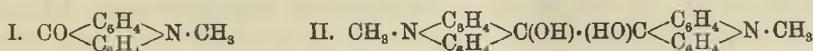
benzol gelbrote Nadelchen bildet, die sich bei 360° zers., ohne zu schm. Wl. in in A. mit orangeroter Farbe und grüner Fluoreszenz, leichter in Eg.; die rote Pyridinlsg. fluoresziert gelbgrün; sll. in Anilin u. Nitrobenzol, wl. in Bzl.; die Salze mit Mineralsäuren sind intensiv gefärbt; ihre weinroten wss. Lsgg. färben tannierte Baumwolle bräunlichrot an. — Diacetylderivat. Gelbliche Nadelchen aus Nitrobenzol; F. 240—245°. — Das 3',3''-Diamino-2,7-naphhtylendiakridin (III.) aus *o,p*-Dinitrobenzylchlorid und 2,7-Dioxy-naphhtalin kristallisiert aus Xylol in graugelben Nadelchen, die in A. und Ä. unl., in Chlf. und Bzl. wl. sind; die gelbe Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fluoresziert blaugrün; beim Verd. mit W. färbt sie sich unter Ver-



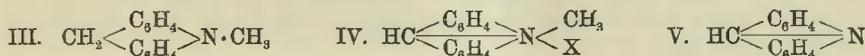
schwinden der Fluoreszenz dunkelrot. — Chlorhydrat,  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$ . Dunkelviolettrote Kristalle aus verd. HCl. — Die Reduktion des *o*-Nitrobenzylchlorids in Ggw. von 2,7-Dioxy-naphhtalin lieferte neben 7-Oxy-1,2-naphhtakridin ein in Alkalien unl. Gemisch, welches nur zum Teil von Xylol aufgenommen wurde. Der in diesem

KW-stoff l. Körper hatte die Zus.  $C_{24}H_{18}ON_3$  und ist wahrscheinlich ein *Zwischenprod.* (IV.); goldgelbe Nadelchen; F. 123—125°; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  fluoresziert grün. — Die in Xylol unl. Substanz war nicht aschefrei zu erhalten; sie ist braun gelb, verkohlt oberhalb 350° und löst sich nur in w. Nitrobenzol in größerer Menge; die Lsg. des orangegelben Pikrats in konz.  $H_2SO_4$  fluoresziert grün; die Lsgg. dieses Salzes in Mineralsäuren und Eg. sind orangerot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2650—53. 29/9. [1/8.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

**H. Decker u. Georges Dunant**, *Zur Reduktion der Cyklaminone. I. Darstellung von Akridin aus Akridon.* (24. Mitteilung über einige Ammoniumverbindungen.) Die Umwandlung der Cyklamine, bezw. der entsprechenden Ammoniumverbb. in Cyklaminone ist DECKER schon vor einiger Zeit gelungen; dagegen fehlte es noch an einer Methode für die Reduktion der Cyklaminone zu Cyklaminen. Diese ist jetzt in der Anwendung von Zink und Eg. gefunden worden. — Trägt man Zink langsam in eine sd. Lsg. von *N-Methylakridon* (I) in Eg. ein und kocht 5 Stdn., so fällt ein gelber Nd. aus, der das *pinakonartige Diakridinderivat* (II) darstellt. Das



mineralsauer gemachte und dann mit viel W. verd. Filtrat liefert ein Gemisch von unverändertem Methylakridon u. *N-Methyldihydroakridin* (III), während das *N-Methylakridiniumsalz* (IV.) gel. bleibt. Da die Ggw. der Zinkverbb. die Reinigung der Prodd. erschwert, setzt man mit NaOH das *N-Methylakridanol* in Freiheit, nimmt es in Bzl. auf, fügt verd. HCl und dann KJ hinzu; das so erhaltene *Akridinjodmethylat* zerfällt beim Schmelzen (F. 215—222°) quantitativ in  $CH_3J$  u. *Akridin* (V.). — Das bereits von PICTET u. ANKERSMIT beschriebene *N-Methyldihydro-*



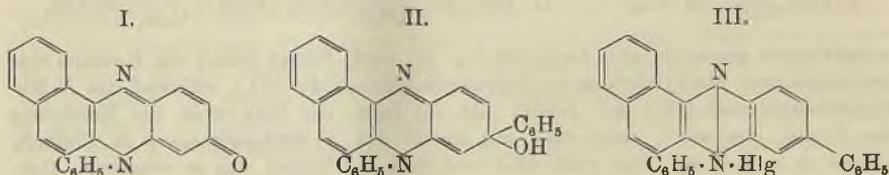
akridin läßt sich durch Einleiten von Wasserdampf in die mineral-saure Lsg. isolieren und durch Kochen mit 2%<sub>ig</sub>.  $HNO_3$  zu *N-Methylakridiniumnitrat* oxydieren. Auch mit anderen sauren Mitteln läßt sich derselbe Verlauf der Oxydation erreichen, während bei der Anwendung alkal. oder neutraler Reagenzien (Luft) *N-Methylakridon* gewonnen wird. — Für die Darst. der quartären *N-Methylakridiniumsalze* ist es zweckmäßig, die *N-alkylierten Akridone* weitmöglichst zu Dihydroderivaten zu reduzieren, und die mineral-saure Fl. dann direkt zu oxydieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2720—22. 29/9. [27/7.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

**Dora Stern**, *Neuere Untersuchungen über die Opiumalkaloide.* Zusammenfassendes Referat über das, was von der Konstitution der Alkaloide Papaverin, Laudanosin, Narkotin, Narcein, dann der Alkaloide der Morpholingruppe Morphin, Codein und Thebain bekannt und über das, was noch nicht sicher bekannt ist. (Naturw. Rundsch. **21**. 469—72. 13/9. Zürich.) BLOCH.

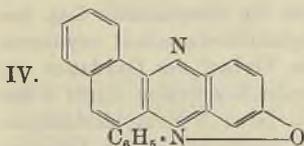
**Luigi Santi**, *Über ein neues, in der Therapie verwertbares Chininsalz.* Bei Einw. von Aspirin auf Chinin entsteht immer nur das basische Salz  $C_6H_4(OCOCH_3)COOH(C_{20}H_{24}O_2N_2)$ . Zu seiner Darst. werden die getrennt bereiteten Lsgg. von 378 g reinem Chinin,  $C_{20}H_{24}O_2N_2$ ,  $3H_2O$ , u. 180 g Acetylsalicylsäure in Ä. gemischt und 12 Stdn. stehen gelassen. Die in theoretischer Ausbeute gewonnene Verb. bildet ein weißes, luftbeständiges Salz von bitterem Geschmack, F. 157°, ohne vorhergehendes Bräunen; wl. in W. (3 : 1000), ll. in A. (2,5 : 100), in Chf. (10 : 100), unl. in Ä. Die wss. Lsg. fällt mit Alkali Chinin und zeigt nach dem Erhitzen mit

KOH und Neutralisieren mit S. die Salicylsäurek. Nach vorläufigen klinischen Verss. scheint dieses neue basische Chininacetylsalicylat in mancher Hinsicht Vorzüge vor anderen Chininsalzen zu besitzen. (Boll. Chim. Farm. 45. 557—60. Aug. [15/6.] Cesena. Lab. der Apotheke des Bürgerhospitals.) ROTH-Cöthen.

H. Decker und August Würsch, *Zur Konstitution des Isorosindons und analoger Verbindungen.* (23. Mitteilung: Über einige Ammoniumverbindungen.) Bezüglich der Struktur der Rosindone, Aposafrazone, Azoxone, Azthione u. ähnlicher Körper, weiterhin auch der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe stehen sich bekanntlich noch zwei Auffassungen gegenüber, von welchen die eine annimmt, daß hier *para-chinoide Ketone* vorliegen, während die andere die Formulierung als *Phenolbetaine*, bezw. *Ammonium-, Oxonium- und Thioniumsalze* bevorzugt. — Eine Entscheidung sollte sich durch das Verhalten dieser Substanzen gegen *Alkylmagnesiumsalze* treffen lassen: Wäre beispielsweise das *Isorosindon* ein p-Chinonderivat (I), so sollte es mit  $C_6H_5 \cdot MgBr$  — analog dem Verhalten der Cyklaminone und ihrer Isologen, die mit GRIGNARD-Lsgg. wie normale Ketone in Reaktion treten — die Carbinolbase (II) liefern, die sich mit SS. in das phenylierte Naphtazoniumsalz (III.) um-



wandeln lassen müßte. — Die mannigfach variierten Verss. zeigten jedoch, daß eine Rk. in diesem Sinne nicht eintritt. — Hierdurch ist ein neuer, allerdings nur indirekter Beweis dafür erbracht, daß Isorosindon ein o-chinoide Ammoniumderivat der Formel IV. ist.



DECKER hat vor einiger Zeit die Ansicht geäußert, daß die besonderen Eigenschaften der *Phenolbetaine* vielleicht dadurch zu erklären sind, daß diese Körper keine eigentlichen „inneren Salze“ darstellen, sondern durch „doppelte Salz-bildung“ zwischen zwei oder mehreren Molekülen entstanden sind. Bei den Phenolbetainen sind Molekulargewichtsbestimmungen allerdings nicht ausführbar, bei dem in Bzl. jedoch relativ II. Isorosindon (100 Tle. Bzl. lösen 3,63 Tle. desselben) liefs sich auf kryoskopischem Wege das Vorliegen der monomolekularen Verb. feststellen. — Nun unterscheidet sich aber das Isorosindon durch seine Unlöslichkeit in W., seine Löslichkeit in Bzl. und seine Unfähigkeit zur Hydratbildung nicht unwesentlich von den gewöhnlichen Phenolbetainen der Chinolin- und Isochinolinreihe, so daß diese Verbindungstypen nicht direkt miteinander vergleichbar sind; dagegen entspricht es recht gut den wasserfreien Modifikationen der erwähnten Phenolbetaine. Die Tatsachen lassen sich demgemäß am besten vereinigen, wenn man annimmt, daß die wasserfreien, intensiv gefärbte Phenolbetaine ebenso wie das Isorosindon monomolekular, die wasserhaltigen, hellerfarbigen Formen aber höhermolekular sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 2653—56. 29/9. [6/7.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

Zd. H. Skraup und Ph. Hoernes, *Über das Desamidokasein.* Wird ein zuvor mit  $HNO_3$  behandeltes *Protein* hydrolysiert, und gibt es als Hydrolyseprodukt keine anderen Aminosäuren als das nicht mit  $HNO_3$  behandelte Protein, so wurden

durch die  $\text{HNO}_3$  lediglich Amidogruppen verändert. Werden aber andere primäre Spaltungsprodd. erhalten als beim ursprünglichen Protein (Oxysäuren statt Aminosäuren, Dioxysäuren oder Oxyaminosäuren statt Diaminosäuren), so reagierte die  $\text{HNO}_3$  ausschließlich oder nebenher mit Aminogruppen. Aus den desamidierten Spaltstücken lassen sich also Rückschlüsse darauf ziehen, welches Spaltstück nicht in peptidartiger Bindung steht, sondern derartig verknüpft ist, daß eine oder die andere Aminogruppe frei vorhanden ist. — Bei verschiedenen Proteinen waren die mit  $\text{HNO}_3$  erhaltenen N-Mengen viel größer, als sich aus der Analyse der Desamidoverbb. berechnet, so daß eine sekundäre Hydrolyse u. Rk. der Aminosäuren mit  $\text{HNO}_3$  anzunehmen ist.

Das *Kasein* — käufliches Kasein (nach HAMMARSTEN) enthält erhebliche Mengen mit Ä. zu extrahierendes Fett — geht in Lsg., wenn man 100 g in 2 l k. W. unter heftigem Schütteln einträgt, 140 ccm Eg. zufügt und schwach erwärmt; auf Zusatz von  $\text{NaNO}_2$  entsteht dann *Desamidokasein*, hell gelbbraunlich, wird beim Trocknen bräunlich; in Mineralsäuren schwerer l. als Kasein, wl. in Alkalien, l. in sehr verdünnten Alkalien, ein kleiner Überschufs von  $\text{NaOH}$  fällt des Na-Salz als gelatinöse Masse aus; gibt die LIEBERMANNsche, Biuret- und MILLONsche Rk. nicht; gibt bei der Hydrolyse mit konzentrierter  $\text{HCl}$  Oxalsäure (entsteht auch bei der Hydrolyse von Kasein), Pyrrolidincarbonensäure, Leucin, Aminovaleriansäure, wahrscheinlich Isoleucin, Glykokoll(?), Alanin(?), Histidin, wenig Arginin, Glutaminsäure, Kaseinsäure und Kaseansäure. — Gegenüber Kasein ist der N-Gehalt beim Desaminokasein nur wenig, der C-Gehalt merklich geringer, der P-Gehalt bis auf  $\frac{1}{4}$  ausgetreten, der S-Gehalt nicht verändert. Das Desamidokasein dürfte nicht durch eine tiefere Spaltung aus dem Kasein entstanden sein und letzterem noch recht nahe stehen. — Das Ausbleiben von Oxysäuren bei der Hydrolyse des Desamidokaseins und das qualitativ und quantitativ nahezu unveränderte Auftreten der meisten Aminosäuren zeigt, daß diese im Kaseinmolekül in einer Form, bei welcher die Aminogruppe frei vorhanden ist, im allgemeinen nicht gebunden sind; hiervon auszunehmen sind bestimmt Lysin und Tyrosin und vielleicht ein Teil des Arginins. Ähnlich negative Befunde, das Lysin betreffend, wurden bei desamidiertem Glutin (vgl. nachsteh. Ref.) gemacht, was von Interesse ist.

*Glutaminsäure*, F. 200°. —  $\text{HCl}$ -Salz,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NCl}$ , Kristalle (aus konz.  $\text{HCl}$ ), F. 205—210° (bei 208° starke Gasentw.);  $[\alpha]_D$  in wss. Lsg. = +24,03°. (Monatshefte f. Chemie 27. 631—52. 31/8. [10/5.\*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Zd. H. Skraup, *Über das Desamidoglutin*. Glutin geht, mit  $\text{NaNO}_2$  und Eg. in wss. Lsg. behandelt, in *Desamidoglutin* über; hellbräunlich gelbes, amorphes Harz, gibt beim Zerreiben ein fast nicht gefärbtes Pulver; Löslichkeit ähnlich wie beim Glutin, sll. in W. ohne Aufquellen, die wss. Lsg. klebt nicht und gibt eine ins Rotviolette spielende Biuretrk.; in A. um so weniger l., je stärker der A. ist; enthält C, H, O u. N in nicht wesentlich anderem Verhältnis wie das Glutin, der S-Gehalt ist auf  $\frac{1}{3}$  reduziert. Bei der Hydrolyse mittels rauch.  $\text{HCl}$  wurden neben wenig Oxalsäure u. neben anderen Aminosäuren viel Glykokoll, Histidin u. Arginin, aber nicht Lysin aufgefunden (vgl. denselben Befund beim Kasein im vorhergeh. Ref.). Aus dem Phosphorwolframat, welches bei Ausführung des KOSSEL-KUTSCHERschen Verf. sonst das Lysin enthält, wurde ein gut kristallisierendes Pikrat erhalten, das bei Zerlegung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Abscheidung der Pikrinsäure als ein Gemisch mehrerer Substanzen auskristallisierte, von denen die eine bei 220° schmolz, eine andere bei 252° schmelzende die Zus. einer *Oxyaminovaleriansäure* hat. Es läßt sich darum mit einiger Sicherheit annehmen, daß auch im *Glutin* der Lysinrest mit anderen Resten derart kombiniert ist, daß wenigstens eine Aminogruppe frei

beweglich ist. (Monatshefte f. Chemie 27. 653—62. 31/8. [10/5.\*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Zd. H. SKRAUP u. R. WITT, *Über Peptone aus Kasein*. Um weiter zu prüfen, ob die *Kyrine* SIEGFRIEDS (Ber. k. sächs. Ges. Wiss. Math.-phys. Cl. 1904. 117; Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 46; C. 1904. II. 908. 1660) einheitlich oder nur Gemische sind (vgl. SKRAUP, Monatshefte f. Chemie 26. 1403; C. 1906. I. 568), haben die Vff. nun die Hydrolyse des Kaseins bei der Temperatur u. unter allen Umständen, bei denen SIEGFRIED das *Kaseinokyrin* erhielt, wiederholt u. auch bei den folgenden Operationen alles vermieden, was eine weitergehende Hydrolyse hätte bewirken können. Aber in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen fanden sie, daß das Phosphorwolframat des Kaseinokyrins ein Gemenge von Phosphorwolframaten ist, welche in starkem und verd. Weingeist und in W. ungleich l. sind. In den verd. alkoh. Mutterlaugen der Phosphorwolframate konnten sie, je leichter l. das Phosphorwolframat war, um so mehr Lysin als Pikrat abscheiden, trotzdem *Lysinphosphorwolframat* in 20%igem A. swl. ist. — Auch jenes Phosphorwolframat, welches aus alkoh. Lsg. durch W. schliesslich in annähernd gleichbleibender Menge ausfällt, ist ein Gemenge, aus dem zwei Pikrate von ungleicher Löslichkeit in je nach der Hydrolyse wechselnden Mengen resultieren. Zweifelhaft ist, ob diese Pikrate einheitlich sind, sie dürften aber frei sein von den primären Prodd. der Säurespaltung des Kaseins, also auch von den Histonbasen. Die Hydrolyse der beiden in den Pikraten enthaltenen *Peptone*, mit  $H_2SO_4$  ausgeführt, lieferte mehr als die Hälfte ihres Gewichtes an Monoaminoverbb., Pepton I liefert viel Tyrosin, Pepton II wenig; beide Peptone geben Histidin u. Lysin etwa in Mengen, wie sie das Kasein selbst gibt, beim Pepton I ist das auch mit dem Arginin der Fall. Die Zus. der zwei Peptone ist somit im grossen u. ganzen nicht viel anders wie die des Kaseins, aus dem sie entstehen. Mit aller Schärfe gilt dies für die Histonbasen und die Hypothese KOSSELS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3214; C. 1901. II. 1173), nach welcher die Hexonbasen den Kern bilden, an welchen an den *Proteinen* die anderen primären Spaltungsstoffe angelagert sind, muß für das Kasein so lange als ausgeschlossen gelten, bis direkte Beweise erbracht sind. Ob die in Form der Pikrate abgeschiedenen „Peptone“ wirklich solche sind oder den Albumosen näher stehen, ist noch nicht zu entscheiden; sie haben die allgemeinen Eigenschaften der Peptone, geben rotstichige Biuretrk., werden aber aus der Lsg. in verd.  $H_2SO_4$  durch gesättigte  $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. gefällt. — Experimentelle Einzelheiten s. im Original. (Monatshefte f. Chemie 27. 663—84. 31/8. [10/5.\*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

### Physiologische Chemie.

M. Greshoff, *Bemerkung über Kakaokeime*. Die Kakaokeime sind dunkelbraune, abgeplattete, etwas gedrehte vierkantige Stäbchen von 6—8 mm Länge u. 1—1,5 mm Dicke, an einer Seite abgerundet mit einem dunkleren u. breiteren flachen Knopf, an der anderen Seite gerade abgebrochen oder zuweilen eingeschnitten und Keimblattreste tragend. 100 Keime wiegen 1,05—1,10 g, die D. liegt zwischen 1,40 und 1,45. Sehr groß ist die Härte der Keime, so daß sie bei der Kakaofabrikation keine Verwendung finden können u. ausgeschieden werden müssen, zumal ihr Geschmack äußerst schwach ist. In den Kakaosamen sind 0,7—0,8% Keime enthalten. Bei der chemischen Unters. wurden 1,22% Theobromin u. 0,08% Kaffein, 2,6% Fett und 6,5% Asche bestimmt.

Vf. empfiehlt zum Schluss die Verwendung der Kakaokeime zur Bereitung eines hellbraunen, schwach, nicht unangenehm riechenden u. schmeckenden Kakao-

tees. Beim Kochen verlieren die Keime ihre Sprödigkeit, schwellen aber wenig. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 920—25. 8/9. [Juli.] Harlem. Lab. des Kolonialmuseums.)

LEIMBACH.

Frederiek B. Power und Frank Tutin, *Chemische und physiologische Untersuchung der Früchte von Chailletia toxicaria, einer westafrikanischen Giftpflanze.* Chailletia toxicaria Don ist eine in Westafrika und Südamerika häufig vorkommende, zu den Chaillatiaceen gehörige Pflanze, deren Früchte stark giftig sind, und besonders in Sierra Leone häufig zur Vergiftung von Tieren, sowie für verbrecherische Zwecke benutzt werden. Bei den Eingeborenen Sierra Leones ist die Pflanze unter dem Namen „Magbevi“ oder „Manäk“ bekannt. Bei der vorläufigen Prüfung der Früchte konnte weder ein Alkaloid, noch ein cyanogenetisches Glucosid, noch ein lösliches Proteid aufgefunden werden, dem die außerordentlich giftigen Eigenschaften hätten zugeschrieben werden können. Die Möglichkeit der Ggw. eines cyanogenetischen Glucosids war besonders deshalb ins Auge zu fassen, weil aus den Blättern von Chailletia cymosa Hook, einer in Südafrika heimischen Art, eine solche Substanz isoliert worden ist.

Bei der Extraktion von 3000 g der Früchte mit Petroläther (Kp. 40—60°) wurden 53 g (1,83%) eines gelbbraunen Fettes erhalten, aus dem direkt ein gemischtes Triglycerid, Oleodistearin,  $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_2C_{18}H_{33}O_2$  (F. 43°), abgeschieden werden konnte. Aus den Verseifungsprodd. des Fettes wurden eine kleine Menge Phytosterin,  $C_{27}H_{44}O$  (F. 135—148°), Stearin-, Oleinsäure u. kleine Mengen Ameisen- und Buttersäure isoliert. Aus dem alkoholischen Extrakt der vorher vom Fett befreiten Früchte wurden durch W. 76 g einer harzigen Substanz (2,5% der Früchte) gefällt. Diese bestand aus einem komplexen Gemisch, aus dem kein kristallinischer Körper erhalten werden konnte. Durch aufeinanderfolgende Extraktion mit Chlf., Essigester und A. wurde diese harzige Substanz aber in Prodd. von sehr verschiedener physiologischer Wirksamkeit zerlegt. Das Chloroformextrakt übt eine lähmende Wrkg. aus, während das Essigesterextrakt Delirium u. Krämpfe hervorruft, und das Alkoholextrakt, obgleich es Übelkeit verursacht, nicht direkt toxisch ist. Die von der erwähnten harzigen Substanz befreite, wss.-alkoh. Fl. hinterläßt, wenn sie nach Abcheidung von Gerb- und Farbstoffen unter vermindertem Druck konzentriert wird, einen dicken Sirup, der eine große Menge Glucose enthält. Dieser Sirup ist außerordentlich giftig, u. relativ kleine Mengen desselben rufen, einem Hunde verabfolgt, die charakteristische Wrkg. der Früchte hervor, d. h. Delirium u. Krämpfe, die bald zum Tode führen. Zahlreiche Verss., aus diesem Sirup durch verschiedene Lösungsmittel, wie Essigester, absol. A. etc., das giftige Prinzip zu isolieren, verliefen negativ, da alle Fl., welche das wirksame Prinzip aufzunehmen vermochten, auch beträchtliche Mengen Zucker lösten.

Aus den im Anschluß an diese Unters. ausgeführten Tierverss. ziehen Vff. den Schluss, daß die Früchte von Chailletia toxicaria mindestens zwei aktive Substanzen enthalten, von denen die eine narkotisierend wirkt, die andere dagegen Krämpfe verursacht. Das Krämpfe hervorruhende Gift wird nur sehr langsam ausgeschieden, so daß bei der Darreichung einer Reihe an sich unschädlicher Dosen eine kumulative Wrkg. erzeugt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1170—83. Sept. London. WELLCOME Chem. Research Lab.)

ALEXANDER.

H. Schjerning, *Über die Proteinsubstanzen der Gerste im Korn selbst und während des Brauprozesses.* Die Arbeit zerfällt in Unterss. über die B. und Umbildung der Proteinsubstanzen während des Wachstums, der Reife u. des Lagerns der Gerste, über die Umwandlung der Eiweißkörper beim Malzprozesse, bei der Malzlagerung, der Herst. der Würze und deren Verarbeitung zu Bier. — Nach den

vorliegenden Unterss. läßt sich aus dem Proteingehalt nicht immer die Qualität des Gerstenmalzes bestimmen.

Die Wertschätzung nach den N-Gehalt ist auch abhängig von der Arbeitsweise beim Mälzen u. Brauprozess etc., die an den verschiedenen Orten sehr verschieden gehandhabt zu werden pflegt. Gersten, welche eine Wachstums- u. Reifungsperiode von kurzer Dauer gehabt haben, sind viel mehr Verlusten an Trockensubstanz bei der Überreifung unterworfen, als solche Gersten, welche eine lange Entwicklungsperiode durchgemacht hatten. Außerdem scheint die Korngröße bis zu einem gewissen Umfang von der Dauer dieser Periode abzuhängen. Die Gerste hat die volle Reife erreicht, sobald die Umwandlung von l. in unl. Kohlehydraten aufgehört oder ihr Maximum erreicht hat. Sobald die Entw. des Gerstenkornes — von der Grün- zur Gelbreife — innerhalb einer n. Entwicklungszeit vor sich geht, dann besteht ein absolutes Gleichgewicht zwischen der Menge des in einer bestimmten Zeit aufgenommenen N und des in der gleichen Zeit in unl. Verbb. verwandelten N; da nun diese Umbildung von l. in unl. N bei einer kürzeren Entwicklungszeit in schnellerem Grade eintritt, als die Aufnahme des N stattfindet, so wird das Gegenteil in einer langen Entwicklungsperiode der Fall sein. — Die Kondensation von „Amin-Amid-Stickstoff“ zu l. Proteiden tritt mit größerer Intensität bei kurzer als bei langer Entwicklungszeit ein; dieser Vorgang ist näher dem Gleichgewicht bezüglich der weiteren Aufnahme von N, sobald die Stufe der Gelbreife erreicht ist.

Die Proteosen können nicht als die Zwischenglieder bei der Kondensation von „Amin-Amid-Verbb.“ zu dem eigentlich Eiweiß höherer Ordnung angesehen werden, aber sie sind ausschließlich als hydrolytische Spaltungsprod. der Proteide höherer Ordnung zu betrachten. Ein beachtenswerter Gehalt an Proteosen in Gerstenkörnern muß immer als Zeichen einer höchst ungünstigen Ernte betrachtet werden. Ein Verlust an Trockensubstanz (Respirationsverlust) ist während des Lagerens der Gerste unwahrscheinlich, wenn die Lagerung unter geeigneten Bedingungen stattfindet und auch die Gerstenprobe einen angemessenen Reifegrad vor ihrer Ernte erreicht hat. Das reife Gerstenkorn ist nahe dem Gleichgewichtszustand bezüglich seiner N-Bestandteile; wenn bei der Ernte der Gerste dieser Zustand erreicht ist, so wird er nicht durch das Lagern zerstört, ausgenommen in einzelnen Fällen, die Vf. näher darlegt. Der l. Albumingehalt nimmt in größerem oder geringerem Grade im Verhältnis zur Trockensubstanz ab, je nach dem man die Gerste mehr oder weniger reif werden läßt, weil die Menge der unl. Eiweißkörper, des Gesamt-N und der in W. l. sauren Verbb. mehr oder weniger stark zunimmt. Der Gehalt an in W. l. N-Verbb. ist demnach beträchtlichen Schwankungen unterworfen, die teils positiver, teils negativer Art sind. Denuklein, Proteose (= 0), Pepton,  $\text{NH}_3$ , „Amin-Amid“ und Mineralstoffe zeigen ein konstantes Trockensubstanzgewicht, sobald das Korn seine volle Entw. erlangt hat; es bleibt die Menge dieser Bestandteile während des wirklichen Reifungsvorganges unverändert. Wenn die Ernte in einem frühen Stadium stattfindet, so ist die Gerste weniger reich an N, als bei der Späternte. Die chemische Zus. der Trockensubstanz in Bezug auf die verschiedenen Gruppen von N-Substanzen, Mineralstoffe und in W. l. sauren Verbb. ist unabhängig von der Art, der Varietät und dem Typus der Gerste. Die klimatischen Bedingungen üben dagegen einigen Einfluß auf den Mineralstoffgehalt in der Trockensubstanz der Gerste und bis zu einem gewissen Grade zugleich auf den Gehalt an Gesamt-N, Amin-Amid-N aus, womit auch bezüglich der anderen Gruppen von N-Substanzen der Einfluß dieser Faktoren weniger zum Ausdruck gelangt, als der Grad der Reife und die Lagerungszeit. (Comptes rendus du Lab. de Carlsberg 6. 229—307.)

PROSKAUER.

Robert Hutchison, *Einige Ernährungsfragen*. Vf. erörtert im allgemeinen die Frage der Funktionen unserer Nahrung als Energiequelle und als Ausgleichs-

material. Er kommt dabei zu bestimmten Schlusfolgerungen über die Verwertung der Nahrung im Organismus. (Chem. News 94. 104—6. 31/8. [9/3.]) PROSKAUER.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

Hermann Kaserer, *Die Oxydation des Wasserstoffs durch Mikroorganismen.* Der in der Ackererde verbreitete, bewegliche *Bacillus pantotrophus* n. sp. oxydiert aërob Wasserstoff. Dieser sowohl autotroph, als auch heterotroph (auf fast allen Nährböden) wachsende *Bacillus* oxydiert den H in der Weise, daß er katalytisch die Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu Formaldehyd durch H derart beschleunigt, daß ihm Formaldehyd dann als Nährstoff dienen kann. — Ein zweiter *Bacillus*, *Bac. oligocarbophilus* Beij. u. v. Delden, ebenfalls aus Ackererde stammend, veratmet  $\text{CO}$ . In Symbiose mit anderen Bakterien oxydiert auch dieser Organismus H, wahrscheinlich indem er katalytisch die Reduktion der  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  durch den H so beschleunigt, daß der *Bac. oligocarbophilus*  $\text{CO}$  als Nährstoff verwenden kann.

Die Assimilation der  $\text{CO}_2$  scheint überhaupt auf 2 Arten möglich zu sein: a. Als Reduktionsprod. entsteht  $\text{CH}_2\text{O}$ , das dann weiter verarbeitet wird; nach diesem Schema arbeitet der *Bac. pantotrophus*, es scheinen aber auch die grünen Pflanzen in dieser Weise zu assimilieren. — b. Als Reduktionsprod. entsteht  $\text{CO}$ . Neben dem *Bac. oligocarbophilus* scheinen noch andere bisher bekannte autotrophe Mikroorganismen zu dieser Gruppe zu zählen, woraus sich ihre Empfindlichkeit gegen organische Substanz erklärt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 681—96. 26/7. 769—75. 11/8. Wien. k. k. Hochsch. f. Bodenkult.) PROSKAUER.

Julius Stoklasa, *Über die chemischen Vorgänge bei der Assimilation des elementaren Stickstoffs durch Azotobakter und Radiobakter.* (Z. f. Rübenzuck.-Ind. 1906. 815—25. — C. 1906. I. 1036.) MACH.

C. B. Marshall und E. F. Macleod Neave, *Bakterientötende Wirkung von Silberverbindungen.* Die Menge Silber, die in einer Verb. enthalten ist, kann nicht als Kriterium für ihre bakterientötende Wrkg. angesehen werden. Verwendet man lauter Legg. von gleichem Ag-Gehalt pro Volumeneinheit, so lassen sich die Ag-Verbb. hinsichtlich ihrer bakterientötenden Wrkg. in 3 Gruppen einteilen: 1. Ag-Nitrat, Ag-Fluorid, Actol, Itrol, Argentamin, Argentol, Albargin, Argonin, Ichthargan, Largin, Novargan und Protargol wirken ungefähr gleichstark, 2. weniger kräftig ist Nargol und 3. praktisch wirkungslos ist Argyrol u. Collargol. (Pharmaceutical Journal [4] 23. 237. 25/8. [18/8.] Univ. of St. Andrews.) LEIMBACH.

Edmund Ströszner, *Untersuchungen über die bakterizide Kraft des Rohlysoforms.* Das letztere enthält dieselbe Formaldehydmenge (7—8%) wie das gewöhnliche Lysoform, ist wie dieses eine konz. alkoh. Seifenlg., die mit Formaldehyd gesättigt ist, nur ist es frei von äth. Ölen. Das Rohlysoform wirkt ebenso stark desodorisierend wie das Lysoform und zeigt auch bezüglich seiner bakteriziden Eigenschaften keinen wesentlichen Unterschied gegenüber dem ursprünglichen Lysoform. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 41. 280—86. 17/5. Budapest. Bakter. Inst. der Stadt.) PROSKAUER.

## Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Regenerol* sind Tabletten aus physiologischem Salz und brausendem Natriumcitrat. — *Injektion-Hirsch* ist

eine Akoin-Quecksilberlsg. mit 1% Quecksilberoxycyanid und 0,5% Akoin. — *Trypanrot*, ein Farbstoff aus der Klasse der Benzopurpurine, ein braunrotes, in W. l. Pulver, hat sich nach SCHOULL u. VULLIEN als Spezifikum gegen Magenkrebs und Lymphdrüsenentzündung erwiesen. — *Néosiode* nennt CHEVROTIER ein von ihm dargestelltes Jodkatechin,  $(C_{16}H_{14}O_6 \cdot 3H_2O)_3J$ , gelbes, amorphes Pulver, swl. in k., leichter in h. W., ll. in A., Ä. und Aceton, welches an Stelle der bisher gebräuchlichen Jodide etc. innerlich und äußerlich angewendet werden soll. — *Aluminiumkaseinat* ist ein gelblichweißes, geschmackloses, in W. unl. Pulver mit 5% Al-Gehalt, welches als Adstringens bei Darmkatarrh angewendet wird. — *Hydrargolent* ist ein Ersatz der grauen Quecksilbersalbe. — *Laryline* wird ein Keuchhustentpflaster der Firma BEIERSDORF & Co. in Hamburg genannt. — *Novorenal* heißen gebrauchsfertige, sterilisierte Novocain-Adrenalinlsgg. — *Absorbine* ist eine Quecksilbersalbe. — *Adralgin* ist ein Anästhetikum aus Thymolcocain und Adrenalin. — *Analgos* besteht aus einer Lsg. von je 1 g Thymol, Menthol, Phenol, Aspirin und NaCl und 0,5 g Cocainchlorhydrat in 95 g verd. A. — *Arsol* wird ein Nervinum genannt, welches arsensaures Ca und P enthalten soll. — *Aspirophen* ist das acetylsalicylsaure Aminophenacetin,  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH \cdot C_6H_4 \cdot OCOCH_3$ , kristallinisches Pulver, F. 200°, sl. in h., weniger in k. W. — *Cärusantalkapseln* enthalten Pepsin, Methylenblau, Salol, ostindisches Sandelholzöl und Pfefferminzöl. — *Citrocoll* ist das neutrale citronensaure Aminophenacetin,  $(C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3 \cdot C_6H_5O_7$ , F. 193°, ll. in W. — *Formurol* ist citronensaures Hexamethylentetraminnatrium,  $C_6H_7O_7Na \cdot C_6H_{12}N_4$ , weißes, kristallinisches Pulver von angenehmem Geschmack, ll. in W. — *Hämatopan* ist ein trockenes Hämoglobinpräparat, welches etwa 40% Malzextrakt enthält. — *Ichtharsol* wird ein As und Ichthyolammonium enthaltendes Präparat genannt. — *Kephalodolum*, ein gelblichweißes, in W. swl., in A. verhältnismäßig ll. Pulver von schwach bitterem Geschmack, erhält man durch Einw. von Citronensäure und Salicylsäure auf Phenetidin und Neutralisieren der nach Beendigung der Rk. noch vorhandenen S. durch Chinin und  $Na_2CO_3$ . (Pharm. Zeitung 51. 659. 25/7. 690. 4/8. 747—48. 22/8. 767. 29/8. 808. 12/9.) DÜSTERBEHN.

Lüdy, *Vergleichende Untersuchung von Ichthyol und einigen Ersatzprodukten*. Unter Bezugnahme auf die Unterss. von THAL (S. 351) erklärt Vf., daß der Ichthyolersatz von LÜDY & CIE. mit einem Trockengehalt von 50—55% in den Handel komme, und daß die von THAL gefundenen Werte auch in Bezug auf die anderen Konstanten nicht auf das Präparat von LÜDY & CIE. stimmen. Es müsse sich um eine Verwechslung handeln oder aber eine Unterschlebung stattgefunden haben. (Apoth.-Ztg. 21. 727. 25/8. Burgdorf.) DÜSTERBEHN.

Adalbert Panchoad, *Über die Wertbestimmung der Chinarinde*. Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß Chloroformlsgg. der Chinaalkaloide, die am Abend vorher zur Titration vorbereitet worden waren, bei der Titration am folgenden Morgen nur 80% bis 0% der ursprünglich vorhandenen Alkaloidmenge lieferten. Die stattgefundenen, teilweise bis völlige Neutralisation fand ihre Erklärung in einer Zers. des Chlf. nach der Gleichung:  $CHCl_3 + O = COCl_2 + HCl$ .

Es bedarf demnach der Zers. von nur 0,0229 g Chlf., um 0,12 g Alkaloid zu neutralisieren. Derjenige, welcher die titrimetische Best. der gravimetrischen vorzieht, hat nach der Extraktion der Alkaloide durch Chlf.-Ä. nach FROMME die Chlf.-Ä.-Lsg. sofort zu verdampfen u. den Rückstand in alkoh. Lsg. in Ggw. von Hämotoxylin mit HCl zu titrieren. (Schweiz. Wehsehr. f. Pharm. 44. 580—82. 1/9.) DÜSTERBEHN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

Joh. Königsberger u. O. Reichenhain, *Über die Elektrizitätsleitung einiger natürlich kristallisierter Oxyde und Sulfide und des Graphits. Nebst Anhang: Über einige polymorphe Modifikationen.* Zur Unters. gelangten Spaltstücke reiner Kristalle oder aus solchen geschnittene Stäbe. An ihnen war elektrische Polarisation und unipolare Leitung nicht nachzuweisen. In dem Anhang wird am Pyrit, bezw. Markasit und am Eisenglanz gezeigt, daß die elektrische Methode der Messung der Leitfähigkeit sehr empfindlich ist u. Umwandlungspunkte genau zu bestimmen erlaubt, doch gibt der Umwandlungspunkt einer Modifikation in eine andere im allgemeinen noch keinen Anhaltspunkt für die Bildungstemperatur eines Minerals. (N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 20—49. 4/8.) HAZARD.

Felix Cornu, *Eine neue Reaktion zur Unterscheidung von Dolomit und Calcit.* Schüttelt man in je einem Kochkolben Kalkspat- u. Dolomitpulver mit destilliertem W. und ein wenig Phenolphthaleinlg. gut durch, so erhält man beim Kalkspat eine dunkelrote Färbung, beim Dolomit nur einen schwachen Stich ins Rötliche. Das Dunkelrot verliert sich natürlich allmählich infolge von CO<sub>2</sub>-Aufnahme aus der Luft. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 550. 1/9. Wien.) HAZARD.

W. E. Ford, *Interessante Beryllkristalle und deren Begleiter.* Vf. konstatierte, daß ungewöhnlich ausgebildete, farblose oder fleischfarbene, kurz prismatische, ja tafelförmige Beryllkristalle sich mit edlen grünen oder fleischfarbenen Turmalinen in Pegmatiten vergesellschaftet finden. Da edle Turmaline Li<sub>2</sub>O fast allein und andere Alkalien in doppelter Menge gegenüber den gewöhnlichen Turmalinen enthalten, schloß Vf., daß ähnliche chemische Differenzen auch bei den ungewöhnlich gestalteten und gefärbten Beryllen vorhanden sein dürften. Tatsächlich wurden in Material von der Mesa Grande 3, in solchen von Haddam Neck über 5% Alkali-oxyde mit reichlichen Spuren von Cs nachgewiesen und WELLS fand in farblosem mit edlem Turmalin vergesellschaftetem Beryll von Hebron, Maine, 1,13 Na<sub>2</sub>O, 1,60 Li<sub>2</sub>O und 3,60 Cs<sub>2</sub>O. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 217—23. September. Mineralog. Lab. of Yale Univ. New-Haven.) ETZOLD.

Thomas L. Watson, *Neues Vorkommnis von Unakit in Virginia.* Vf. fand die als Unakit bezeichnete Granitvarietät in typischer Ausbildung (gelbgrüner Epidot, dunkel fleischfarbener Feldspat u. Quarz) 2½ Meilen südlich der Eisenbahnstation Troutdale, Grayson County. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 248. September.) ETZOLD.

Ungemach, *Die Erzlagerstätten des Villetales (Elsaß).* Nach einer kurzen historischen u. geologischen Schilderung der verschiedenen Gangzüge beschreibt Vf. ausführlich die zahlreichen einbrechenden Mineralien. Hier sei folgendes wiedergegeben: *Tetraedrit* ist auf der Sylverstergrube das Hauptmineral, begleitet von Chalkopyrit, Bleiglanz u. Blende. Er erscheint in zwei chemisch und physikalisch auffallend verschiedenen Varietäten, einer Ag-armen, aber As-reichen (1) und einer Ag-reichen, dagegen As-armen (2), von denen die erstere nach der Tiefe hin zu herrschen scheint. Zn ist als Sulfür beigemengt. Die As-reiche Varietät hat D. 4,82, Härte 3,5, schwarzen Strich, stahlgraue, bisweilen gelbliche Farbe, lebhaften Metallglanz, wenn frei kristallisiert, keinen Glanz, wenn in Calcit eingeschlossen, sie wird von Calcit u. Quarz begleitet, bildet bis 50 mm große Kristalle, an denen  $\frac{1}{2}a^1$  vorherrscht, {310} häufig ist. Die Ag-reiche Varietät hat D. 5,10, Härte 3,5 (aber

geringer als oben), braunschwarzen Strich, lebhaften Metallglanz, sie wird von Siderit, Dolomit, sowie Perlspat, Chalkopyrit, Bleiglanz, Bende, Quarz und Calcit begleitet, an ihren meist kleinen (höchstens 10 mm großen) Kristallen dominiert immer  $+ \frac{1}{2} a^2$  u.  $+ \frac{1}{2} a^4$ . — Der *Berthierit* (3) ist stets mit Quarz verunreinigt, hat D. 4,21—4,23.

	Cu	Ag	Pb	Fe	Zn	As	Sb	Bi	S	SiO <sub>2</sub>	Summe
1.	38,15	Sp.	0,53	3,77	5,05	6,75	17,47	1,63	25,58	—	98,93
2.	34,15	5,94	—	3,79	4,86	1,21	25,24	—	25,22	—	100,41
3.	—	—	—	12,72	—	Sp.	54,06	—	28,02	5,29	100,09

*Botroygen*, aus der Oxydation des Pyrits hervorgegangen, bildet gelbe bis braunrote Nadeln, swl. in W., D. 1,9—2,2, ll. in HCl. Die Analyse 6,18 MgO, 26,64 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,73 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,11 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 32,42 SO<sub>3</sub>, 31,04 H<sub>2</sub>O führt auf die komplizierte Formel 3MgO·4Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·8SO<sub>3</sub>·34H<sub>2</sub>O, wenn man aber annimmt, daß das Fe ursprünglich als Oxydul etwas von dem Mg ersetzt hat, so erhält man die einfache Formel (Mg, Fe)O·(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O. Die Nachrichten über das V. von gediegenem Au, Ag u. Kobalt scheinen auf Irrtümern zu beruhen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 29. 194—282. Mai—Juni. Mineralog. Lab. d. Univ. Straßburg.) HAZARD.

Ferdinand Gonnard, *Beobachtungen an dem Herschelit und den ihn in den Gesteinen von Palagonia, Val di Noto (Sizilien), begleitenden Zeolithen*. Indem Vf. die sich sehr widersprechenden Angaben über die sizilianischen u. sonstigen Zeolithe kritisch sichtet u. mit eigenen Beobachtungen vergleicht, kommt er zu dem Schluss, daß ein entschieden rhomboedrischer Typus des Chabasits existiert, zu dem man den Phakolith, Haydenit, Acadiolith, Seebachit und schliesslich auch den Levyn rechnen darf, während es sich nicht rechtfertigen läßt, damit den Herschelit (oder die Herschelite), den Hydrolith und den Offretit zu vereinigen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 29. 283—90. Mai—Juni.) HAZARD.

P. Vageler, *Ortsteinbildungen an der Küste der Kurischen Nehrung*. Im vergangenen Winter ist durch die Ostsee auf einer Strecke von 600 m die Vordüne nach der See hin weggespült und dadurch unter einer frischen Sandschicht eine ältere Vegetationsschicht unterlagert von Bleisand u. einer 20—150 cm mächtigen Schicht von Ortstein entblößt worden. Der letztere setzt gegen den Bleisand scharf ab und besteht aus zwei Schichten, einer oberen fast schwarzen, lockeren u. krümeligen und einer unteren von steinartiger Konsistenz, deren dunkelbraune Farbe nach unten allmählich den grünlichen Ton des Sands der Bernsteinformation annimmt. Auf Grund der chemischen Unters. erklärt Vf. die obere lockere Schicht für die ältere, indem zu derselben die Luft Zutritt fände, die Humusstoffe zu CO<sub>2</sub> verbrenne oder zu indifferenten, swl. Körpern oxydiere und gebundene Mineralstoffe wieder wanderungsfähig mache. Die herrschende Theorie der Ortsteinbildung in ihren großen Zügen wird durch das Profil bestätigt. Chemische Untersuchung: Trockensubstanz wurde durch 4-stünd. Erhitzen auf 105° erhalten, Glühen derselben und Behandlung mit kochendem W. lieferte Glühverlust, Glührückstand u. die in W. l. Stoffe. Im unl. Rückstand wurden durch Abdampfen mit überschüssiger HCl, Aufnehmen mit kochendem W., Filtrieren, erneutem Eindampfen u. Trocknen die in HCl l. Stoffe bestimmt. Ein Teil der bei 105° erhaltenen Trockensubstanz wurde mit überschüssigem Ammoniak 30 Min. lang bei 60° digeriert, filtriert und das Filtrat bei 15° auf 200 ccm aufgefüllt. 50 ccm dieser Lsg. wurden mit BaCl<sub>2</sub> versetzt, der Nd. durch Goochtiegel abfiltriert und bei 105° getrocknet. Nach dem Erkalten im Exsikkator wurde der Tiegel gewogen gegläht und wieder gewogen. Die Differenz gibt die durch Ammoniak gelösten und durch BaCl<sub>2</sub> wieder gefällten

organischen Substanzen (Humussäuren?) im Ortstein. Näheres über Berechtigung und Wert dieser Methode soll folgen. (Naturw. Rundsch. 21. 441—43. 30/8 Kö-nigsberg.) ETZOLD.

C. H. Stone und F. M. Eaton, *Eine neue Analyse des Wassers des Owens-Sees in Kalifornien*. Der Owens-See, ein Salzsee im Osten Kaliforniens, stellt wahrscheinlich die größte Lagerstätte *natürlicher Soda* dar. Das W. wurde schon vor 30 Jahren von LOEW untersucht und der Sodagehalt auf 22 Millionen Tonnen geschätzt. Seit 20 Jahren ist eine Anlage zur Gewinnung der Soda vorhanden, und seit dieser Zeit ist das W. häufiger untersucht worden. Vff. veröffentlichen die Resultate einer von ihnen ausgeführten Analyse, aus der hervorgeht, daß in dem W. enthaltenen Salze hauptsächlich aus Carbonaten, Chloriden und Sulfaten von Na und K bestehen. Die große Menge von Sulfaten ist besonders deshalb von Wichtigkeit, weil sie die Gewinnung der Soda beeinträchtigt. Bemerkenswert ist, daß das W. verhältnismäßig viel As, sowie außergewöhnlich große Mengen von Phosphaten und Nitraten enthält. Aus einem Vergleich mit den Resultaten früherer Analysen ergibt sich, daß das W. des Owens-Sees sich schnell konzentriert und wahrscheinlich bald die Sättigungsgrenze erreicht haben wird. Vff. halten es für wünschenswert, daß in regelmäßigen Intervallen Analysen der wichtigen salinischen Wässer ausgeführt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1164 bis 1170. Sept. Berkeley, Cal., U. S. Geological Survey.) ALEXANDER.

E. Comanducci und M. Arena, *Chemische Analyse der Asche, die in Neapel in der Nacht vom 4. bis 5. April 1906 gefallen ist*. Bei dem Vesuvausbruch vom 27. März 1906 traten ungeheure Mengen Asche auf, die 30 km weit in der Umgebung des Vesuvs herumgeschleudert wurden. In der Zeit vom 4. bis 13. April wurden von den Vff. täglich um dieselbe Zeit in Neapel Asche gesammelt und 0,94—3,60 kg pro qm, in Summa 16,99 kg pro qm, festgestellt. Näher untersucht wurde die Asche vom 1. Tage, ein körniges, braunes Pulver, D<sup>15</sup>. 2,6551, dessen Zus. die Vff. ausführlich angeben, wobei zum Vergleich die von COMANDUCCI und PESCIATELLI (Accad. delle Scienze fisiche e matem. di Napoli 1905) untersuchte Vesuvasche vom 2. Oktober 1904 herangezogen wurde.

Nach den mineralogischen Unterss. von FRANCO PASQUALE besteht die Asche vom 2. Oktober 1904 aus Lavastückchen, Kristallen, bzw. Kristallfragmenten, und zwar vorwiegend aus *Pyroxen*, *Feldspat*, *Magnetit*, *Ferrit*, *Leucit*, *Augit* u. dgl. (Auszug aus Rend. della R. Accad. delle Scienze fisiche e matem. di Napoli 7/7.\* 1906. 14 Seiten. Neapel. Chem.-pharmazeut. und toxikolog. Univ.-Inst.; Sep. von den Vff.) ROTH-Cöthen.

## Analytische Chemie.

P. Schiemenz, *Beurteilung der Reinheitsverhältnisse der Oberflächenwasser nach makroskopischen Tieren und Pflanzen*. Daß man die chemische Analyse des Wassers für Zwecke der Fischerei noch zu wenig anwendet, liegt wohl daran, daß man noch sehr wenig über die Einw. der chemischen Beschaffenheit des W. auf die Fische kennt. Daher beurteilt man in der Fischerei diese Beschaffenheit nach den darin vorkommenden Tieren und Pflanzen. Jede Veränderung des W. an organ. Substanzen macht sich an den Pflanzen bemerklich und liefert andere Wachstumsbedingungen. Da wieder von den Pflanzen die Fauna des W. abhängt, so wird sich also weiter an den niederen u. höheren Wassertieren die chemische Beschaffenheit des W. bemerklich machen. Will man demnach ein W. beurteilen, so hält

man sich nicht an die chemische Beschaffenheit, an die Ursachen, sondern an das Resultat, das meist eindeutig ist. Vf. gesteht zu, daß unsere Kenntnisse in dieser Beziehung noch sehr gering sind, aber das wenige, was bisher erreicht ist, sei derartig ermutigend, daß die biologische Analyse, d. h. die Wasseranalyse nach den darin vorkommenden Organismen, bei ihrem weiteren Ausbau, dessen sie noch dringend bedarf, in Zukunft gute Dienste leisten werde. Die biologische Analyse gebe nur einen ungefähren Anhalt, der wohl für die Fischerei, aber nicht für den Gebrauch eines W. durch den Menschen genügt. Vf. wägt die Vorteile und Nachteile einerseits der biologischen, andererseits der chemischen Analyse gegeneinander ab. Zu den ersteren gehört der Umstand, daß durch die biologische Unters. der Eintritt einer Verunreinigung des W. u. die Quelle der Verunreinigung von der Fauna und Flora sicher angezeigt wird; ebenso läßt sich eine Störung der für ein bestimmtes Gewässer normalen Flora und Fauna bis in die letzten Ausläufer nachweisen, und da die Analysen schnell sich ausführen lassen, so sieht man ohne weiteres, wie weit sich die Wrkg. einer Verunreinigung erstreckt. Während uns die chemische Analyse nur die momentane Beschaffenheit des W. anzeigt, gibt die biologische darüber Auskunft, ob das ganze Jahr hindurch das gleiche W. fließt. Vf. erläutert dies an Beispielen. — Durch die biologische Analyse läßt sich ferner feststellen, welche von den in das Gewässer eingeleiteten Abwasserarten das schädlichste war und wie weit jedes einzelne wirkte.

Bei ganz starken Verunreinigungen fehlt jede n. Flora u. Fauna, im 2. Stadium der Verunreinigung treten dann noch nicht die voll entwickelten Abwasserpilze auf, sondern die Klumpen von Zoogloen, welche an den im W. flottierenden Wurzeln der Uferpflanzen hängen; wird das W. besser, so tritt bei geringer Wasseraufrischung Beggiatoa auf, bei besserer Auffrischung der Leptomitius oder Sphaerotilus, einen weiteren Reinigungsgrad zeigen die Carchesien an, auf sie folgen die Vorticellen und den Beschluß bilden verschiedene Diatomaceen, wie Melosira, Synedra u. s. w., welche anzeigen, daß die Verunreinigung so ziemlich ganz verdaunt ist. Ist der n. Diatomeenbestand von Naviculaceen erreicht, dann kann das W. wieder als rein angesehen werden.

Jedes Gewässer hat seine individuelle Fauna und Flora, die an einer nicht erheblich verunreinigten Stelle zunächst festgestellt werden muß. So z. B. sind die Schnecke *Gulnaria auricularia* u. die Larven der Köcherfliegen meist typische Bewohner kleiner Flüsschen. Verschwinden diese, so hat eine Verunreinigung des W. stattgefunden; handelt es sich um stärkere organ. Verunreinigung, so treten Leptomitius, Sphaerotilus, Carchesien, Tubificiden etc. auf; bei schwächerer organ. Verunreinigung beobachtet man eine Vermehrung der roten Larven der Zuckmücke (*Chironomus plumosus*) und der Wasserasseln; von ersteren nährt sich *Nephele vulgaris*, dessen Vermehrung demnach auch zur Beurteilung dienen kann. Leittiere sind ferner *Tubifex* und die Larven von *Sialis lutaria*, *Dreissensia polymorpha*. — Für mineralische Bestandteile ist die Flora u. Fauna mitunter sehr charakteristisch. (J. f. Gasbel. 49. 706—9. 18/8. Berlin.)

PROSKAUER.

Federico Giolitti, *Verwendung von Metallniederschlägen in der mikrographischen Analyse von Legierungen. Vorläufige Mitteilung.* Vf. beschreibt OSMONDS mikrographische Analysenmethode (ganz vorsichtiges Abschleifen mit Pariser Rot bis zur B. eines ganz feinen Basreliefs) und die chemische Methode der Anfärbung. Ebenso sicher und schnell arbeitet die Methode des Vfs. Auf der abgeschliffenen Oberfläche wird elektrolytisch ein anderes Metall niedergeschlagen und dieses, wenn nötig, noch poliert oder chemisch behandelt. Man kann das vorbehandelte Stück der Legierung als Kathode eines vollständigen Stromkreises benutzen, oder man bringt es ohne weiteres in die betreffende Schwermetallsalzlsg. und läßt das Metall

sich niederschlagen ohne äußere EMK., wobei die verschiedene Lösungstension der Legierungsbestandteile eine Differenzierung hervorbringt. Auch im ersten Fall erhält man keinen homogenen Nd. und erkennt bei kurzem Stromschluß und Verwendung einer verdünnten Lsg. ohne weiteres die Umriss- und die Struktur der Legierungsbestandteile. Bei einer mechanischen Behandlung des Nd. werden die Strukturunterschiede noch deutlicher, da die höchsten Stellen am meisten fortgenommen werden. Außerdem haftet die Schicht an den verschiedenen Stellen der Unterlage verschieden fest infolge der verschiedenen Lösungstension. Durch Variierung der Konzentration der Lsgg., der angelegten EMK. kann man die Unterschiede verstärken.

Die Resultate an einem Stück C-armem Stahl, das nach dem Anschleifen in einer 0,2—0,5%ig.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. elektrolysiert ist, werden beschrieben. Nach einigem Wischen mit einem feinen Tuch zeigt sich die Struktur. Taucht man das Stahlstück ohne weiteres in die  $\text{CuSO}_4$ -Lsg., so haftet das Cu nur am Ferrit. Ein kurzes Abschleifen zeigt alsdann die Perlitinseln. Bei ca. 0,9% C zeigt sich deutlich Ferrit und Cementit. In einem anders behandelten Stück konnte leicht Martensit und Troostit nachgewiesen werden etc. Für andere Legierungen werden Ni- und Ag-Salzbäder verwendet. (Gaz. chim. ital. 36. II. 142—47. 13/8. [1/2.] Rom. Chem. Inst. d. Kgl. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

John F. Thompson und Edmund H. Miller, *Platin-Silberlegierungen*. Es ist eine seit langem bekannte Tatsache, daß Platin, wenn es mit Silber legiert ist, in Salpetersäure l. ist. Die Ursachen und die quantitativen Beziehungen dieser Löslichkeit sind aber trotz zahlreicher Unterss. noch nicht aufgeklärt. Vff. haben versucht, durch Unters. der physikalischen Eigenschaften von Platin-Silberlegierungen bestimmte Beziehungen zur Löslichkeit in  $\text{HNO}_3$  zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurden FF., Erstarrungskurven, Mikrostruktur, D.D. und die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen bestimmt, die ca. 10, 20, 30, 40 und 50% Pt enthielten. Die Verss. (betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen) führten die Vff. zu den folgenden Schlusfolgerungen: 1. Es ist unmöglich, Platin in einer Operation von Gold, Iridium etc. durch Legieren mit Silber u. Auflösen in  $\text{HNO}_3$  zu trennen. — 2. Platin-Silberlegierungen, die 20% oder mehr Pt enthalten, lassen sich durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht vollkommen trennen. Die analytischen Resultate sind unrichtig, wenn das beim Pt verbleibende Ag nicht berücksichtigt wird. — 3. Die unregelmäßigen Resultate, die bei der Behandlung von Platin-Silberlegierungen mit  $\text{HNO}_3$  erhalten werden, werden wahrscheinlich durch die Existenz von Platin-Silberverb. verursacht.

Bei der *Analyse von Platin-Silberlegierungen* verfahren Vff. in folgender Weise: 0,300 g der Legierung wurden mit 10 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einem Becherglase auf Asbest über einem Bunsenbrenner 15 Minuten lang erhitzt. Die Lsg. wurde abgegossen, die rückständigen Stücke der Legierung mit einem Glasstabe zerdrückt und nochmals 15 Minuten lang mit 5 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt. Die vereinigten Lsgg. wurden mit W. verd., durch aschefreies Papier filtriert und der Rückstand nach dem völligen Auswaschen der Ag-Salze im Porzellantiegel verascht und gewogen, dann in Königswasser gel. und die Lsg. mit  $\text{HNO}_3$  mehrmals fast zur Trockne verdampft. Dann wurde mit etwas W. verd. und Ag durch NaCl gefällt. Der, scheinbar durch etwas Silberchlorplatinat, gelbrot gefärbte Nd. wurde Cl-frei gewaschen, aus dem Filter durch verd.  $\text{NH}_3$  herausgelöst und das Filtrat durch  $\text{HNO}_3$ , der 1—2 Tropfen HCl zugesetzt waren, von neuem gefällt. Der AgCl-Niederschlag ist dann vollkommen weiß. Aus der Lsg. des Ag in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde nach der Verdünnung auf ca. 900 ccm Ag entweder als Sulfid gefällt und dieses in AgCl übergeführt, oder auch, nach teilweiser Neutralisation mit  $\text{NH}_3$ , AgCl direkt durch NaCl gefällt. In einigen Fällen enthielt das Filtrat vom AgCl

unwägbare Mengen Pt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1115—32. Sept. [27/6.]  
Columbia-Univ. Quantit. Lab.)

ALEXANDER.

David W. Horn und Sue A. Blake, *Veränderliche Empfindlichkeit in der Kolorimetrie. II.* (Fortsetzung von Amer. Chem. J. 35. 253; C. 1906. I. 1462.) Es wurden 2 Versuchsreihen mit  $K_2CrO_4$  und  $CuSO_4$  ausgeführt, in welchen bei verschiedenen Konzentrationen die Salzmenge bestimmt wurde, die einen eben merklichen Unterschied der Färbung hervorruft. Trägt man den reziproken Wert dieser Menge, d. h. die Empfindlichkeit der Methode, als Ordinate, die Quadratwurzel der Verdünnung als Abszisse ein, so erhält man für  $K_2CrO_4$  eine Kurve mit 2 deutlichen Maximis, für  $CuSO_4$  nur ein Maximum. Die  $CuSO_4$ -Kurve entspricht dem ersten Teil der  $K_2CrO_4$ -Kurve. Die Empfindlichkeit der kolorimetrischen Analyse ist für letzteres etwa 30 mal größer als für ersteres. Die Menge  $CuSO_4$ , die eine eben merkliche Farbänderung hervorruft, ist proportional der Cu-Konzentration, d. h. die Empfindlichkeit ist dieser Größe umgekehrt proportional. Innerhalb gewisser Konzentrationen wird bei allen kolorimetrischen Analysen der prozentische Fehler konstant sein. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem psycho-physischen Gesetz von WEBER.

Die Einzelheiten der Versuchsausführung müssen im Original nachgelesen werden. (Amer. Chem. J. 36. 195—208. August. [Mai.] Chem. Lab. BRYN MAWR College.)

SACKUR.

F. A. Steensma, *Über den Nachweis von Indol und die Bildung von Indol vortäuschenden Stoffen in Bakterienkulturen.* Proteus vulgaris, aus dem Harn eines an Pneumaturie leidenden Patienten von LOGHEM isoliert, bildet in Peptonwasser einen Stoff, der eine der Nitrosoindolrk. ähnliche Rk. gibt, jedoch mit einem vom Nitrosoindol verschiedenen Spektrum. Dieser Stoff ist mit Wasserdampf bei 100° nicht flüchtig, wird beim Kochen der Kultur nicht zers., geht aus sauren Lsgg. in Essigester über u. kann diesem wieder durch Alkali entzogen werden. Die in der Bakteriologie übliche Methode des Indolnachweises ist also unzuverlässig; das Ausschütteln mit Amylalkohol, um Täuschungen mit gewissen braunen Farbstoffen bei Behandlung mit  $H_2SO_4$  und  $NaNO_2$  vorzubeugen, ist hier nicht entscheidend, da der unbekanntere rote Farbstoff auch darin l. ist. Am sichersten ist der Nachweis im Destillat und die Rk. mit Nitroprussidnatrium, KHO u. Eg. Vf. empfiehlt aber vor allem die *Reaktion mit Dimethylaminobenzaldehyd nach Ehrlich*. Man schüttelt die Kultur mit Ä. aus, filtriert die äth. Lsg., setzt dem Filtrat wenig Ä. zu und schüttelt letzteres mit dem Reagens (2%ig. Lsg. in HCl). Bei Ggw. von Indol wird die Fl. rot; die Färbung wird auf Zusatz von 2 Tropfen  $NaNO_2$  (0,5%) zuerst stärker, verschwindet aber dann bald. Auf diese Weise liefs sich Indol sicher feststellen in den Kulturflüssigkeiten von Bact. coli, Spir. Metschnikoff, Bac. denitrificans agilis, cavieida, cholerae gallinarum, diphtheriae columb., Proteus vulgaris. Ein Indol vortäuschender Stoff wird gebildet von Proteus vulgaris (Pneumaturiefall von LOGHEM), Bac. ruber balticus, Bac. der Pseudodiphtherie, Bac. anthr. sympt., prodigiosus, Sacrina lutea (?). — Beim LOGHEM'schen Proteus vulgaris handelt es sich nicht etwa um Skatolcarbonsäure, die von HEWLETT aus 2—3 Wochen alten Kulturen von Diphtherie- und Pseudodiphtheriebacillen isoliert wurde und durch Nitrit und Säure ebenfalls rot gefärbt wird. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 41. 295—98. 17/5. Amsterdam. Pathol. Lab. d. Univ.)

PROSKAUER.

Orla Jensen und Ernst Plattner, *Beiträge zur Käseanalyse.* Die Vff. wollen untersuchen, ob sich zwischen normalen u. fehlerhaften Emmentaler Käsen chemische Unterschiede feststellen lassen, und haben zu diesem Zweck 10 Emmentaler und

nebenher einen Englischen Cheddar- und einen Allgäuer Backsteinkäse analysiert. Da das vorliegende Material noch nicht ausreicht, die gestellte Frage zu beantworten, so berichten die Vff. vorläufig über ihre bei diesen Unterss. gewonnenen Erfahrungen. Bei der Probeentnahme ist darauf zu achten, daß das Käsestück so ausgeschnitten wird, daß wirklich eine Durchschnittsprobe erhalten wird. Das zweckmäßig von der Rinde befreite Stück wird dann fein zerrieben u. gut durchgemischt. Zur  $H_2O$ -Best. werden 3—5 g der M. im Exsikkator über  $H_2SO_4$  vortrocknet und dann im Wassertrockenschrank erwärmt. Beim sofortigen Erhitzen tritt leicht Schmelzen zu einer hornartigen M. ein, die dann die letzten Reste  $H_2O$  sehr festhält. Ein Verlust von  $NH_3$  ist nicht zu vermeiden. Zur Unters. von Weichkäsen muß die M. mit reinem Sand vermischt werden. Die Fettbest. neben der Aschenbest. gestattet möglicherweise einen Schluß auf den Einfluß der chemischen Zus. der zur Käsebereitung verwendeten Milch. Sie erfolgt am besten nach SCHMIDT-BONDZYNSKY (Z. f. anal. Ch. **33**. 186; C. **94**. I. 1101), wobei auch die freien Fettsäuren gewonnen werden. Zur näheren Unters. des Käsefettes wurden nach bekannten Methoden die Konstanten desselben bestimmt. Je nachdem nun das Fett nach dem SCHMIDT-BONDZYNSKYschen HCl-Verf. oder durch Extraktion isoliert wurde, zeigen sich in den Zahlen Differenzen, die wohl hauptsächlich dem verschiedenen Gehalt an freier S. zuzuschreiben sind. Die Aschenbest. wird wie bei der Milch ausgeführt, nur muß der vielen  $H_3PO_4$  wegen ein alkal. Zusatz gemacht werden, da sonst viel HCl fortginge. Ein Phosphorverlust tritt nur bei Käsen ein, die aus saurer Milch hergestellt wurden, welche also auch zur P-Best. einen alkal. Zusatz erhalten müssen. Der Säuregrad des Käses muß wegen des unl.  $CaHPO_4$  durch Titration der Käsemasse selbst ermittelt werden. Die Menge der flüchtigen Fettsäuren findet ihren Ausdruck in der „Destillationszahl“. Die gefundenen Werte zeigen wieder den engen Zusammenhang zwischen Lochbildung und der B. der flüchtigen SS., insbesondere der Propionsäure: so enthält der eine feste, zusammenhängende M. bildende Cheddarkäse sehr wenig flüchtige SS. Aus den Resultaten dieser Unterss. kann entnommen werden, daß der Gehalt an Phosphorsäure erst abnimmt, wenn der Ca-Gehalt sehr zurückgeht. Da nun die sogenannten „Gläser“ weniger Ca als die normalen Emmentaler Käse enthalten, so wird bewiesen, daß die Gläser aus saurer Milch hergestellt waren; der Einfluß des Mg ist noch nicht sicher erkannt.

Um bei der Best. der stickstoffhaltigen Substanzen den  $NH_3$ -Verlust beim Trocknen und das lästige Auswaschen der verschiedenen Ndd. zu vermeiden, werden die Stickstoffbest. anstatt in den Ndd. in aliquoten Teilen der Filtrate vorgenommen. Die Vff. haben folgendes Verf. ausgearbeitet: Zur Best. der wasserlöslichen, stickstoffhaltigen Substanzen verreibt man 40 g Käsemasse sorgfältig im Mörser mit 40—50° warmem W., spült die Emulsion durch einen Trichter in einen Literkolben, setzt die Hauptmenge des W. zu, schüttelt gut durch und füllt nach Abkühlung bis zur Marke auf. Um einen Fehler zu vermeiden, treibt man das sich oben sammelnde Fett über die Marke hinaus. Nach 15-stündigem Aufbewahren in der Kälte unter jeweiligem Umschütteln wird der Fettpfropfen entfernt und die Fl. filtriert (25 ccm = 1 g Käse). Vom Filtrate werden zur Best. des l. N 50 ccm und zur Best. des  $NH_3$  100 ccm direkt verwendet. Zur Best. der anderen Stickstoffsubstanzen werden je 50 ccm Filtrat in Mefskolben von 100 ccm gebracht, die betreffenden Fällungsmittel zugesetzt, die Kolben bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Am anderen Tage wird filtriert und vom neuen Filtrat werden 50 ccm (= 1 g Käsemasse) nach KJELDAHL verbrannt. Zur Ausfällung der l. Eiweißkörper wurden Phosphorwolframsäure,  $Cu(OH)_2$ , Gerbsäure (ALMÉNS Reagens), Bleiessig, Zinnchlorür und Kochen des Käsecxtraktes ohne Zusatz von SS. oder A. benutzt.  $NH_3$  wurde nach WINTERSTEIN u. BISSEGGER durch Dest. mit Magnesia

im Vakuum bei 40° bestimmt. Eine Best. der Eiweißzersetzungsprodd. ist nur ausnahmsweise möglich. Bezüglich der Einzelheiten der Eiweißfällungen sowie der umfangreichen Tabellen der Analysenresultate mufs auf das Original verwiesen werden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 12. 193—210. 15/8. Schweiz. Milchv. Vers.-Anstalt.)

FRANZ.

**H. R. Procter und H. G. Bennett, Eine Methode zur Untersuchung von Fischtranen.** I. Die Vff. haben die von HEHNER und MITCHELL (The Analyst 23. 313; C. 99. I. 381) angegebene „Hexabromidprobe“ für ihre Zwecke wie folgt umgestalten müssen: Ca. 0,4 g Dorschtran wird in ein tariertes Glas eingewogen und in 10 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Nach Zugabe eines kleinen Überschusses von Br (ber. aus der Jodzahl) läßt man 3 Stunden lang im laufenden W. kalt stehen. Dann wird der geringe Überschufs an Br durch Zusatz von 0,075 g Phenol in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff entfernt und durch langsames Hinzufügen von 20 ccm absol. A. unter ständigem Schütteln gefällt. Man filtriert, läßt ablaufen, wäscht mit 50 ccm A. aus, läßt lufttrocken werden, erhitzt Filter und Nd.  $\frac{1}{4}$  Stunde im Dampfosen und wägt. Der Prozentgehalt an Bromiden heifst die „Bromidzahl“. Durch Vergleichung der Brommenge des Nd. mit der Gesamtmenge des verbrauchten Br (event. Umrechnung dieser Werte in die Jodzahlen) kann man sich ein Bild machen von der Verteilung der ungesättigten Bestandteile eines Öles, die möglicherweise analytische Bedeutung gewinnen kann. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 798—801. 31/8. [18/6.\*] Leeds. Lab. der Lederindustr. der Univ.)

FRANZ.

**C. Reichard, Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Codein** (vgl. S. 915). Ein farbloser Codeinkristall wird durch einen Tropfen konz.  $H_2SO_4$  innerhalb 12 Stdn. nicht gefärbt. — Farblose, ca. 30% ig.  $HNO_3$  wird in Berührung mit Codein nach ganz kurzer Einw. gelb, während die Codeinkristalle selbst nahezu farblos bleiben. — Konz. 25% ig. HCl bleibt in Ggw. von Codein völlig farblos. — Legt man einen klaren Kupfersulfatkristall neben einen farblosen Codeinkristall, bringt einen Tropfen W. hinzu, läßt die M. eintrocknen, setzt einen Tropfen 25% ig. HCl hinzu u. läßt die hellgrüne, salzsaure Mischung wiederum eintrocknen, so erhält man eine hellgrüne Randkruste und in der Mitte einen blauen Kupfersulfat- u. einen rostbraunen Codeinkristall. — Ordnet man auf einer Porzellanplatte  $HgCl_2$ -Kristalle ringförmig an, füllt die Mitte mit einem Codeinkristalle aus, befeuchtet die M. mit HCl und erwärmt gelinde, so färbt sich der Codeinkristall gelblich, während im nächsten Umkreise dieses Kristalles eine schwärzlich graugelbe Zone u. zugleich im Gesamtbereich des Hg-Salzes eine zarte, an Grau erinnernde Färbung entsteht, die an vielen Stellen ein charakteristisches, zartes Violett darstellt. — Wird ein Gemenge von Codein und Quecksilberoxydulnitratkristallen mit W. befeuchtet, so treten am äußeren Umfange der Codeinkristalle bald schwärzlichgraue Ausscheidungen auf, die auf Zusatz von einem Tropfen konz.  $H_2SO_4$  einer rotbraunen Fl. Platz machen. — Farblose konz.  $SnSi_2$ - und  $SbCl_3$ -Lsgg. reagieren mit Codein nicht. — Ein Gemisch von Codein und Natriumarseniat färbt sich beim Erwärmen mit HCl an den Rändern allmählich grauschwarz; auf weiteren Zusatz von konz.  $H_2SO_4$  tritt eine gelbliche bis gelblichgrüne Färbung auf. — In einer  $BiCl_3$ -Lsg. ruft Codein sofort eine hellgelbe Färbung hervor; Kalilauge erzeugt in dieser Fl. einen rötlichbraunen Nd. — Wird Codein mit einem Tropfen einer konz. Kobaltnitratlsg. vorsichtig erwärmt, so entsteht ein Trockenrückstand von braungelber bis dunkelbrauner Farbe. — Ein Gemisch von Codein u. Ammoniummolybdat wird durch einen Tropfen 25% ig. HCl nach kurzer Zeit gelb, weiterhin dunkelblau gefärbt. Die gleiche Rk. tritt ein, wenn Kriställchen von Codein und Ammoniummolybdat in einen Tropfen HCl gebracht werden, ohne dafs sie sich direkt berühren. Beim Thebain tritt im letzteren Falle

zunächst eine allgemeine Gelbfärbung ein, worauf die Thebainkristalle sich mit der bekannten rotbraunen Zone umgeben, die auch dann noch erkennbar ist, wenn die salzsäure Fl. sich bereits schwach blau gefärbt hat. — Wird ein Gemisch aus gleichen Teilen Nickelsulfat und Codein, bezw. Thebain mit konz. HCl befeuchtet, so löst sich die codeinhaltige M. mit schwach hellgrüner, die thebainhaltige mit stark dunkelgrüner Farbe. — Ein mit W. angefeuchtetes Gemisch von Codein und Ammoniummetavanadat färbt sich erst, nachdem es trocken geworden ist, vom Rande her hellgelb. — Natriumjodat erzeugt im Gemisch mit Codein erst auf Zusatz von 25% ig. HCl eine Gelbfärbung. — Bringt man zu einer Messerspitze voll  $\alpha$ -Naphthol einen Codeinkristall und feuchtet die M. mit Kalilauge oder HCl an, so erfolgt keine Rk. Setzt man aber tropfenweise konz. k.  $H_2SO_4$  hinzu, so entsteht eine Blaufärbung, die beim Erhitzen an Intensität zunimmt. (Pharm. Centr.-H. 47, 727—33. 6/9.) DÜSTERBEHN.

**M. Nierenstein**, *Zur qualitativen Analyse der Gerbstoffe*. Das Vermögen, Azoverbb. zu bilden (vgl. Collegium 1906. 141; C. 1906. I. 1893) kommt allen Brenzkatechingerbstoffen zu, während die Rk. bei allen Pyrogallolgerbstoffen ausbleibt. *Azobenzolchlorid* bildet daher ein Gruppenreagens für Gerbstoffe mit dem Vorzug vor der Bromwasserfällung, da es auch nach längerem Stehen keinen Nd. (Oxydationsprodd.) bildet. — Zur Ausführung der Analyse versetzt man die Gerbstofflsg. (kalt!) tropfenweise mit einer  $\frac{1}{10}$ % ig. Azobenzolchloridlsg. (die monatelang in einer braunen Flasche aufbewahrt werden kann), wobei sich der Nd. sofort bildet. (Chem.-Ztg. 30. 868. 8/9.) BLOCH.

## Technische Chemie.

**Max Roloff u. Erich Siede**, *Neuerungen auf dem Gebiete der Akkumulatorteknik im Jahre 1905. II. Die Aluminiumzellen und die Cooper-Hewittlampe*. Es werden die Methoden besprochen, mit denen man Wechselstrom in Gleichstrom verwandeln kann. Neben den maschinellen Transformatoren verdienen besonders die chemischen Gleichrichter Interesse, unter ihnen vor allem die Aluminiumzelle. Eine Al-Anode in  $H_2SO_4$  läßt einen Strom, dessen Spannung kleiner als 20 Volt ist, nicht hindurch. Die Ventilwirkung ist abhängig von der Natur der Elektrolyte und der Temperatur, ihre Ursache ist die B. einer unlöslichen Oxydhaut, deren Dicke mit der angelegten Spannung wächst. Die Aufklärung des Verhaltens der Al-Anode ist vornehmlich durch die Arbeiten von TAYLOR und INGLIS und FISCHER (Philos. Mag. [6] 5. 301; Z. f. Elektroch. 10. 869; Z. f. physik. Ch. 48. 177; Z. f. anorg. Ch. 43. 34; C. 1903. I. 751; 1904. II. 89; 1905. I. 720) gelungen. An Stelle des Al sind auch Mg, Magnalium und Legierungen von Al-Zn vorgeschlagen worden; die wirksamsten Elektrolyte sind Phosphate und Ca-Salze organischer SS.; die Lsg. muß andauernd gekühlt werden. Zur Aufladung von Akkumulatoren werden die Al-Zellen bisher nur sehr wenig verwendet, obwohl sie theoretisch ohne Energieverlust arbeiten müßten. (Z. f. Elektroch. 12. 670—75. 31/8.)

SACKUR.

**Konrad W. Jurisch**, *Aus der Praxis der Ammoniaksodaindustrie. I. 1. Kalköfen*. Zur Gewinnung von  $CO_2$  dient ausschließlich Kalkstein, mitunter auch dolomitischer Kalkstein. Vf. führt Analysen von Kalksteinen, wie sie in der Praxis angewandt werden, und die Literatur und Öfen an. Der reinste, dem Vf. bekannte Kalkstein enthielt 99,5%  $CaCO_3$ , 0,1% Sand, Ton,  $Fe_2O_3$ , etc. und 0,4% W. Das Ziel des Kalkbrennens, die  $CO_2$  der Carbonate vollständig auszutreiben, wird in der Regel nur unvollkommen erreicht; der gebrannte Kalk enthält, wie aus den

Analysen zu ersehen, meistens noch kleine Mengen unzersetzten Calciumcarbonats. Wenn man den Kalkstein in Schachtöfen durch Zumischung von Koks brennt, so enthält der Kalk zwar weniger Sulfate, aber mehr Silikate aus der Koksasche; wenn man ihn mit Steinkohlengasfeuerung brennt, so enthält er viel Sulfat aus den Rauchgasen, aber weniger Silikate.

2. *Kalkofengase*. Für die Fabrikation ist es sehr wichtig, hochprozentige  $\text{CO}_2$  zu erlangen. Der Kalkofen darf nur mit Koks, ohne Zumischung von Steinkohle, gebrannt werden; und selbst hierbei enthält die  $\text{CO}_2$  noch geringe Mengen riechender Kohlenwasserstoffe oder Teerdämpfe, die durch alle App. unabsorbiert hindurchgehen. Zur Herst. von 100 kg gebranntem Kalk verbraucht man erfahrungsgemäÙ 30—33 kg Koks von ca. 80% C. Die den tatsächlichen Verhältnissen entsprechende Zus. der Kalkofengase ist:  $\text{CO}_2$  aus Verbrennung 16,8 Vol.-%,  $\text{CO}_2$  aus Kalkstein 12,4 Vol.-%, O 1,5 Vol.-%, N 69,3 Vol.-%. Bei besonders h. Gang des Kalkofens und geringerem Koksverbrauch kann der  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Gases auch über 30, bis höchstens 32 Vol.-% steigen. In SOLVAYSchen Fabriken enthält das Kalkofengas 28—30 Vol.-% bei gutem, 26—28 Vol.-% bei mittelgutem, 24—26 Vol.-% bei schlechtem Betriebe. Das Kalkofengas wird noch durch Zumischen der  $\text{CO}_2$  aus den Röstern um 1—3 Vol.-% verstärkt. Das in die Carbonatationstürme eintretende Gas wird jede Stunde auf den  $\text{CO}_2$ -Gehalt in einem sehr bequemen App. geprüft. In eine in 100 Teile geteilte, vertikal in NaOH- oder KOH-Lauge eintauchende Glasröhre kann man durch eine gabelförmige Leitung am oberen Ende einerseits das zu untersuchende Gas, andererseits aus einem Behälter frische Lauge in die Röhre herabfließen lassen; nach der rasch erfolgenden Absorption der  $\text{CO}_2$  kann man den Prozentgehalt direkt ablesen. (Chem.-Ztg. 30. 681—83. 11/8. 719—21. 25/8.)

BLOCH.

Oliver P. Watts, *Eisen und Calcium*. Verss. des Vfs. haben ergeben, dafs 1. *Eisen und Calcium* keine Legierungen bilden, dafs 2. beim Zusatz von Calcium zu geschmolzenen Metallen diesen Metallen C zugeführt werden kann, der durch Reduktion von Kohlenstoffoxyden entsteht, und dafs 3. Calcium technisch für die Entfernung von P aus Fe nicht in Betracht kommen kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1152—55. Sept. Univ. of Wisconsin. Lab. of Applied Electrochemistry.)

ALEXANDER.

E. J. Constam und P. Schläpfer, *Studien über die Entgasung der hauptsächlichsten Steinkohlentypen*. Bei der Unters. verschiedener Steinkohlentypen auf die quantitativen Verhältnisse bei ihrer Verkokung in größeren Verhältnissen und im Pt-Tiegel, sowie auf Heizwert und chemische Zus. sowohl der ursprünglichen Kohlen, wie des Koks und der flüchtigen Bestandteile fanden die Vff. folgendes: 1. Die chemische Zus. und der Heizwert des Koks steht in keinem Zusammenhang mit der Zus. der ursprünglichen Kohle, vielmehr mit der Art und Weise der Entgasungsvornahme. Es stellt folglich nach den verschiedenen Verff. erzeugter Koks aus einer und derselben Kohle schwächer oder stärker entgaste Steinkohle vor. — 2. Mit zunehmendem O-Gehalt der destillierten Kohlen nehmen die Mengen der Kondensationsprodd., sowie die Summe der O-haltigen Prodd. im entstandenen Gas zu. — 3. Der Heizwert der Gewichtseinheit der flüchtigen Bestandteile der Steinkohlen nimmt mit zunehmender Menge derselben ab. — 4. Die nach der „amerikanischen Methode“ der Tiegelverkokung erhaltenen Koksasbeuten kommen den Ergebnissen der Retortenverkokung am nächsten. (J. f. Gasbel. 49. 741—47. 1/9. 774—79. 7/9. [19/5.] Zürich.)

BLOCH.

J. T. Wood u. W. E. Holmes, *Notiz über die Absorptionskraft von chromierter Haut für Tannin*. Vf. hat mit einem Chromhautpulver, das 7,4% Asche und

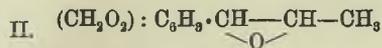
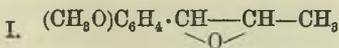
5,7% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthielt, unter Anwendung von HASTINGS Tannin bestimmt, wieviel von diesem Pulver im Vergleich zu gewöhnlichem Hautpulver absorbiert wird. Bei einer graphischen Darst. der erhaltenen Zahlen ergibt sich unter Heranziehung der von SCHROEDER und PAESSLER (J. Soc. Chem. Ind. 22. 1138) mit reinem Hautpulver gefundenen Werte, dafs bei Verwendung von Chromhautpulver ein geringeres Absorptionsmaximum erreicht wird als mit gewöhnlichem Hautpulver, dafs der Verlauf der Absorption aber weit regelmässiger und weit eher durch eine mathematische Formel ausdrückbar ist als bei reinem Hautpulver. (Collegium 1906. 301—4. 1/9. [7/8.])  
 ROTH-Cöthen.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12 q. Nr. 174496 vom 9/6. 1905. [19/9. 1906].

Paul Höring, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Anetholoxylid und Isosafrol-oxylid*. Die Dibromide des Isosafrols und des Anethols tauschen durch 1—2-stündiges Erwärmen mit wss. Acetonlsg. auf dem Wasserbade, zweckmässig unter Zusatz von gekörntem Marmor zur Bindung des entstehenden Bromwasserstoffs, das  $\alpha$ -Bromatom leicht gegen die OH-Gruppe aus. Da die so gebildeten Oxybromide nicht kristallisieren und auch im Vakuum nicht destillierbar sind, so geschieht ihre Isolierung einfach durch Verjagen des Lösungsmittels. Das Oxybromid des Anethols, das  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -bromhydroanethol, CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH(OH)·CHBr·CH<sub>3</sub>, bildet ein schwach gelbliches Öl, D<sup>18</sup>. 1,420, das Oxybromid des Isosafrols, das  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -bromdihydroisosafröl, (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CH(OH)·CHBr·CH<sub>3</sub>, ist gleichfalls ein schwach gelbliches Öl, D<sup>18</sup>. 1,568. Durch 1—2-stündiges Erwärmen von Isosafrolidichlorid mit wss. Acetonlsg. auf dem Wasserbade bei Ggw. von gekörntem Marmor wird das Isosafrol-oxylid, (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CH(OH)·CHCl·CH<sub>3</sub>, erhalten. Das Isosafrolidichlorid wird dargestellt, indem in eine gut gekühlte Lsg. von Isosafrol in Ä. oder Tetrachlorkohlenstoff etwas mehr als 1 Mol.-Gewicht Chlor eingeleitet wird. Nach dem Verjagen des überschüssigen Chlors u. des Lösungsmittels hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes, etwas nachdunkelndes Öl, das das D<sup>18</sup>. 1,31 u. einen Chlorgehalt von 28,8% (berechnet 30,4%) besitzt. Das in üblicher Weise gereinigte Oxychlorid ist ebenfalls ein auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbares Öl von bräunlich gelber Farbe; D<sup>17.6</sup>. 1,28, Chlorgehalt 16,17% (berechnet 16,55%). — Diese Oxyhalogenverb. spalten nun durch Alkalieinw. sehr leicht Bromwasserstoff ab und werden hierbei in die zugehörigen Oxyde, das Anetholoxylid (I), bezw. das Isosafrol-



oxylid (II.) übergeführt. Die Rk. kann mit gleicher Leichtigkeit mit wss.-alkoh. Alkali wie mit Alkoholat ausgeführt werden. Sie tritt aber auch ein, wenn man metallisches Natrium auf die äth. Lsg. einwirken läßt, unter lebhafter Wasserstoffentw., oder beim Erhitzen mit konz. wss. Alkalihydroxyden. Am vorteilhaftesten wendet man jedoch wss.-alkoh. Alkali oder Alkalialkoholate an. Dieser Reaktionsverlauf ist ein überraschender, da die diesen Oxyverb. entsprechenden Alkyläther R·CH(O-Alkyl)·CHBr·CH<sub>3</sub> durch Einw. von Alkali in die ungesättigten Propenyläther R·C(O-Alkyl):CH·CH<sub>3</sub> übergehen, die durch verd. SS. sehr leicht, wahrscheinlich unter intermediärer B. ungesättigter Alkohole R·C(OH:CH—CH<sub>3</sub>), in

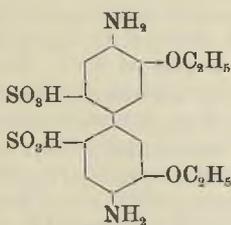
Ketone  $R \cdot CO \cdot CH_2CH_3$  verwandelt werden (vgl. POND, ERB und FORD, Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 330 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 687). Die Abspaltung des  $\beta$ -Bromatoms aus den Oxybromiden, die viel leichter als bei den Alkyläthern stattfindet, hätte daher in analoger Weise unmittelbar zu den ungesättigten Alkoholen, bezw. zu den  $\alpha$ -Ketonen führen können. — An Stelle der Oxyhalogenverb. können auch deren Acylderivate (Säureester), z. B. das Acetat des Isosafroloxybromids,  $(CH_2O_2) : C_6H_3 - CH(O \cdot COCH_3) - CHBr \cdot CH_3$ , mit dem gleichen Erfolg der Einw. von Alkali unterzogen werden. Die Acidylverb. entstehen mit größter Leichtigkeit bei der Einw. von Alkalisalzen der Fettsäuren oder aromatischer Carbonsäuren auf die Dibromide der Propenylphenoläther. Anethol- u. Isosafroloxyd gehen beim Erhitzen für sich oder mit verd. Mineralsäuren durch intramolekulare Umlagerung in die isomeren  $\beta$ -Ketone  $R \cdot CH_2 - CO - CH_3$  über.

Die neuen Körper haben einen eigenartigen duftigen Geruch und sollen daher als Riechstoffe und als Zusätze zu solchen, als therapeutische Mittel und als Zusätze zu solchen, z. B. Salben und Ölen gegen *Ausschläge* benutzt werden. *Anetholoxylid*, aus *Anetholoxylbromid*, nach der Rektifikation  $K_{P_{11}}$ . 132°;  $D_{17}^{17}$ . 1,0637. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck tritt bei etwa 190—210° unter spontaner Wärmebildung Umlagerung in das Keton  $CH_3O \cdot C_6H_4 - CH_2 - CO - CH_3$  ein, das bei 267—269° oder bei 12 mm bei 136—138° unzersetzt destilliert. Dichte des Ketons  $D_{17}^{17}$ . 1,0707. Ebenso kann die Darst. aus der Acetylverb. des Anetholoxylbromids geschehen; letztere wird aus dem Anetholbromid durch Erhitzen mit Eg. und Natriumacetat als rötlichbraunes Öl,  $D^{18}$ . 1,250, gewonnen.

Das aus dem *Isosafroloxychlorid* gewonnene *Isosafroloxyd* ist ein farbloses Öl von angenehmem, bedeutend feinerem Geruch als das Isosafrol selbst.  $K_{P_{12}}$ . 149 bis 151°,  $D^{17}$ . 1,2128. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck wandelt es sich bei 200—220° in das *Isosafrolaceton*,  $(CH_2O_2) : C_6H_3 \cdot CH_2 - CO - CH_3$ , um;  $K_{P_{10}}$ . 283 bis 284°,  $K_{P_{10}}$ . 149—151°.

**Kl. 12q. Nr. 174497** vom 31/10. 1905. [19/9. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172106 vom 25/5. 1905; vgl. S. 479.)



**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer Di-o-phenetidindisulfosäure*. Nach dem Verf. des Hauptpatentes läßt sich nun auch das nächste Homologe des Di-o-anisidins, das *Di-o-phenetidin*, glatt in eine Disulfosäure überführen, welcher höchstwahrscheinlich die nebenstehende Konstitution zukommt. Das Natriumsalz der so erhaltenen *Di-o-phenetidindisulfosäure* ist schwer löslich

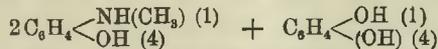
und kristallisiert in glänzenden Blättchen; die freie Säure ist in Wasser leicht löslich.

**Kl. 12q. Nr. 174689** vom 17/10. 1902. [20/9. 1906].

**Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils**, Lyon-Monplaisir (Frankreich), *Verfahren zur Herstellung einer für die Entwicklung des photographischen Bildes verwendbaren Verbindung des Hydrochinons*. Aus der Patentschrift 97596, Kl. 57, ist es bereits bekannt, alkylierte o-Aminophenole für sich oder mit Hydrochinon vermischt als Entwickler zu verwenden, die bei Luftabschlufs eine grofse Haltbarkeit besitzen. Derartige Gemische z. B. aus *Methyl-o-aminophenolsulfat* u. *Hydrochinon* zeigen indes den Nachteil, dafs sie nicht ohne Zusatz von Alkali oder kohlensauren Alkalien als Entwickler verwendet werden können. Diese Zusätze führen nämlich stets zur B. von Alkalisulfat im

Entwickler (oder anderen Alkalisalzen, falls eine andere S. an das o-Aminophenol gebunden ist), wodurch bekanntlich die Entw. belichteter photographischer Platten verzögert wird. Außerdem wird durch den Alkalizusatz die Gelatineschicht angegriffen, indem deren Ablösung von der Glasplatte bewirkt wird. Ferner wirken die Alkalien auch auf die Haut der Finger infolge ihrer ätzenden Eigenschaften schädigend ein. Diese nachteiligen Eigenschaften werden nun bei Verwendung des nach dem vorliegenden Verf. darstellbaren Produktes vollständig vermieden. Es ist nämlich festgestellt worden, daß durch Einw. von *Monomethyl-p-aminophenol* (*Metol*) und *Hydrochinon* eine kristallisierte chemische Verb. erhalten wird, welche hervorragende Entwicklereigenschaften besitzt. Ihre Herst. erfolgt, indem man entweder: 1. gesättigte, wss. Lsgg. von Metol (also der freien Base) und Hydrochinon miteinander vermischt, oder 2. die wss. Lsg. eines Metolsalzes (z. B. Metolsulfat) mit einer Hydrochinon enthaltenden wss. Lsg. von schwefligsaurem Alkali vermischt, oder 3. zu den vereinigten wäss. Lsgg. von Metol oder Metolsalz und Hydrochinon festes schwefligsaures Alkali hinzufügt.

Bereitet man z. B. je eine möglichst gesättigte wss. Lsg. von Metolsulfat und Hydrochinon, mischt die beiden Lsgg. im Verhältnis von zwei Molekülen Metolsulfat und einem Molekül Hydrochinon und gibt wasserfreies schwefligsaures Natrium hinzu, so fällt ein kristallinischer Nd. aus der Fl. aus. Das Methyl-p-aminophenolsulfat wird hierbei durch das Alkalisulfat zers., u. die freigewordene Base vereinigt sich mit dem Hydrochinon zu dem neuen Körper. Die neue Verb. würde als ein Salz des Hydrochinons aufzufassen sein, das sich durch die Formel:



ausdrücken läßt. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen daß sie ein unter Wasseraustritt entstandenes Kondensationsprod. darstellt, namentlich da beide Ausgangskörper ihre Substituenten in p-Stellung enthalten. Die neue Verb. kristallisiert in glänzenden, schuppenförmigen, perlmutterähnlichen Blättchen, die ohne Zers. bei 135° schmelzen, während der F. des Hydrochinons bei 169° und der des Methols bei 87° liegt. Sie ist in k. W. etwas l., leichter in h. W., so daß sie aus W. umkristallisiert werden kann; ll. in k. A. (etwa 20% bei 15°), wl. in k. Bzl., Ä. oder Chlf.; am leichtesten ist sie l. in Aceton (35%); durch Erhitzen mit verd. S. wird die Verb. gespalten. Sie entwickelt das photographische Bild schon ohne Zusatz von Alkali bei Ggw. von Natriumsulfat. Auch in angebrochenen Flaschen zersetzt sich die wss. Lsg. nur sehr langsam. Der Entwickler kann bis zur Erschöpfung verwendet werden und färbt die Finger nicht. Der wss. sulfithaltigen Lsg. können ferner größere Mengen von kohlensaurem Alkali ohne Nachteil zugesetzt werden, um die Entw. zu beschleunigen. An Stelle von kohlensaurem Alkali kann man auch Ätzalkali zusetzen, und zwar wird je nach der Menge des zugesetzten Alkalis die Entwicklungsfähigkeit allmählich gesteigert, was namentlich dann vorteilhaft ist, wenn es sich um weniger ausdrucksvolle Klichees handelt. Auch ein Acetonzusatz gibt einen wirksamen Entwickler, da man eine sehr konzentrierte Lsg. in Aceton herstellen kann. Mischt man die konz. Lsg. mit einer Lsg. von schwefligsaurem Natrium, so erhält man sofort einen sehr kräftigen Entwickler. Ein Zusatz von Bromkalium dagegen verzögert die Entw. sehr merkbar. Endlich kann man aus der neuen Verb. ein stets zur Verwendung geeignetes Trockensalzmisch herstellen, indem man sie in pulverförmigem Zustande mit schwefligsaurem Natrium mischt.

Kl. 12 q. Nr. 174699 vom 4/1. 1905. [20/9. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 162824 vom 30/10. 1903; vgl. C. 1905. II. 1206.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Dar-

stellung eines Dianthrachinonimids. Das im Hauptpat. nicht besonders beschriebene Dianthrachinonylamin wird nun glatter u. in besserer Ausbeute als durch Kondensation von 1-Chloranthrachinon mit 2-Aminoanthrachinon erhalten, wenn man gemäß dem Verf. des Hauptpat. 2-Chloranthrachinon mit 1-Aminoanthrachinon kondensiert. Der neue Körper,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} C_6H_3 - NH^{(1,2)} - C_6H_3 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} C_6H_4$ , wird nach Entfernung des bei der Rk. zugesetzten Naphtalins durch Auskochen mit Toluol in schönen metallglänzenden Kriställchen erhalten. Dasselbe löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe; in den meisten Lösungsmitteln ist es äußerst wl.; aus Nitrobenzol oder Anilin kann es umkristallisiert werden. Das Dianthrachinonylamin ist auf verschiedene Weise in Farbstoffe überführbar, z. B. erhält man daraus durch Behandeln mit rauch. Schwefelsäure (mit oder ohne Borsäurezusatz) bei 100 bis 130° einen ungebeizte Wolle in braunroten Tönen anfärbenden Farbstoff.

**Kl. 12 q. Nr. 175080** vom 21/9. 1904. [19/9. 1906].

**Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Benzoylalkylaminoäthanol*. Die Darst. der bisher noch nicht bekannten Benzoylalkylaminoäthanol, die sich durch anästhesierende Eigenschaften auszeichnen, geschieht, indem man Alkylaminoäthanol, bezw. deren Salze mit Benzoylierungsmitteln, wie z. B. Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid, behandelt.

*Benzoyldiäthylaminoäthanol*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot (C_2H_5)_2$ , aus dem Diäthylaminoäthanol (Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 1878) durch Behandeln von dessen wss. Lsg. mit Benzoesäureanhydrid. Die freie Base ist ein dickfl. Öl, das bisher noch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das salzsaure Salz bildet, aus Alkoholäther umkristallisiert, lange, schöne Nadeln, F. 124—125°, sl. in W., nämlich im Verhältnis von 1:0,4 bei 15°. Es ist also wesentlich leichter l. als die salzsauren Salze der bisher bekannten, durch Synthese erhaltenen Lokalanästhetika (Holocain, Eucaïn, Acocin, Anästhesin, Orthoform etc.), wodurch die Verwendung konzentrierterer Lsgg. ermöglicht wird. Die neue Verb. zeichnet sich ebenso wie die übrigen Benzoylalkylaminoäthanol gegenüber den in den C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 766 u. ff. beschriebenen Verbh., z. B. dem Stovain (Benzoyläthyl-dimethylaminodimethylcarbinolchlorhydrat), durch Ungiftigkeit aus.

*Benzoyldimethylaminoäthanol*, wie das vorige aus dem Dimethylaminoäthanol (LADENBURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 2408, und KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 114). Die freie Base ist ebenfalls ein dickfl. Öl. Das salzsaure Salz bildet, aus Alkoholäther umkristallisiert, weiße Blättchen, F. 136—137°, in W. und A. ll., in Ä. unl.

*Benzoylmonomethylaminoäthanol*, aus dem Methylaminoäthanol (KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1060), wird als salzsaures Salz in großen, glänzenden Blättchen, F. 108—109°, gewonnen; es ist ll. in W. und A., unl. in Ä.; die Base ist ein dickflüssiges Öl.

*Benzoyldiisomethylaminoäthanol*, aus dem Diisomethylaminoäthanol (KNORR, LIEBIGS Ann. 316. 315) durch Behandeln der äth. Lsg. mit Benzoylchlorid. Zur Reinigung der neuen Base wird das oxalsaure Salz dargestellt; dasselbe ist ll. in h. W., wl. in k. W., bildet feine Nadeln — F. 152—153° —, die zu kugeligen Aggregaten zusammengruppiert sind. Die freie Base wird aus Essigätherligroin umkristallisiert, F. 87—88°. — Man kann, wenn auch weniger vorteilhaft, die salzsauren Salze der Alkylaminoäthanol benzoyleieren.

## Bibliographie.

- Arrhenius, S.**, Theorien der Chemie. Nach Vorlesungen, gehalten an der Universität von Californien zu Berkeley. Aus dem englischen Manuskript übersetzt von A. FINKELSTEIN. Leipzig 1906. gr. 8. VII u. 177 SS. mit 22 Figuren. Mark 7.
- Bartley, E. H.**, Textbook of Medical and Pharmaceutical Chemistry. 6. edition. Philadelphia 1905. 8. XV and 734 pg. with figures. cloth. Mark 15.
- Bericht der Internationalen Analysenkommission an den 6. Internationalen Kongress für angewandte Chemie in Rom 1906**, von G. LUNGE. (Deutsch, Französisch u. Englisch.) Zürich 1906. gr. 8. 421 SS. mit Figuren. Mark 10.
- Bobek, J.**, Über die Valenz. Teschen 1905. 8. 28 SS. Mark 1,80.
- Böttger, G.**, Principi di Analisi chimica qualitativa eposti in base alla dottrina degli Ioni. Tradotti da E. GILLI. Firenze 1906. 8. XII e 288 pg. c. 1 tavola e figure. Mark 5,40.
- Brandes, H.**, Über die radioaktive Emanation der Bodenluft und der Atmosphäre. Kiel 1905. 8. 45 SS. mit 1 Tafel. Mark 2.
- Brandstätter, F.**, Einfache Apparate u. Schulversuche im chemischen Experimentalunterrichte. Wien 1905. 8. 31 SS. mit 18 Figuren. Mark 1,80.
- Cordier, V. v.**, Die neuen Strahlenarten. Graz 1905. 8. 28 SS. Mark 1,80.
- Eder, J. M.**, Photochemie (die chemischen Wirkungen des Lichts). 3., umgearbeitete Auflage. Halle 1906. gr. 8. 542 SS. mit 51 Figuren. Mark 15.
- Errera, L.**, Bibliographie du Glycogène et du Paraglycogène. Bruxelles 1905. 8. 50 SS.
- Fedotjew, P.**, Technische Analyse der Mineralstoffe. (Russisch.) St. Petersburg 1906. 8. mit 78 Figuren. Mark 9,50.
- Fenzia, C.**, Il Radio e i suoi fenomeni. Roma 1906. 8. 39 pg. c. figure. Mark 1,60.
- Foster, C. Le N.**, and **Haldane, J. S.**, The Investigation of Mine Air. Philadelphia 1905. 8. with figures. cloth. Mark 10.
- Gantier, A.**, et **Delépine, M.**, Cours de Chimie organique. 3. édition. Paris 1906. 8. XXIV et 799 pg. av. figures.
- Holleman, A. F.**, Lehrbuch der anorganischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 4., verbesserte Auflage. Leipzig 1906. gr. 8. mit 2 Tafeln u. Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPF, herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. Für 1904. Heft 6. Braunschweig 1904. gr. 8. SS. 1153—1392. Mark 10.
- Johannsen, O.**, Mitteilungen über Mikrophotographie von Faserstoffen im durchfallenden u. auffallenden Lichte. Reutlingen 1906. gr. 8. 31 SS. mit 13 Tafeln und Figuren. Mark 3.
- Jones, W. B.**, Textbook of Chemistry. Philadelphia 1905. 8. XIII and 462 pg. with figures. cloth. Mark 12,50.
- Jørgensen, S. M.**, Laerebog i organisk Kemi. 2., omarbejdede udgave. Kjøbenhavn 1906. 8. 610 pg. Mark 13,50.
- Küster, F. W.**, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. Im Einverständnis mit der Atomgewichtskommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft für den Gebrauch im Unterrichtslaboratorium

- u. in der Praxis berechnet u. mit Erläuterungen versehen. 6., verbesserte u. vermehrte Auflage. Leipzig 1906. 12. Leinenband. Mark 2.
- Lehmann, H.**, Beiträge zur Theorie und Praxis der direkten Farbenphotographie mittels stehender Lichtwellen nach LIPPMANN'S Methode. Freiburg 1906. gr. 8. IV und 89 SS. mit 2 Tafeln und 3 Abbildungen. Mark 4.
- Leighton, M. O.**, Field Assay of Water. Washington 1905. 8. 77 pg. with 4 plates. Mark 2.
- Lidow**, Die Abfußwässer der Bleichereien, Färbereien u. Kattundruckereien; ihre Reinigung und Unschädlichmachung. (Russisch.) St. Petersburg 1906. 8. mit 3 Tabellen. Mark 4,50.
- Linck, G.**, Tabellen zur Gesteinskunde. 2., vermehrte und verbesserte Auflage. Jena 1906. gr. 8. 10 Tabellen mit 4 Tafeln. Mark 2.
- Luff, A. P.**, and **Page, F. J. M.**, Manual of Chemistry, inorganic and organic. 3. edition. Chicago 1905. 8. 555 pg. with figures. cloth. Mark 8,75.
- Margosches, B. M.**, Die Viskose, ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendung. 2. Auflage. Leipzig 1906. 8. IV, 127 und (Literaturübersicht) 88 SS.
- Miller A. S.**, Manual of Assaying: Fire Assay of Gold, Silver and Lead, including Amalgamation and Chlorination Tests. 3., revised, and enlarged edition. New-York 1905. 8. VIII and 148 pg. with illustrations. cloth. Mark 5.
- Morgan, J. L. B.**, Elements of Physical Chemistry. 3. edition, revised and enlarged. New-York 1905. 8. XII and 510 pg. cloth. Mark 13,50.
- Ostwald, W.**, Die Chemische Reichsanstalt. Leipzig 1906. 8. 28 SS. Mark 1.
- Peet, B. W.**, Laboratory Experiments in Chemistry. 2. edition. Ypsilanti, Mich., 1905. 8. 124 pg. cloth. Mark 3.
- Poincaré, H.**, Wissenschaft u. Hypothese. (Zahl u. Größe, Raum, Kraft, Natur.) Deutsche Ausgabe mit erläuternden Anmerkungen von F. und P. LINDEMAN. 2., verbesserte Auflage. Leipzig 1906. 8. XVI und 346 SS. Leinenband. Mark 4,80.
- Puschl, K.**, Über Äquivalentgewicht u. Elektrolyse. Seitenstetten 1905. 8. 11 SS. Mark 1,60.
- Ramsay, W.**, The Gases of the Atmosphere. History of their discovery. 3. edition. London 1906. 8. cloth. Mark 6,20.
- Rickard, T. A.**, Pyrite Smelting. New-York 1905. 8. XXI and 435 pg. with figures. cloth. Mark 10.
- Rose, T. K.**, Metallurgy of Gold. 5. edition. London 1906. 8. 548 pg. with illustrations. cloth. Mark 22.
- Stavenhagen, A.**, **Wölbling, H.**, und **Winter, H.**, Anleitung zum analytischen Arbeiten in Anlehnung an die von R. FINKENER für den Laboratoriumsunterricht eingeführten Methoden. Zum Gebrauch im chemischen Laboratorium der Kgl. Bergakademie zu Berlin herausgegeben. Berlin 1906. 8. IV und 89 SS. kart. Mark 2.
- Ulzer, F.**, und **Klimont, J.**, Allgemeine und physiologische Chemie der Fette für Chemiker, Mediziner u. Industrielle. Berlin 1906. gr. 8. XI u. 317 SS. mit 9 Figuren. Mark 8.
- Witt, O. N.**, Das neue technisch-chemische Institut der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin u. die Feier seiner Eröffnung am 25. November 1905. Berlin 1906. Lex. 8. 16 SS. mit 13 Tafeln und Figuren. Mark 2.