

# Chemisches Central-Blatt.

1905 Band II.

Nr. 1.

5. Juli.

## Apparate.

O. Mohr, *Eine zweckmäßige Form von Absorptionsröhren*. Bei dieser Form sind die unteren Teile der parallelen Schenkel eines einfachen U-Rohres seitlich herausgebogen, so daß der App. direkt auf die Wage gesetzt werden kann. — Zu beziehen von WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin. (Wechschr. f. Brauerei 22. 314 bis 315. 10/6. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.) BLOCH.

Anton Gwiggner, *Flusssäuretropffläschchen*. Bei diesem Fläschchen aus Hartgummi, das die Nachteile anderer Konstruktionen vermeidet, geschieht die Entnahme durch eine seitlich am Bauch des Fläschchens angebrachte Tropfspitze, nachdem vorerst dessen Schutzkappe abgeschraubt wurde. Über dem Hals befindet sich ebenfalls eine Schutzkappe, welche so aufgedreht werden kann, daß durch eine dort befindliche kleine Öffnung Luft eindringt. Nach dem Gebrauch werden beide Verschlusskappen zugeschraubt. — Zum Patent angemeldet und zu beziehen von W. J. ROHRBECKS Nachf., Wien. (Chem.-Ztg. 29. 671. 21/6.; Österr. Chem. Ztg. N. F. 8. 253. Trzynietzer Hüttenwerk.) BLOCH.

Frederick A. Osborn, *Einfacher elektrischer Thermostat*. Der Thermostat wird durch einen in 5 Windungen gewickelten Fe-Draht, durch den ein Strom von 3 Amp. geht, erwärmt. Als Thermoregulator dient ein 16 cm langes und 9,5 cm weites Hg-Gefäß. Das sich ausdehnende Hg schaltet im geeigneten Moment mittels eines Relays den Strom aus. Es ist ohne Schwierigkeiten möglich, die Temperatur innerhalb  $\frac{1}{100}^{\circ}$  konstant zu erhalten. (The Journ. of Physical Chem. 9. 297—98. April. Phys. Lab. Univ. Washington.) SACKUR.

G. Belloc, *Osmose durch Quarzröhren*. Bei der Unters. der Gase, die durch Stahl okkludiert werden, wurden diese in Quarzröhren im Vakuum erhitzt. Es zeigte sich jedoch, daß der Quarz durchlässig wird. Die Osmose von O beginnt bei  $600^{\circ}$ , gleichzeitig wird das Quarzglas milchig. Die mkr. Unters. zeigte, daß es entglast ist, und sich Kerne von *Tridymit* gebildet haben. Auch Glas, das auf Rotglut erhitzt wird, erleidet ähnliche Veränderungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1253—54. [8/5.\*].) SACKUR.

Berthelot, *Durchlässigkeit von Glasgefäßen*. Zur Unters. gelangt gewöhnliches Glas, das bei  $550^{\circ}$  weich und bei  $650^{\circ}$  plastisch wird, und Jenaer Glas, welches erst bei  $700$ — $750^{\circ}$  erweicht. Bei allen Verss. wurden die Gläser langsam abgekühlt. Aus dem gewöhnlichen Glas diffundierte Wasserstoff bei  $525$ — $550^{\circ}$  in 1 Stunde nicht, bei  $575$ — $600^{\circ}$  in 2 Stunden zu  $1,7\%$ , bei  $600$ — $650^{\circ}$  in 1 Stunde zu  $15\%$ . O diffundiert bei  $650^{\circ}$  in 2 Stunden zu  $8\%$ . Kohle wird im luftleeren Rohr bei  $650^{\circ}$  nicht angegriffen. CO diffundiert bei  $625$ — $650^{\circ}$  in 2 Stunden zu  $10\%$ . Aus Jenaer Glas entweicht Wasserstoff bei  $700^{\circ}$  in  $\frac{1}{2}$  Stunde zu  $10\%$ , O dagegen bei

800° in 1 $\frac{1}{2}$  Stunden noch gar nicht; die Diffusion beginnt erst oberhalb dieser Temperatur. CO diffundiert bei 800—810° nur sehr wenig, dagegen dringen Spuren von Luft in das Innere ein. Erhitztes Glas ist also stets etwas durchlässig für Gase. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1286—92. [15/5.\*]) SACKUR.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

J. J. Van Laar, *Etwas über das thermodynamische Potential und seine Anwendungen auf chemische Gleichgewichtsprobleme*. Vf. sucht mathematisch möglichst einfach den Begriff der *Entropie* nach CLAUDIUS abzuleiten, erklärt die Funktion, die HELMHOLTZ die freie Energie genannt hat, und geht schliesslich auf das von GIBBS eingeführte thermodynamische Potential ein. (Chemisch Weekblad 2. 283—89. 13/5. [18/4.]) LEIMBACH.

Eugène Bloch, *Leitfähigkeit von Flammgasen*. MAC CLELLAND hat die Leitfähigkeit der Flammgase zuerst untersucht und Ionen von der Beweglichkeit 0,4 mm bei 105° gefunden. Vf. hat dagegen in der durch Phosphor ionisierten Luft die Beweglichkeit 0,01 mm festgestellt (Ann. Chim. Phys. 4. 25; C. 1905. I. 491), und dieselben Ionen hat LANGEVIN in der Atmosphäre nachgewiesen (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 232; C. 1905. I. 648). Es werden daher die Versuche MAC CLELLANDS wiederholt, mit dem Unterschiede, dass die Gase sehr rasch abgekühlt werden. Hierzu ist es notwendig, kleine, nur 1—2 mm große Flammen zu benutzen. Die Sättigungstromkurve wird in der üblichen Weise aufgenommen. 15—20 Minuten nach Entfernung der Gase von der Flamme haben die Ionen einen stationären Zustand erreicht, in dem ihre Beweglichkeit 0,01 mm beträgt. Nicht die Abkühlung, sondern vor allem eine materielle Koagulierung an den geladenen Teilchen ruft diese Verlangsamung hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1327—29. [15/5.\*]) SACKUR.

Philippe A. Guye, *Neue Methode der genauen Molekulargewichtsberechnung von Gasen, die verflüssigt werden können, auf Grund ihrer Dichte; Atomgewichte der Elemente Wasserstoff, Stickstoff, Argon, Chlor, Schwefel, Kohlenstoff*. Bedeutet  $M$  das Mol.-Gew. und  $L$  das Gewicht eines Liters (0°, 760 mm) eines Gases,  $a$  und  $b$  die VAN DER WAALSSchen Konstanten, so muß  $\frac{M}{L} (1 + a) (1 - b) = 22,412$  sein.

Diese Gleichung gilt angenähert nur für die permanenten Gase (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO). Für die leichter zu verflüssigenden Gase gilt sie gar nicht, weil  $a$  und  $b$  nicht konstant sind, sondern zwischen den kritischen und normalen Verhältnissen ihren Wert ändern. Für die Normalbedingungen (0°, 760 mm) nehmen sie den Wert an  $a_0 = a \left( \frac{T_{krit}}{T} \right)^{3/2}$ ,  $b_0 = b \left( 1 + \frac{T_{krit} - T}{T_{krit}} \right) \left( 1 - \beta \frac{p_{krit}}{p} \right)$ , worin  $\beta = 0,003229$  ist. Setzt man diese Werte in die obige Gleichung ein, so kann das At.-Gew. berechnet werden. Die Ausrechnung ergibt für H = 1,0077, für C und CO 12,001, aus CO<sub>2</sub> 12,003, aus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 12,002, für N aus N<sub>2</sub> 14,007, aus N<sub>2</sub>O = 14,006, für Cl aus HCl = 35,476, für S aus SO<sub>2</sub> 32,065, für Ar = 39,866. Diese Zahlen stimmen mit den gewichtsanalytisch gefundenen gut überein. Ihre Genauigkeit beträgt  $\frac{1}{100000}$ . Nur für N besteht eine Differenz, da die internationale Atomgewichtstabelle 14,04 angibt. Im Laboratorium des Vf. ausgeführte Verss. über die Zersetzung von N<sub>2</sub>O machen jedoch einen Maximalwert von 14,01—14,02 wahrscheinlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1241—43. [8/5.\*]) SACKUR.

L. Rügheimer, *Bestimmung des Molekulargewichts unter Benutzung hochsiedender Lösungsmittel.* (Mitbearbeitet von S. Toeche Mittler und E. Rudolfi.) Nach BECKMANN bestimmt man das Mol.-Gew. auf Grund des RAOULTschen Dampfdruckgesetzes aus der Siededifferenz zwischen Lösungsmittel und Lsg. mit Hilfe einer für jedes Lösungsmittel festzustellenden Gröfse, der sogenannten molekularen Siedeerhöhung. Für manche Zwecke erscheint es jedoch praktischer, auf das RAOULTsche Dampfdruckgesetz zurückzugehen. Dies kann man unter Benutzung sd. Fl., wenn die Siedekurve des Lösungsmittels oder der Lösung bekannt ist. Hierzu ist es aber nur nötig, die zusammengehörigen Drucke und Kpp. für zwei geeignete, nahe zusammenliegende Punkte jener Kurve festzustellen, da man dann die Kurve für die kleine Strecke als geradlinig betrachten kann. Einer dieser Punkte kann dem Druck entsprechen, für den die Siedeerhöhung bestimmt wird. Dieser Weg der Best. des Mol.-Gew. ist der gegebene, wenn es sich darum handelt, Bestst. unter anderen als gewöhnlichem Druck und bei verschiedenen Temperaturen auszuführen, sowie besonders bei Benutzung von Lösungsmitteln, welche so hoch sieden, dafs das Quecksilberthermometer nicht mehr anwendbar ist. Da die Temperatur hier nur dazu dient, Druckgröfsen festzustellen, kann der Gradwert des Thermometers ein ganz beliebiger sein, und auch sein Verhältnis zu dem gebräuchlichen braucht nicht bekannt zu sein. Vf. gibt nun eine genaue Beschreibung und Abb. des benutzten Luftthermometers, Manometers etc., bezüglich deren auf das Original verwiesen werden mufs. (LIEBIGS Ann. 339. 297—310. Kiel. Chem. Inst. d. Univ. 1/5. [21/2].) POSNER.

L. Rügheimer und E. Rudolfi, *Das Molekulargewicht der Metallchloride.* Das Mol.-Gew. der Metallchloride, das sowohl für die Kenntniss der At.-Geww. als auch für andere Fragen von Wichtigkeit ist, konnte lange Zeit nur aus der DD.best. werden und war daher auf wenige Beispiele beschränkt. Auch die Anwendung der osmotischen Methoden blieb bisher sehr beschränkt, einerseits wegen der Dissociation der Chloride in wss. Lsg., andererseits wegen der geringen Auswahl brauchbarer Lösungsmittel. Die bisher hierfür benutzten Lösungsmittel vermögen nur wenige Chloride in genügender Menge zu lösen. Ein geeignetes Lösungsmittel mußte ferner den Einfluss der elektrolytischen Dissociation möglichst ausschalten. Dies war zu erwarten bei ionisierbaren Körpern, welche sich in kleiner Menge in einer gröfseren Menge Lösungsmittel befinden, wenn Lösungsmittel u. gel. Körper ein gleiches Ion abzuspalten befähigt sind. Als geeignetes Lösungsmittel bei Benutzung des im vorstehenden Ref. beschriebenen Verf. zeigte sich sd. Wismutchlorid (Kp. 447°). Die Vff. geben dann eine genaue Beschreibung des Verf., bezüglich dessen auf das Original verwiesen werden mufs. Die Berechnung geschieht

nach der Formel: 
$$m = \frac{Mg \left( p_0 + E \frac{p_2 - p_0}{s_2 - s_0} \right)}{G E \frac{p_2 - p_0}{s_2 - s_0}}$$
, in der  $m$  das zu bestimmende Mol.-

Gew.,  $M$  das Mol.-Gew. des Wismutchlorids,  $g$  die Substanzmenge,  $p_0$  und  $p_2$  die abgelesenen Drucke,  $s_0$  und  $s_2$  die beiden bei diesen Drucken gefundenen Kpp. des Lösungsmittels,  $E$  die Kp.-Erhöhung beim Druck  $p_0$  und  $G$  das Gewicht des Lösungsmittels bedeutet. Es folgen die experimentellen Daten für eine große Anzahl von Metallchloriden. Die Resultate sind durchweg befriedigend. Sie zeigen, dafs alle untersuchten Metallchloride nur ein Atom Metall im Mol. enthalten. Dies ist auch der Fall bei den sogenannten „ungesättigten“ Chloriden, d. h. bei denjenigen, die noch eine paare oder unpaare Anzahl von Halogenatomen aufzunehmen vermögen. Doppelmetallatome, d. h. Metallatome gleicher Art, welche im Sinne der gewöhnlichen Valenztheorie miteinander verbunden sind, kommen also wenigstens

in salzartigen Verbb. nicht vor. Gefundene höhere Werte, wie z. B. Kupferchlorür, sind also auf Association zurückzuführen. Wahrscheinlich gilt dies aber auch für die nicht ionisierbaren Metallverbb. Nur für das sog. Zinntriäthyl ist die Doppel-formel  $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$  festgestellt. Wahrscheinlich können nur solche Elemente Verbb. mit kettenförmiger Aneinanderlagerung nach Art der Kohlenstoffverbb. bilden (wenigstens beständigere), deren Mol. bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Anzahl von Atomen besteht. (LIEBIGS Ann. 339. 311—349. Kiel. Chem. Inst. d. Univ. 1/5. [21/2.])

POSNER.

L. Rügheimer und E. Rudolfi, *Das Molekulargewicht des Wismutphosphats*. Bei den im vorstehenden Ref. behandelten Unterss. besaßen Lösungsmittel u. gelöster Körper das gleiche Anion. Im vorliegenden Fall wurde dasselbe Lösungsmittel benutzt, so daß hier für Lösungsmittel und gelösten Körper das Kation das gleiche war. Da die Löslichkeit des Wismutphosphats in sd. Wismutchlorid sehr gering ist, ist die Genauigkeit der Best. nicht sehr groß. Gefunden wurde 261,5 und 326,5, während sich für  $\text{BiPO}_4$  303,5 berechnet. (LIEBIGS Ann. 339. 349—50. Kiel. Chem. Inst. d. Univ. 1/5. [21/2.])

POSNER.

Wilhelm Moldenhauer, *Beziehungen zwischen elektrolytischen Vorgängen und der Elektrodentemperatur*. Vf. legt sich folgende Fragen vor: 1. Mit welchen Wärmetönungen sind bei der Elektrolyse die Vorgänge an den Elektroden verbunden? 2. Wie groß sind die Temperaturunterschiede zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten? 3. Kann man durch Regulierung der Temperatur die B. bestimmter Körper an den Elektroden beeinflussen? Die erste Frage ist z. T. durch die Arbeiten von BOUTY und JAHN gelöst, nämlich für die Abscheidung von Metallen. Die bei der Wasserzersetzung in saurer und alkalischer Lsg. auftretenden Wärmetönungen lassen sich berechnen. Zur experimentellen Bestimmung der Temperaturunterschiede wurden unten geschlossene Pt-Röhrchen als Elektroden benutzt, in welche das Thermometer gesteckt wurde. Bei der Elektrolyse von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  war die Temperatur der Anode stets höher als die des Elektrolyten, und zwar nach Maßgabe der Stromdichte. Die Differenz betrug z. B. bei 80 Amp./qcm in 26%ig. S. 4,9°, in 72%ig. S. 11,7°. Die Kurve Temperaturdifferenz—Konzentration steigt sehr regelmäßig an, so daß eine gesetzmäßige Abhängigkeit wahrscheinlich gemacht wird. Da die JOULEsche Wärme zu vernachlässigen ist, so ist die Temperaturdifferenz für jede Lsg. u. Anordnung proportional der Rk.-Wärme W. des Elektrodenvorgangs. An der Kathode ist die Temperaturdifferenz geringer, desgleichen bei erhöhter Temperatur. In  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sind die Erscheinungen ähnlich wie in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in  $\text{HCl}$  dagegen tritt ein anderer Anodenvorgang ein. Es läßt sich berechnen, daß an platinierter Pt an der Anode eine Abkühlung eintreten muß, tatsächlich tritt jedoch eine wenn auch sehr geringe Erwärmung ein. In  $\text{KOH}$  ist die Temperatursteigerung an der Anode besonders stark an blankem Pt, in  $\text{KCl}$  steigt die Anodentemperatur erst allmählich bis zu einem Maximum, sinkt dann plötzlich, steigt wieder, und diese Erscheinung wiederholt sich periodisch. Die Ursache hierfür ist die abwechselnde Entladung von  $\text{OH}'$ - und  $\text{Cl}'$ -Ionen.

Zur Beantwortung der dritten Frage wurde die Elektrode mittels einer geeignet konstruierten Anordnung gekühlt. In verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird die Ausbeute an *Überschwefelsäure* durch Kühlung vergrößert, in konz. S. ist der Unterschied nicht so groß. Das Gleiche gilt für die Gewinnung von *überschwefelsaurem Ammonium* und *überkohlensaurem K*. In einer Lsg. von 20%  $\text{KCl}$  und 1%  $\text{KOH}$  kann man durch Abkühlen oder Erwärmen der Anode einseitige Hypochlorit-, bezw. Chloratbildung hervorrufen. (Z. f. Elektrochemie 11. 307—30. 26/5. [März]. Darmstadt. Chem.-techn. u. elektrochem. Inst. Techn. Hochsch.)

SACKUR.

**E. Warburg**, *Wirkung der Bestrahlung, Einfluß der Temperatur und Verhalten der Halogene bei der Spitzenentladung.* (Nach Verss. von F. B. Gorton.) Das Minimalpotential, d. h. der geringste Wert, auf den das Potential der stromliefernden Spitze erniedrigt werden kann, ohne daß der Strom aufhört, ändert sich durch mechanische Behandlung der Spitze; an frisch angefeilten Spitzen ist es am niedrigsten, und steigt im Laufe der Entladung, sowie durch Glühen. Bestrahlung mit ultraviolettem Licht oder Ra-Strahlen bringt das Minimalpotential für die Dauer der Bestrahlung auf den Anfangswert zurück. Frisch angefeilte Spitzen sind gegen Bestrahlung unempfindlich, weil sie von vornherein einen n. Wert liefern. Nur an empfindlichen Spitzen findet man einen Unterschied zwischen dem „Minimalpotential“ und dem „Anfangspotential“, d. h. dem kleinsten Potential, bei dem die Entladung vom stromlosen Zustand aus beginnt. Der Unterschied verschwindet beim Bestrahlen. Eine Ausnahme bildet eine Pt-Spitze in trockenem, sauerstofffreiem  $N_2$  bei Zimmertemperatur und  $N_2$  und  $H_2$  bei der Temperatur der fl. Luft. Bei letzterem Fall spielt die bei tiefen Temperaturen sehr erhebliche Dichtigkeitsabnahme infolge der Stromwärme mit. Das Anfangspotential, bei bestrahlter Spitze gemessen, erfährt durch die Abkühlung der Gase keine Änderung. Es ist also für die Gase charakteristischer und von sekundären Einflüssen unabhängiger als das „Minimalpotential“. Vf. stellen in einer Tabelle die Werte der negativen u. positiven Minimalpotentiale für verschiedene Gase bei  $20^\circ$  unter verschiedenen Drucken zusammen, stets an derselben bestrahlten Spitze gemessen. Die Halogene zeigen sowohl für  $+M$ , wie  $-M$ , wie  $\frac{+M}{-M}$  relativ hohe Werte. (Verh. d. D. Phys. Ges. 3. 217—24. 30/5. [19/5.\*] Berlin.)

W. A. ROTH-Berlin.

**C. Liebenow**, *Dissociation der Elektrolyte.* Für die starken Elektrolyte gilt das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz nicht, sondern nach KOHLRAUSCH eine empirische Formel, welcher man die Form  $\frac{C_i^3}{C_\mu^2} \alpha^{2q} = K$  geben kann.  $C_i$  und  $C_\mu$  bedeuten die Konzentration der Ionen und ungespaltenen Moleküle,  $\alpha$  den Dissoziationsgrad,  $q$  und  $K$  sind Konstante. Für unendliche Verdünnung wird  $\alpha = 1$ , und man erhält die Gleichung  $\frac{C_i^3}{C_\mu^2} = K$ , die von VAN'T HOFF vorgeschlagen worden ist. Ebenso gut wie diese Gleichung paßt sich den Beobachtungen die folgende an  $\frac{C_i^{2-r}}{C_\mu} \cdot e^{-\kappa \int \frac{dC_\mu}{C_i}} = K$ . Diese ist abgeleitet unter der Voraussetzung, daß das Gleichgewicht zwischen den einzelnen W.-Molekeln verschiedener Molekulargröße durch Auflösung der Elektrolyte zu Gunsten der stark dielektrischen Molekeln verschoben wird, daß also dielektrisch geladene Ionen einen hohen Absorptionskoeffizienten für diese besitzen. Ferner soll die Änderung der Eigenschaften des W. dem Konzentrationszuwachs der Ionen proportional sein. Zum Vergleich mit der Erfahrung kann das Integral nicht aufgelöst, sondern nur näherungsweise berechnet werden. Die Rechnung wird in den molekularen Leitfähigkeiten von KCl-Lsg. durchgeführt; die Abweichungen zwischen  $\lambda$  beobachtet und  $\lambda$  berechnet sind bis hinauf zu Konzentrationen von 0,1 n kleiner als 0,1%. Da nach KOHLRAUSCH die Abweichungen der meisten anderen Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz kleiner sind als bei KCl, so muß die angegebene Formel für diese noch besser stimmen als für KCl. (Z. f. Elektrochemie 11. 301—6. 21/5. [9/5.]) SACKUR.

**George Meslin**, *Ionisation und Magnetisierungskoeffizient wässriger Lösungen.* Vf. hat früher die Magnetisierungskoeffizienten einer Anzahl von Salzen bestimmt (C. r. d. l'Acad. 140. 782; C. 1905. I. 1294), und führt nun diese Messungen für

ihre wss. Lsgg. aus. Es zeigt sich, daß sich das Magnetisierungsvermögen der Lsg. keineswegs aus dem des Lösungsmittels und des Salzes berechnen läßt; besonders bei den stark magnetischen Salzen zeigen sich erhebliche Abweichungen. Der aus der Lsg. für das Salz berechnete Magnetisierungskoeffizient ist stets kleiner als der des festen Salzes u. nimmt mit wachsender Verdünnung ab. Dies steht in Übereinstimmung mit Verss. von QUINCKE u. BECQUEREL. Diese Erscheinung ist deutlich bei  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{FeSO}_4$ , dagegen nicht bei diamagnetischen oder schwach paramagnetischen Salzen, für welche allerdings die Rechnung sehr unsicher wird. Auch in Mischungen von A. mit W. zeigt sich diese Abweichung. A. hat den Magnetisierungskoeffizienten 1,030 (bezogen auf W.), beim Verdünnen mit W. erreicht er bei einem Gehalt von 4% W. ein Maximum von 1,045 u. sinkt dann wieder allmählich. Das Maximum liegt an derselben Stelle, an welcher der Kp. von W.-A.-Gemischen ein Minimum erreicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1329—31. [15/5.\*]) SACKUR.

Ch. Eug. Guye und H. Guye, *Elektrostatische Starrheit der Gase bei hohen Drucken*. Es wurde das Potential bestimmt, bei welchem zwischen den Gasen N, Luft, O, H und  $\text{CO}_2$  der Funke gerade überspringt; der Druck wurde zwischen 2 u. 65 m Hg variiert. Bis zu 10 Atm. wächst das Potential linear mit dem Druck, bei höherem Druck wächst es langsamer als dieser. Bei N erreicht es ein Maximum, wenn die Kompressibilität ( $pTv$ ) ein Minimum erreicht. Bei  $\text{CO}_2$  scheint in der Nähe des kritischen Druckes ein Minimum vorzuliegen. Die Ggw. von Rador X-Strahlen beeinflusst den Wert des Potentials nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1320—22. [15/5.\*]) SACKUR.

S. E. Sheppard u. C. E. K. Mees, *Theorie photographischer Prozesse: chemische Dynamik des Entwickelns*. Da die organischen Entwickler komplizierte Rkk. eingehen, wurde zunächst mit Ferrosalzen, nämlich *Oxalat, Citrat, Fluorid*, gearbeitet. Der Fortschritt der Rk. wurde durch Messung der D. des gebildeten Ag-Nd. auf photometrischem Wege verfolgt. Zur Dosierung der Lichtstärke diente ein geeignetes Sensitometer. Besondere Verss. bewiesen die Gültigkeit des Absorptionsgesetzes für Silberschichten. Bei Anwendung von Ferrooxalat, das, wie früher gezeigt (Proceedings Chem. Soc. 21. 10; C. 1905. I. 670), komplexe Anionen enthält, wächst der Ag-Nd. zunächst sehr stark, dann langsamer bis zu einem Grenzwert, der nur von der Expositionszeit abhängt. Die Geschwindigkeit dagegen ist bedingt durch die Konzentration des Entwicklers, der Zusatz eines löslichen Bromids wirkt verzögernd. Diese Ergebnisse sind nicht vereinbar mit den Theorien von HURTER u. DRIFFIELDs und ABEGG, werden dagegen erklärt durch die Annahme, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit als Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System durch einen Diffusionsvorgang bestimmt wird. Auch der Einfluß des KBr-Zusatzes bestätigt diese Theorie. Die Schicht, in welcher die Diffusion des komplexen Ferrions stattfindet, ist gleich der Dicke des latenten Bildes vermehrt um die Gelatinefläche, d. h. gleich 0,02—0,03 mm, also von derselben Größenordnung wie in den von BRUNNER untersuchten Fällen. Die D. der Ag-Schicht ist proportional der Expositionszeit; sie ist um so rascher erreicht, je größer die Konzentration des Entwicklers ist. Dieselben Gesetze gelten für die Entw. durch eine Mischung von  $\text{FeSO}_4$ , NaF u. Fe-Citrat. Letzteres entwickelt nur AgCl, nicht aber AgBr rasch. Die Geschwindigkeitskonstanten sind bei 20° für Fe-Oxalat 0,0487, für Fluorid 0,003 und für Citrat 0,001. (Proc. Royal Soc. London 74. 447—73. 16/3. [2/2.\*]) SACKUR.

A. Byk, *Beziehungen zwischen dem Absorptionsvermögen für strahlende Energie und der chemischen Beschaffenheit der Körper*. Zusammenfassender Vortrag. Die

Aufgabe der Optik, den speziellen Charakter der selektiven Absorption aus der Molekularstruktur herzuleiten, ist nur in seltenen Fällen — z. B. beim ZEEMAN-Effekt — physikalisch lösbar. Der Chemiker muß die Konstitution, nicht nur die Zus., der absorbierenden Substanzen in Rücksicht ziehen. Die OH- und die NH<sub>2</sub>-Gruppe scheint auch im ultraroten Spektralgebiet die Rolle eines Auxochroms zu spielen; der chromophore Charakter der Kohlenstoffdoppelbindung tritt auch im Ultraviolett hervor. In der anorganischen Chemie tritt für optische Fragen die Konstitution in den Hintergrund. Auf die Beziehungen zwischen Spektrum, bezw. Farbe und Atomgewicht wird hingewiesen. Erhöhung des Molekulargewichts, bezw. Atomgewichts wirkt bei anorganischen wie organischen Körpern meist bathochrom. Schliesslich wird der Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und — nicht selektiver — Absorption im Sinne der elektromagnetischen Lichttheorie besprochen. Man muß die Beziehungen aller optischer Eigenschaften der Körper zu ihrer Zus. auf Beziehungen zwischen Lichtabsorption u. chemischer Beschaffenheit zurückführen können. Nach der Elektronentheorie gestattet das Studium der optischen Erscheinungen, insbesondere der Absorption, einen weitgehenden Einblick in die letzte Struktur der Materie. (Physikalische Ztschr. 6. 349—53. 1/6. [12/4.] Berlin.) W. A. ROTH-Berlin.

J. Precht und E. Stenger, *Untersuchungen über die Grundlagen der Dreifarbenphotographie*. Das Blaufilter bei der Dreifarbenphotographie nutzt nur das bei ca. 465  $\mu\mu$  gelegene Eigenmaximum der AgBr-Gelatine aus, das Grün- und Orangefilter benutzt die Empfindlichkeitmaxima, die dem AgBr durch Anfärben in den betreffenden Spektralbezirken erteilt werden können. Um bei der Projektion die gleiche Deckung der Teilbilder zu erreichen, ist ein von der Absorption der Projektionsfilter u. der Farbenempfindlichkeit der Schicht abhängiges Belichtungsverhältnis erforderlich. Da die Lichtquelle bei konstanter spektraler Zus. eine konstante Intensität besitzen muß, ist das qualitativ und quantitativ durchaus inkonstante Tageslicht ausgeschlossen. Da die meisten Aufnahmen aber bei Tageslicht gemacht sind, folgt schon aus der Verschiedenheit der beiden Lichtquellen eine begrenzte Reproduzierbarkeit der natürlichen Farben. — Steigt der Energieverbrauch der künstlichen Lichtquelle, so nehmen die kürzeren Wellen verhältnismäßig schneller an Intensität zu. Die chemische Wirksamkeit des Blau, Grün u. Orange im Tageslicht ist, je hoch der Witterung, enormen relativen Schwankungen unterworfen. Die Kurven, welche den Zusammenhang von Schwärzung u. Belichtung darstellen, verlaufen für die drei Lichtarten im großen und ganzen parallel. Für die photographische Platte ist der Wert der Abstufung größer als für das Auge und wird durch den Kopierprozess häufig noch gesteigert, so daß die Farbenkontraste des bunten Bildes größer erscheinen als in der Natur. Die Dauer der Entwicklung kann bei den drei Farben das Verhältnis der Schwärzungen stark verschieben.

Die Absorption des Farbstoffs ist nur das Mittel, dem AgBr-Korn die zu seiner Aufspaltung nötige Energie zuzuführen; der weitere Prozess verläuft dann für alle drei Farben gleich. Daher sind die Schwärzungskurven der drei Farben auch für ungefärbte AgBr-Platten parallel. Die Leistung des Farbstoffs besteht nur in der Abkürzung der Belichtungszeit. Das Auge kann bis 660 noch Nuanceunterschiede erkennen (darüber hinaus nur Intensitätsunterschiede); die Empfindlichkeit der AgBr-Platten nimmt aber jenseits 660 enorm schnell ab. Man müßte also einen Farbstoff mit einem Empfindlichkeitsmaximum bei ca. 650  $\mu\mu$  suchen. (Physikalische Ztschr. 6. 329—31. 1/6. [9/4.] Hannover. Phys. Inst. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Berlin.

J. Precht u. E. Stenger, *Energie der chemischen Strahlung hinter drei Farben-*

filtern (siehe vorst. Ref.). Die „Dichtigkeit“ einer Platte ist der reduzierten Ag-Menge proportional, diese der ausgenutzten Energie. Die Vff. wollen das Verhältnis der chemisch ausgenutzten zur gesamten zugestrahlten Energie messen. Sie machen ihre Zahlen vergleichbar, indem sie stets in derselben Weise entwickeln (3 Minuten in Eisenoxalat von 18°). Zunächst wird mittels einer Thermosäule der Prozentsatz der Gesamtstrahlung bestimmt, den Blau-, Grün- und Orangefilter von der Strahlung einer Glühlampe u. einer Hefnerlampe hindurchlassen. Der Prozentsatz ist bei der Glühlampe viel höher, weil die Filter aufser dem sichtbaren, noch ultrarotes Licht durchlassen. Der Zusammenhang zwischen Dichtigkeit u. Energie ( $\log E$ ) wird graphisch dargestellt. Die zur Erzeugung der gleichen Dichtigkeit erforderlichen Energiemengen sind hinter den angewandten Grün- und Blaufiltern fast gleich; im Orange mufs für dieselbe Dichte eine ca. 20% gröfsere Energie aufgewendet werden. Die Dichtigkeit für 1  $\frac{\text{Erg.}}{\text{Sek.}}$  ist das Mafs für die Strahlungsempfindlichkeit der photographischen Platte; oder man gibt den Energiewert an, der der Dichte 1 entspricht. Durch die gefundene Energie wurde 1 g W. in 6 $\frac{1}{2}$  Stunden um 1° erwärmt. Der Energiewert der Schwelle, der kleinste Strahlenwert, der noch eine mefsbare Dichtigkeit ergibt, ist ca. 100  $\frac{\text{Erg.}}{\text{Sek.}}$ . Das Verhältnis der gröfsten zur kleinsten Energie in dem fast geradlinigen Teil der Dichtigkeit —  $\log$  Energiekurve ist für alle drei Filterbezirke gleich, ca. 8,3 : 1. Für das menschliche Auge ist die Gültigkeit der logarithmischen Abhängigkeit von Reiz u. Empfindung für alle Wellenlängen in einem Intensitätsbereich bewiesen, dessen Grenzen sich ebenfalls etwa wie 1 : 10 verhalten. (Physikalische Ztsch. 6. 332—34. 1/6. [12/3.] Hannover. Phys. Inst. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

**J. Precht und E. Stenger**, *Strahlungsempfindlichkeit von Bromsilbergelatine gegen weifses, grünes und orangerotes Licht* (siehe vorst. Ref.). Die Vff. bestimmen die Beziehungen zwischen eingestrahelter Energie und Dichtigkeit des Ag-Nd. für gewöhnliche AgBr-Platten (Entw. mit Eisenoxalat von 18° 2 Minuten lang). Für gleiche Dichten ist die Energie im Grün ca. 250 mal so grofs wie in Weifs. Das gegenseitige Verhältnis von Grün und Orange ist für die Schwelle u. für normale Dichten nahe das gleiche. Ist der Schicht erst eine Energiemenge zugeführt, die zur Erreichung einer bestimmten Dichtigkeit genügt, so ist auch bei ungefärbtem AgBr die Abstufung unter weifser, grüner und roter Beleuchtung bei gleicher Zunahme der Energie sehr nahe die gleiche. (Physikalische Ztschr. 6. 334—36. 1/6. [16/3.] Hannover. Phys. Inst. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

**S. Turchini**, *Radiographische Kraft einer Röntgenröhre*. Ist  $I$  die Intensität des Stromes,  $T$  die Zeit der Exposition, so ist die radiographische Einw. =  $I \cdot T$ , wenn die Länge des äquivalenten Funkens konstant bleibt. Zur experimentellen Prüfung wurden photographische Platten je 5 Sek. lang exponiert u. ihre Schwärzung nach der photometrischen Methode von CAMICHEL gemessen (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 1413). Es ergab sich eine um so stärkere Einw., je länger der äquivalente Funken ist; von einer Länge von 10 cm an jedoch ist sie konstant. Ein kleines Induktorium ruft ceteris paribus gröfsere Wrkgg. hervor als ein grofses. Für die Radiographie gelten daher dieselben Gesetze wie für die Radioskopie. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1325—27. [15/5.\*]) SACKUR.

**Robert Hofmann**, *Absorptionskoeffizienten von Flüssigkeiten für Radiumemanation*. v. TRAUBENBERG (Physikalische Ztschr. 5. 130; C. 1904. I. 917) hat gezeigt, dafs man die Absorptionskoeffizienten von Emanation in Fl. (Verhältnis der



Konzentration der Emanation in der Fl. zur Konzentration im Gas) bestimmen kann. Er u. MACHE (Monatshefte f. Chemie 26. 349; C. 1905. I. 1626) finden etwas höhere Werte als Vf., der mit einem kleineren Gefäß arbeitet u. den Absorptionskoeffizienten der Fl. indirekt findet. Er untersucht nur das Gas, schüttelt es mit Fl., untersucht es wieder u. s. f. Die Methode hat den Vorteil, daß man rascher arbeiten und den Einfluß der Induktion leichter eliminieren kann. Vf. findet für W. von  $3^\circ \alpha = 0,25$ ,  $20^\circ \alpha = 0,23$ ,  $40^\circ \alpha = 0,17$ ,  $60^\circ \alpha = 0,14$ , 70 und  $80^\circ \alpha = 0,12$ . Für Petroleum steigt  $\alpha$  in tiefen Temperaturen sehr rasch an: bei  $-21^\circ$  ist  $\alpha = 22,7$ , bei  $3^\circ \alpha = 12,9$ , bei  $20^\circ 9,6$ , bei  $60^\circ 7,0$ . Der starke Absorptionskoeffizient des Petroleums bei tiefen Temperaturen und sein rascher Abfall beim Erwärmen wird vom Vf. benutzt, um die Aktivität sehr schwach radioaktiver Luft zu bestimmen. (Durchblasen der Luft erst bei tiefer Temperatur, dann bei Zimmertemperatur.) Noch besser ist die Verwendung von Toluol, das sich noch tiefer abkühlen läßt, und beim Erwärmen einen größeren Bruchteil Emanation wieder abgibt ( $\alpha$  bei  $-79^\circ = 66,7$ , bei  $+20^\circ 11,8$ ). (Physikalische Ztschr. 6. 337 bis 340. 1/6. [14/4.] Wien. II. phys. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

Herman Schlundt u. Richard B. Moore, *Radioaktivität von tiefen Brunnen und Mineralwässern*. Das zu untersuchende W. wurde ausgekocht und die Radioaktivität der entweichenden Gase mittels Elektroskops oder Elektrometers gemessen; als Vergleichslsg. diente eine Lsg. einer abgewogenen Menge Uraninit in Salpetersäure, deren Ra-Gehalt dem U-Gehalt entsprach. Fünf untersuchte W. besaßen eine Aktivität entsprechend einem Gehalt von 0,25—4,45 g Uranium im Liter. Die Zerfallskonstante ergab, daß es sich um Ra-Emanation handelt, obwohl Ra-Salze nicht nachgewiesen werden konnten. Kurz nach Beginn des Siedens ist bereits nahezu die Hälfte der Emanation ausgetrieben. Ganz dasselbe ist der Fall, wenn man Ra-Emanation in destilliertem W. auffängt u. diese Lsg. kocht. (The Journ. of Physical Chem. 9. 320—32. April. [Febr.] Univ. of Missouri. Chem. Lab.) SACKUR.

G. T. Beilby, *Phosphoreszenz, die durch die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen des Radiums hervorgerufen wird*. Bariumplatincyänid wird nach kontinuierlicher Einw. von Radium braun oder rot und verliert seine Leuchtkraft. Zur Aufklärung dieser Erscheinung wurden die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen von 30 mg reinem RaBr<sub>2</sub> benutzt, die  $\alpha$ -Strahlen wurden durch Glimmer absorbiert. Schon nach einer halbstündigen direkten Bestrahlung begiunt die Färbung; in 8 Stdn. ist die Phosphoreszenz auf 8% ihres Anfangswertes gefallen, nimmt jedoch bei weiterer Bestrahlung nicht mehr ab, obwohl die Farbe noch dunkler wird. Nach Entfernung des Ra findet ein Nachleuchten nicht statt. Eine Wiederherst. der Leuchtkraft durch Sonnenlicht kann entgegen älteren Angaben nicht beobachtet werden, doch tritt diese nach Auflösung u. Umkristallisation ein; daher kann keine chemische Veränderung stattgefunden haben. Durch Erhitzen zerfallen die wasserhaltigen Kristalle zu einem amorphen roten Pulver, dessen Phosphoreszenzkraft nur 2% ihres maximalen Wertes beträgt. Die Wrkg. der Ra-Strahlen besteht jedoch nicht in der Entziehung von W., wohl aber vielleicht in eine Umwandlung in den amorphen Zustand. Eine solche tritt auch ein durch Zerdrücken der Kristalle in einem Achatmörser, wodurch ebenfalls ein Sinken der Phosphoreszenzkraft auf 2% hervorgerufen wird. Durch rasches Erhitzen des amorphen Salzes auf  $85^\circ$  erhält man stark leuchtende Kristalle. Dieses Nachlassen der Phosphoreszenzfähigkeit der Kristalle scheint analog der sogen. elastischen Ermüdung von Drähten zu sein. (Proc. Royal Soc. London 74. 506 bis 510. 16/3. [8/2.\*]) SACKUR.

G. T. Beilby, *Phosphoreszenz, die durch  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen des Radiums her-*

*vorgerufen wird.* II. In der vorstehend referierten Abhandlung war gezeigt worden, daß eine physikalische Zustandsänderung die Phosphoreszenzkraft vermindert. Vf. untersucht diese Erscheinung weiter, und zwar die Veränderung 1. der primären Phosphoreszenz bei unmittelbarer Bestrahlung, 2. der sekundären, welche nach Entfernung der Strahlungsquelle eintritt, und 3. der wiedererweckten Phosphoreszenz, welche durch Hitze nach Verminderung der sekundären hervorgerufen wird. 2. u. 3. muß auf eine tiefgehendere Veränderung der Atome zurückgeführt werden. Mit Ra bestrahlter Bergkristall wird braun gefärbt und zeigt sekundäre Phosphoreszenz, die nach 6 Wochen nach Erhitzen auf  $100^{\circ}$  sichtbar wird. Bei  $250^{\circ}$  verschwindet dauernd die Färbung u. die Leuchtkraft. Ähnlich verhält sich Kalkspat, der sich an der Oberfläche u. einer 2 mm dicken Schicht leicht gelb färbt. Kali- u. Bleiglas werden braun. Bei diesen verschwindet mit der Zeit nur die Phosphoreszenz, nicht aber die Färbung. Auch KCl, KBr und KJ werden gefärbt und phosphoreszieren; die Geschwindigkeit, mit der die Leuchtkraft nachläßt, ist bei den einzelnen Salzen verschieden. Durch Zerreiben von KCl u. Kalkspat kann man diese Stoffe in den amorphen Zustand verwandeln; doch bleibt ihr Verhalten dem Ra gegenüber unverändert. Die Wrkg. der Ra-Strahlen besteht wahrscheinlich in einer elektrolytischen Dissociation der getroffenen Molekeln; die Wiedervereinigung geht langsam vor sich, mit einer Geschwindigkeit, die von der Beweglichkeit der Ionen und der Temperatur abhängt. Daher verlischt die durch Kathodenstrahlen hervorgerufene Phosphoreszenz wegen der erhöhten Temperatur rasch. Bei Bestrahlung bei  $-100^{\circ}$  sind die Erscheinungen ähnlich wie bei gewöhnlicher Temperatur; die Erwärmung auf diese ruft in einigen Fällen eine Verstärkung, in anderen eine Verminderung des Leuchtens hervor. Wenn die Färbung auf das Entstehen von Ionen zurückzuführen ist, so muß beachtet werden, daß die Salze KCl, KBr u. KJ nicht gleichmäßig gefärbt werden, sondern offenbar auch die Farbe des Anions von Bedeutung ist. (Proc. Royal Soc. London 74. 511—18. 16/3. [23/2\*]) SACKUR.

Charles G. Barkla, *Polarisierte Röntgenstrahlen.* Die durch Röntgenstrahlen in Gasen u. festen Körpern hervorgerufene Sekundärstrahlung differiert wenig von der Primärstrahlung. Bestehen die Röntgenstrahlen in elektromagnetischen Pulsationen des Äthers, so muß jedes Elektron Ausgangspunkt einer Sekundärstrahlung sein, deren größte Intensität in der Richtung senkrecht zur Beschleunigung des Elektrons liegt. Ein Strahlenbündel, das von der Antikathode senkrecht zur Einfallrichtung der Kathodenstrahlen ausgeht, wird selbst teilweise polarisiert sein. Ein senkrecht zu seiner Fortpflanzungsrichtung erzeugtes sekundäres Strahlenbündel wurde elektroskopisch auf seine Intensität hin untersucht. Es ergab sich, daß bei Anwendung von Papier, Aluminium oder Luft als Strahlenerzeuger die Intensität ein Maximum erreicht, wenn die Kathodenstrahlen senkrecht zu den Sekundärstrahlen gerichtet sind, ein Minimum dagegen, wenn sie parallel sind. Dies beweist die Existenz einer teilweisen Polarisation der Röntgenstrahlen. Mit Schwermetallen, wie Cu, Sn, Pb als Strahlungsquelle konnte keine Variation der Intensität durch Richtungsänderung erzeugt werden. Die Durchdringungsfähigkeit der Röntgenstrahlen ist auf diese Erscheinungen nicht von Einfluß. (Proc. Royal Soc. London 74. 474—75. 16/3. [21/1\*].) SACKUR.

M. Trautz u. P. Schorigin, *Kristalllumineszenz und Tribolumineszenz.* Neben der permanenten Lumineszenz tritt häufig noch eine temporäre auf. Die Tribolumineszenz besteht in Funken, die im Kristall in beliebigen Richtungen blitzartig verlaufen. Mit der Tribolumineszenz geht die Kristalllumineszenz parallel. Nach der Helligkeit ergibt sich folgende Reihenfolge:  $\text{As}_2\text{O}_3$ , Kreosolcarbonat,  $\text{Sr}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBrO}_3$ ,  $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , NaF,

Mg(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Wahrscheinlich ist die Kristalllumineszenz eine Tribolumineszenz, die durch mechanische Bewegungen in der Fl. entsteht. Das Licht ist bläulich-weiß; es wirkt auf die photographische Platte, aber nicht auf das Elektroskop. (Z. f. Elektrochemie 11. 306—7. 26/5. [6/5.]) SACKUR.

J. E. Trevor, *Abhängigkeit der freien Energie von der Temperatur*. Vf. bespricht die Anschauungen RICHARDS (Z. f. physik. Ch. 42. 129; C. 1903. I. 118) und VAN'T HOFFS (BOLTZMANN-Festschrift 233; C. 1904. I. 1314) über dieses Thema. Die von dem letzteren entwickelten Formeln sind nicht streng richtig, da sie mit den allgemeinen Gleichungen von HELMHOLTZ nicht übereinstimmen. RICHARDS hatte die Hypothese ausgesprochen, daß zwischen den Änderungen der *Wärmekapazität eines Systems* und denen der freien Energie und Reaktionswärme Beziehungen bestehen müssen. Die notwendigen u. hinreichenden Bedingungen für die von RICHARDS hierfür gegebene Gleichung werden entwickelt. Die mathematischen Einzelheiten sind im Ref. nicht wiederzugeben. (The Journ. of Physical Chem. 9. 299—310. April.) SACKUR.

K. Finckh, *Ermittlung chemischer Gleichgewichte aus Explosionsvorgängen*. Mehrfach wurden Verss. gemacht, das Massenwirkungsgesetz auf Explosionsvorgänge anzuwenden. Es hat sich aber gezeigt, daß das nicht angängig ist, da man die Einstellung eines der Explosionstemperatur entsprechenden Gleichgewichts nicht immer annehmen darf, was auch durch folgende Verss. bestätigt wird.

Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aus thermodynamischen Betrachtungen läßt sich ableiten, daß bei Knallgasexplosionen beträchtliche Konzentrationen H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu erwarten sind, die aber erfahrungsgemäß nicht beobachtet werden können. Nach NERNST muß es aber ein Temperaturgebiet geben, in dem H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ohne Zerstörung abgekühlt werden kann. Zunächst sollte festgestellt werden, ob es innerhalb der durch die Explodierbarkeit von Knallgasmischungen gegebenen Temperaturgrenzen liegt. In Glasröhren wurde die B. von 0,1 % H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezogen auf das Gewicht der eingefüllten Gasmasse, bei einem Verhältnis H<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> = 4 : 3 entsprechend einer geschätzten Temperatur von 3600° beobachtet. Indessen ist dieser Wert eine obere Grenze u. nur deshalb so ausgefallen, weil unter den gewählten Bedingungen die Abkühlungszeit die kleinste war. Diese Verss. wurden wegen ihrer Unsicherheit aufgegeben und die B. von NO, weil aussichtsreicher — es wird nach V. MEYER u. LANGER erst bei 1200° langsam zers. — studiert. Als Explosionsgefäß diente ein Eudiometer mit Hg als Sperr-Fl.; in ihm konnte der Druck variiert werden. Zur Absorption befand sich eine dünne Schicht 10%ig. KOH über dem Hg. Das Gasgemisch bestand aus Luft und elektrolytisch entwickeltem Knallgas. Es wird eine Erklärung dafür gesucht, daß BUNSEN durchweg eine größere prozentische B. von NO gefunden hat als Vf. Dieser gibt in 4 Tabellen den Anfangsdruck *P* bei der Explosion in mm Hg, die Volumina *V* Knallgas auf 100 Luft, die beobachtete Abnahme in % *v* u. zuletzt die % des gebildeten NO. Nach der graphischen Darst. ist der Verlauf der Kurven (Volumina Knallgas : gebildetem NO in %) für gleiche Anfangsdrucke ein ähnlicher und nur für 455 mm abweichend, vielleicht wegen einer Unsicherheit des Wertes. Gewählt wurden die Drucke 455, 750, 1270, 1614 mm. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist selbstverständlich, die vom Druck ergibt sich durch die Existenz einer besonderen Druckkurve für jeden Anfangsdruck. Es scheint die Tendenz vorhanden zu sein, daß bei höherer Temperatur die Rk. vom Druck unabhängig wird. Bei 95 Vol. Knallgas mit Anfangsdruck 458 entstanden ca. 0,37 % NO, mit 750 0,85, mit 1270 1,40, mit 1614 1,77 %, und bei 120 Vol. Knallgas mit denselben Drucken entsprechend 0,95, 1,84, 2,10, 2,27 % NO. Daraus folgt, daß je nach dem Druck 0,37—1,77 % NO gebildet

werden, daß keine Gleichgewichtskonzentrationen, die vom Druck unabhängig sind, hier vorliegen, und daß das Massenwirkungsgesetz auf den vorliegenden Fall nicht ohne weiteres anwendbar ist. (Z. f. anorg. Ch. 45. 116—25. 22/5. [19/4.] Göttingen. Inst. f. phys. Chem.) MEUSSER.

W. Nernst, *Ermittlung chemischer Gleichgewichte aus Explosionvorgängen*. Meist wird nach vollendeter Explosion die Rk.-Geschwindigkeit genügend groß sein, daß bei der Abkühlung eine starke Gleichgewichtsverschiebung eintritt. (Vgl. die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit und Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1904. II. 1368.) Die rechnerische Behandlung scheint dann möglich, wenn die Rk.-Geschwindigkeit nicht sehr groß wie bei B. von NO aus Knallgas u. Luft. In dem Fall wird die Maximaltemperatur schnell erreicht, sich während einer gewissen Zeit halten u. dann rasch fallen. Da die Rk.-Geschwindigkeit mit abnehmender Temperatur rasch sinkt, so wird sie, wenn sie bei der Maximaltemperatur nur geringe Beträge hatte, nur geringe Änderungen des Systems bedingen, so daß die Prinzipien der chemischen Kinetik anwendbar werden. Vf. findet, daß die danach berechneten Zahlen sich den Beobachtungen von FINCKH sehr gut anschließen, und sich zuverlässige Werte für das Gleichgewicht ergeben. Bei Gemischen von 95 Vol. Knallgas + 100 Luft berechnet sich die Temperatur zu 2580, bei 120 Vol. Knallgas + 100 Luft zu 2675° absolut. Gleichgewichtswerte, die früher auf ganz anderem Wege hierfür gewonnen wurden, befinden sich mit den jetzt berechneten in guter Übereinstimmung.

Eine abweichende Methode zur Ermittlung der chemischen Gleichgewichte bei Explosionsvorgängen besteht in der Messung des Maximaldruckes. Dieser muß, wenn man Knallgas einmal mit N<sub>2</sub>, das andere Mal mit der äquimolaren Menge H<sub>2</sub> verpufft, im letzteren Falle infolge Zurückdrängung der Dissociation wachsen. Das ist in der Tat der Fall. Fügt man O<sub>2</sub> statt H<sub>2</sub> hinzu, so wird die Dissociation zwar auch zurückgedrängt, aber es tritt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-B. ein, die wegen der Kontraktion u. Wärmeabsorption in Übereinstimmung mit den Verss. den Druck erniedrigen muß. Z. B. fanden BERTHELOT und VIEILLE für den ersten Fall einen Druckunterschied von ca. 2,4%, woraus sich eine Dissociation des W. von 2,6% schätzen läßt, entsprechend dem wahrscheinlichen Wert von 2300° absolut. Beide genannten Wege scheinen also zu Ermittlungen des chemischen Gleichgewichts im Momente der Explosion gangbar. (Z. f. anorg. Ch. 45. 126—31. 22/5. [16/4.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) MEUSSER.

## Anorganische Chemie.

H. Alt, *Verdampfungswärme des flüssigen Sauerstoffs und flüssigen Stickstoffs*. Die bisher angegebenen Werte differieren stark voneinander. Vf. bestimmt die Werte nochmals (cf. Ann. der Physik [4] 13. 1010; C. 1904. I. 1241), indem er die durch elektrische Heizung verdampfte Flüssigkeitsmenge wägt. Die Wage befindet sich in einem hermetisch verschlossenen Kupfergehäuse, durch das alle Gas- und Stromleitungen luftdicht hindurchgeführt werden. Der Heizstrom wird durch  $\frac{1}{7}$  mm dünne Ag-Drähte zugeführt, dadurch wird die Wärmezufuhr von außen und die dadurch bedingte Verdampfungskorrektur sehr klein (ca. 1%). Die so erhaltenen Werte hält Vf. für bis auf 1% genau. Die Verdampfungswärmen beider Gase scheinen lineare Funktionen der Temperatur zu sein. Die Abhängigkeit vom Druck (Vf. arbeitet zwischen ca. 45 und 710 mm Hg bei O<sub>2</sub> und ca. 35 und 715 mm Hg bei N<sub>2</sub>) ist nicht linear. Auf 760 mm Druck extrapoliert findet man die spezifische

Verdampfungswärme des Sauerstoffs zu 50,97 Kal., des Stickstoffs zu 47,65 Kal. (Physikalische Ztschr. 6. 346—49. 1/6. [März]. München—Kronach in Bayern.)  
W. A. ROHR-Berlin.

William Robert Lang u. Charles Macdonald Carson. *Die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd.* Leitet man  $H_2S$  in eine wss. Lsg. von  $SO_2$ , so entsteht die sog. WACKENROEDERSche Lsg. (Arch. der Pharm. 48. 272), die neben Schwefel,  $H_2SO_4$ , Tri-, Tetra-, Penta- und wahrscheinlich auch Hexathionsäure enthält. DEBUS, der dies festgestellt hat (J. Chem. Soc. London 53. 278), nimmt an, daß die Polythionsäuren aus Tetrathionsäure, diese aber direkt aus  $H_2S$  und  $SO_2$  entstünden. Vf. lassen zur Erforschung dieser Frage die beiden Gase direkt in Ggw. von nur sehr wenig Feuchtigkeit (ohne die keine Einw. stattfindet) miteinander reagieren. Es entsteht bei  $0^\circ$  ein schwerer gelber Nd., der aus fast reinem,  $SO_2$ -haltigen S besteht und Polythionsäuren nur in äußerst geringer Menge enthält. Läßt man diesen gelben Nd. bei Zimmertemperatur in verschlossenen Flaschen stehen, so wird der S elastisch, und daneben findet sich ein Öl (D. meist über 1,35), das sich als die sogenannte Pentathionsäure erwies, d. h. nach DEBUS als ein Gemisch von Polythionsäuren. Außerdem fanden sich sehr geringe Mengen farbloser Kristalle, die nicht näher untersucht werden konnten. Es scheint also zunächst nur die Rk.  $2H_2S + SO_2 = S_8 + 2H_2O$  stattzufinden, u. erst bei höherer Temperatur aus S u.  $SO_2$  Polythionsäuren zu entstehen. Leitet man in fl.  $H_2S$  in einer Kältemischung trockenes  $SO_2$ , bis das Vol. der Fl. sich verdreifacht hat, und schmilzt dann in ein Rohr ein, so scheidet sich ebenfalls allmählich S ab. (Proceedings Chem. Soc. 21. 158—60. 12/5.)  
POSNER.

A. Skrabal, *Über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Jodwasserstoff u. die Reaktion der unterjodigen Säure.* Vf. knüpft an die Verss. von RASCHIG (Z. f. angew. Ch. 17. 1398; C. 1904. II. 1482) über die Einw. überschüssiger  $N_2O_5$  auf HJ an u. prüft das Verhalten anderer Oxydationsmittel gegenüber HJ, sowie Cl, Br,  $O_3$ ,  $KJO_4$ ,  $KMnO_4$ . Die Ergebnisse dieser Unterss. werden dahin zusammengefaßt: Bei der Einw. von verd. s. Lsgg. von HJ auf überschüssiges Oxydationsmittel entsteht neben Jodsäure unterjodige S. Bei der Hydrolyse des Jodes bildet sich vorübergehend unterjodige S. Die Farbe der Lsgg. der unterjodigen S. ist, je nach der Konzentration, grünlich gelb bis braun. Die verd. Lsgg. der unterjodigen S. riechen nach Jodoform, die konz., zufolge der vor sich gehenden Zers., nach Jod. In s. Lsg. zerfällt die unterjodige S. in Jod u. Jodsäure. Der Zerfall kann beschleunigt werden: durch Entfernung der Rk.-Prodd., durch Zusatz von Jodiden, durch Verminderung der Konzentration der H-Ionen, durch Zugabe von solchen Reduktionsmitteln, welche Jod zu Jodion reduzieren. Bei der Oxydation des HJ entsteht wahrscheinlich unterjodige S. primär. (Chem.-Ztg. 29. 550—54. 20/5. Wien. Labor. f. anal. Chemie an der k. k. techn. Hochschule.)  
WOY.

B. Luther u. G. V. Sammet, *Gleichgewicht  $HJO_3 + 5HJ \rightleftharpoons 3J_2 + 3H_2O$  und  $HBrO_3 + 5HBr \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$ , chemisch und elektromotorisch bestimmt.* Das Gleichgewicht  $HJO_3 + 5HJ \rightleftharpoons 3J_2 + 3H_2O$  liegt in sauren Lsgg. praktisch vollständig auf der rechten, in alkal. dagegen auf der linken Seite der obigen Gleichung. Eine Lsg., die an Borsäure u. Na-Borat gleichzeitig gesättigt ist, enthält eine sehr geringe, aber konstante Konzentration von H-Ionen, in ihr sind die Gleichgewichtskonzentrationen der beteiligten Ionengattungen analytisch meßbar. Gleichzeitig stellen sich die Gleichgewichte  $J_2 + H_2O \rightleftharpoons J' + H' + HJO$  und  $4J' + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2J_2 + 4OH'$  ein. Die Konstante der ersten Gleichung ist  $>10^{-10}$  und  $<10^{-8}$ . In Lsgg., die an AgJ gesättigt sind, können die Gleichgewichtskonzentrationen der ersten Rk. gemessen werden; bei  $25^\circ$  ergab sich die

Konstante  $K_{90.} = \frac{(H')^6 \cdot (JO_3') \cdot (J')^5}{(J_2)^3} = 2,8 \cdot 10^{-47}$ ; ferner ist  $K_{80.} = 5,2 \cdot 10^{-42}$ .

Aus dem Temperaturkoeffizienten berechnet sich der Wert für die Wärmetönung +683 Kal, während THOMSEN in guter Übereinstimmung +642 Kal. gefunden hat. Die EMK. der Kette Pt(JO<sub>3</sub>', H', J<sub>2</sub>)—(J<sub>2</sub>, J')Pt, in welcher derselbe Vorgang elektromotorisch wirksam ist, wurde bei 25° zu 0,549 Volt bestimmt. Die Berechnung aus den Gleichgewichtskonstanten ergibt den gleichen Wert (0,5493 Volt). Es ist hier zum ersten Male die von der Theorie verlangte Abhängigkeit der EMK. von der Konzentration dreier verschiedener Stoffe quantitativ bestätigt worden.

Zur Unters. dieser Verhältnisse waren einige Hilfsbestimmungen notwendig. Die Löslichkeit des Jods wurde bei 25° zu 0,001 341 und bei 60° zu 0,004 160 bestimmt, und daraus die Lösungswärme —63,7 Kal. berechnet. Die Löslichkeit des AgJ beträgt bei 60° 1,08 · 10<sup>-7</sup>, die von AgJO<sub>3</sub> bei 25° 2,16 · 10<sup>-4</sup> und bei 60° 6,54 · 10<sup>-4</sup>; die Fällungswärme beträgt daher 125 Kal. Diese Zahlen wurden elektromotorisch mit Ag-Elektroden in den gesättigten Lsgg. bestimmt. Ferner wurden Leitfähigkeitsmessungen von HNO<sub>3</sub>, HJO<sub>3</sub> und NaJO<sub>3</sub> bei 25 und 60° ausgeführt. Die Konzentration einer an Na-Borat u. Borsäure gesättigten Lsg., elektromotorisch mittels einer H<sub>2</sub>-Elektrode gemessen, beträgt für H-Ionen bei 25° 6,5 · 10<sup>-7</sup>.

Die Gleichgewichtskonstante der Rk.  $HBrO_3 + 5HBr \rightleftharpoons 3Br_2 + H_2O$  konnte direkt nicht ermittelt werden. Aus Schüttelverss., bei denen einerseits PbBr<sub>2</sub> und Pb(BrO<sub>3</sub>), andererseits AgBr und AgBrO<sub>3</sub> als Bodenkörper verwendet wurden, ergibt sich, daß die Konstante zwischen 10<sup>-31</sup> und 10<sup>-39</sup> liegen muß. Die Kette Pt(H', BrO<sub>3</sub>', Br<sub>2</sub>)—(Br<sub>2</sub> · Br')Pt hat die EMK. 0,393 Volt (25°). Daraus war die Gleichgewichtskonstante zu 7,3 · 10<sup>-31</sup> berechneter. SAND hat die Gleichgewichtskonstante der entsprechenden Chlorsäurerk. zu 6,0 · 10<sup>-12</sup> angegeben, die Konstanten nehmen also in der Reihenfolge HClO<sub>3</sub>—HBrO<sub>3</sub>—HJO<sub>3</sub> ab. (Z. f. Elektrochemie II. 293 bis 295. 10/5. [24/4.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) SACKUR.

**Robert Whytlaw Gray**, *Das Atomgewicht des Stickstoffs*. (Vorläufige Mitteilung.) Mit Hilfe des AVOGADROSCHEN Gesetzes hat LEDUC (Ann. Chim. Phys. 15. 5) aus den relativen DD. des Stickstoffs und Sauerstoffs das Atomgewicht des ersteren zu 14,000 berechnet. Durch Vergleich der beiden Gase unter Bedingungen, unter denen dies Gesetz als genau gültig angesehen werden kann, kamen GUYE (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1213; C. 1904. II. 13) und RAYLEIGH (Phil. Trans. 1905. A. 204. 351; Proc. Royal Soc. London 74. 446; C. 1905. I. 914) zu dem Resultat, daß der Maximalwert jedenfalls unter 14,010 liegt. In ähnlicher Weise erhielten GUYE und PINTZA (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 677; C. 1904. II. 1588) den Wert 13,990. Demgegenüber steht der von STAS bestimmte Wert 14,055. Nimmt man die beiderseitigen experimentellen Resultate als richtig an, so muß entweder das AVOGADROSCHES Gesetz für stickstoffhaltige Gase nicht richtig, oder das relative Atomgewicht von Stickstoff und Sauerstoff nicht konstant sein.

Um dies aufzuklären, macht Vf. eine sorgfältige Atomgewichtsbest. aus der relativen D. und Kompressibilität von Stickoxyd und O, sowie aus der Zers. des Stickoxyds durch fein verteiltes Ni. Das Gewicht eines Liters sorgfältigst gereinigten Stickoxyds ergab sich aus zehn neuen Bestst. zu 1,3406 g bei 0° und 760 mm. Hiernach ist das Mol.-Gew. des Gases 30,005 und das At.-Gew. des N 14,005. Aus der Analyse des Stickoxyds resultierte aus sechs Verss. der Wert 14,006, der aber vielleicht etwas zu niedrig ist. (Proceedings Chem. Soc. 21. 156—57. 12/5.) POSNER.

**Arthur Wesley Browne**, *Eine neue Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure*. Nach TANATAR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1810; C. 1902. II. 11) wird nur bei der Oxydation eines Gemisches äquimolekularer Mengen Hydrazinsulfat und Hydr-

oxylaminhydrochlorid mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *Stickstoffwasserstoffsäure* gebildet, aber nicht bei der Einw. auf eine der beiden Verbb. allein. Vf. fand, dafs, entgegen diesen Angaben, beträchtliche Mengen  $\text{N}_2\text{H}$  erhalten werden können, wenn  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf Hydrazinsulfat in saurer Lsg. einwirkt. Die besten Ausbeuten wurden bei Verss. erhalten, bei denen auf 0,5 g Hydrazinsulfat 25 ccm W., 25 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthaltend) u. 10 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angewendet wurden. Die Ausbeute sinkt, bei beträchtlichem Überschufs an  $\text{H}_2\text{O}_2$ , u. wenn der Säuregehalt der Lsg. gering ist. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:



Das beschriebene Verf. ist das erste, bei dem es gelang, Hydrazin unter Ausschluss stickstoffhaltiger Agenzien in Stickstoffwasserstoffsäure überzuführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 551—55 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1825—29. Mai [März]. Cornell-Univ.)  
ALEXANDER.

**A. C. Christomanos**, *Löslichkeit des Phosphors in Äther und Benzol*. Vf. ermittelte die Löslichkeit, aus der Menge des ungel. P, aus der Menge des beim Verdunsten des Lösungsmittel verbleibenden Rückstandes, durch Wägung als Mg-Phosphat nach Oxydation des gel. P mit  $\text{CuNO}_3$ , Br und  $\text{HNO}_3$ , und schliesslich nach der Gefrierpunktmethode. Während der Digestion war die Luft in den Fläschchen durch  $\text{CO}_2$  verdrängt. Die erste Methode gab nur annähernd genaue Resultate. Auch die zweite Methode versagte, da der P sich mit dem Lösungsmittel verflüchtigte. Dagegen bewährte sich die Oxydationsmethode (Z. f. anorg. Ch. 41. 314; C. 1904. II. 1254). Die ermittelten Zahlen wichen bei der zweiten und dritten Decimale oft merklich voneinander ab. Im allgemeinen wächst die Löslichkeit für beide Lösungsmittel mit der Temperatur in graphischem Ausdruck als gerade Linie. 100 g Ä., resp. Bzl. lösen bei 0° 0,4325 g P 1,513 g, bei 18° 1,005, 3,1 bei 35° 1,9984, 5,17 bei 81° — 10,027. Die Ä.-Lsg. ist erst farblos, trübt sich bald u. wird nach einigen Tagen hellgelb. Die Bzl.-Lsg. bleibt klar u. wird erst nach längerer Zeit blafs-gelb. Beide scheiden beim Sinken der Temperatur u. beim Belichten hellgelben bis dunkelorange-gelben P als subtilen, pulverigen Anflug aus. In schwarzen Flaschen sind die Lösungen haltbarer. D. der gesättigten Lsg. bei 19° ist 0,7283 für Ä., 0,8912 für Bzl. Aus der ersteren Lsg. kristallisiert der sich abscheidende P beim Verdunsten des Lösungsmittels auf dem Uhrglase in Oktaedern oder Doppeltetraedern, aus Bzl. in langen, dicken Prismen oder säulenförmigen Nadeln. Auf Fließpapier verdunstet das Lösungsmittel Ä. rasch, am Rande zeigt sich ein mattgrünlichgelber Lichtschein, der sich rasch fortpflanzt und mit dem Verschwinden des weissen Rauches erlischt. Das Papier wird meist nicht angegriffen. Daneben tritt Ozongeruch und Ozonrk. auf Jodkalistärkepapier auf. Ein mit Ä.-Lsg. befeuchtetes Papier entlud ein + oder — geladenes Elektroskop. Bei der Einw. der Lsgg. auf Ag,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HgNO}_3$ , auf Cl und  $\text{PtCl}_4$  entstehen kristallsplitterähnliche Ndd. (Z. f. anorg. Ch. 45. 132—41. 22/5. [22/2.] Athen. Lab. d. Univ.)  
MEUSSER.

**Bertram Hopkinson**, *Wirkung momentaner Streckungen auf Metalle*. Die Abhandlung behandelt die Ausdehnung eines dünnen Metalldrahtes, dessen eines Ende festgehalten wird, während das andere mit einem Gewicht belastet und fallen gelassen wird. Die Theorie der Erscheinung ist 1872 von JOHN HOPKINSON gegeben worden. Der Draht war 30 Fufs lang, seine Länge wurde durch den Stromschluss mittels eines empfindlichen ballistischen Galvanometers gemessen. Nach der Theorie ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der an dem unteren Ende beginnende Ausdehnungswelle gleich der Quadratwurzel aus den Quotienten von Elastizitätsmodul

und Dichte. Diese Zahl wurde für Fe zu 17000 Fufs in der Sekunde, für Cu = 11800 Fufs in der Sekunde gefunden. (Proc. Royal Soc. London 74. 498—506. 16/3. [16/1.\*] Cambridge. University.) SACKUR.

George McPhail Smith, *Über den gegenseitigen Ersatz der Metalle in wässrigen Lösungen*. Vf. hat früher gezeigt, daß sich Kalium u. Natrium (The Journ. of Physical Chem. 8. 208; C. 1904. I. 1510), Kalium u. Barium sowie Natrium u. Barium (The Journ. of Physical Chem. 9. 13; C. 1905. I. 797) bei der Einw. ihrer Amalgame auf Lsgg. der Chloride oder Hydroxyde gegenseitig zu ersetzen vermögen. Weitere Verss. des Vf. haben folgendes ergeben:

Metallisches Kupfer vermag Zink aus einer konz.  $Zn(CN)_2$ -Lsg., sowie Kadmium aus einer konz. Lsg. von  $CdSO_4$  in KCN-Lsg. auszufällen. Wird eine Lsg. von Kaliumferricyanid mit metallischem Quecksilber versetzt, so geht, am besten bei Anwesenheit von KOH, aber auch bei Abwesenheit desselben, Hg in Lsg. In einigen Fällen konnte in dem überschüssigen Hg metallisches Eisen nachgewiesen werden, aber immer nur in Spuren, da das zunächst ausgeschiedene Fe auf das Kaliumferricyanid weiter einwirkt. Metallisches Silber scheidet Quecksilber aus Lsgg. von  $HgCl_2$ ,  $Hg(CN)_2$ ,  $K_2HgCN_4$ ,  $Hg(NO_3)_2$  u.  $Hg_2(NO_3)_2$  aus. Auch Platin und Gold scheiden Quecksilber aus konz. Kaliummercuricyanidlsg. aus. Gold setzt Silber aus konz. Silbercyanidlsg. in Freiheit. Es können sich demnach die Metallpaare: K-Na; K-Ba; Na-Ba; Zn-Cu; Fe-Hg; Hg-Ag; Hg-Pt; Hg-Au; Ag-Au in wss. Lsg. gegenseitig ersetzen. Bei jedem der genaunten Metallpaare ist das zweite leichter durch das erste, als das erste durch das zweite ersetzbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 540—41. Mai. West Raleigh, N. C. College of Agr. and Mechanic Arts.) ALEXANDER.

D. Gernez, *Tribolumineszenz metallischer Verbindungen*. Vf. hat nachgewiesen, daß die Lumineszenz der arsenigen S. eine Tribolumineszenz ist (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1134; C. 1905. I. 1883). Diese Eigenschaft ist sehr verbreitet und kommt vielen Metallsalzen, sowohl mit anorganischen wie mit organischen SS. zu. Vf. hat sie in etwa 100 verschiedenen Verbb. beobachtet. Wahrscheinlich würde diese Zahl noch vergrößert werden müssen, wenn man sich eines empfindlicheren Instrumentes zu ihrem Nachweis bedienen könnte als des menschlichen Auges. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1337—39. [15/5.\*]) SACKUR.

D. Gernez, *Tribolumineszenz des Kaliumsulfats*. Die Lumineszenz, welche beim Auskristallisieren sehr konz. Lsgg. des  $K_2SO_4$  auftritt, ist seit dem Ende des 17. Jahrhunderts bekannt, und seit dieser Zeit Gegenstand der widerspruchsvollsten Mitteilungen gewesen. Bringt man konz. Lsgg. von  $K_2SO_4$  u.  $Na_2SO_4$  völlig ruhig zur Kristallisation, so kann auch das an das Dunkle gewöhnte Auge keine Lichterscheinung wahrnehmen. Bei Berührung mit einem Metalldraht entsteht jedoch plötzlich ein brillantes Licht. Die Erscheinung ist also eine *Tribolumineszenz*; sie tritt auch ein, wenn man an Stelle des  $K_2SO_4$  das *Seleniat* u. *Chromat*, an Stelle des  $Na_2SO_4$  das Sulfat oder Molybdat des Li, Azetat oder Arseniat des Na, Fluorid des K und Na, Bromid und Jodid des Na etc. benutzt, ferner wenn man kalt gesättigte Lsgg. verdunsten läßt. Die Leuchtfähigkeit ist nicht vorübergehend, sondern beständig, auch die Mutterlaugen setzen leuchtende Kristalle beim Abdunsten ab. Kristalle von  $K_2SO_4$  jeden Ursprungs sind tribolumineszent, auch wenn sie nicht vorher geschmolzen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1234—36. [8/5.\*])

SACKUR.

Theodore William Richards und Roger Clark Wells, *Eine Revision der Atomgewichte von Natrium und Chlor*. Bei Best. der Übergangstemperatur hydra-



tisierter Kristalle hatte sich herausgestellt, daß sehr reines Bromnatrium ein merkbar niedrigeres Verbindungsgewicht zeigte, als den Resultaten von STAS entsprach. Vf. haben deshalb die *Atomgewichte von Natrium u. Chlor* einer Revision unterzogen. Die Einzelheiten der mit größter Sorgfalt ausgeführten Unterss. können an dieser Stelle nicht näher beschrieben werden. Es wurden die quantitativen Verhältnisse  $\text{AgCl}:\text{NaCl}$ ,  $\text{Ag}:\text{NaCl}$  u.  $\text{Ag}:\text{AgCl}$  neu bestimmt. Die Resultate sind die folgenden:

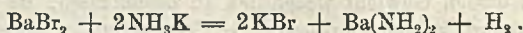
$\text{NaCl}$  verschiedener Herkunft u. auf die verschiedenste Weise gereinigt, gibt immer dasselbe Äquivalentgewicht. — Wird in der Luft geschmolzenes  $\text{NaCl}$  im Vakuum geschmolzen, so ändert sich das Äquivalentgewicht nicht. — Aus was. Lsgg. gefälltes  $\text{AgCl}$  schließt immer Spuren anderer, bei der Fällung zugegener Substanzen ein, die nicht immer entfernt werden können. Es müssen deshalb bei der Fällung sehr verd. Lsgg. angewendet werden. — Die Ursachen des Einschlusses u. die Bedingungen für die Entfernung dieser Verunreinigungen wurden aufs sorgfältigste studiert, u. es zeigte sich, daß die STASSche Methode des Eintropfens von festem Salz in Silberlsgg. Einschluss von Salz verursacht. — Die Löslichkeit von  $\text{AgCl}$  kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden, wenn aus einer Lsg. ausgefällt wird, die eines der Ione im Überschuss enthält. Sie wurde mittels des Nephelometers (vgl. Amer. Chem. J. 31. 235; C. 1904. I. 1103) zu 0,03 mg pro Liter bestimmt. — Geschmolzenes  $\text{AgCl}$  enthält wahrscheinlich Spuren gelöster Luft, aber nicht genug, um dessen Gewicht wesentlich zu beeinflussen, da darauf folgendes Schmelzen im Vakuum keinen merkbaren Gewichtsverlust verursacht. — Bei der Reinigung des Silbers erwies es sich als äußerst schwierig, eingeschlossene Mutterlauge ohne die Einführung anderer Verunreinigungen zu entfernen. Schmelzen über reinem Kalk, zuerst im Wasserstoffstrom u. dann im Vakuum, ist die sicherste Reinigungsmethode. Das Silber von STAS muß wenigstens so viel Sauerstoff enthalten haben, wie DUMAS annimmt. — Bei 10 Verss. gaben 44,5274 g  $\text{NaCl}$  109,1897 g  $\text{AgCl}$ . — Bei 12 anderen, vollkommen verschiedenen Verss. waren 49,5007 g  $\text{NaCl}$  äquivalent 91,3543 g des reinsten Silbers. — In 10, wiederum von den vorher genannten vollkommen verschiedenen Verss. gaben 82,6689 g des reinsten Silbers 109,8395 g  $\text{AgCl}$ . In diesen Serien wurden zwei sehr voneinander verschiedene Methoden zur Synthese angewendet, u. das  $\text{Ag}$  entstammte verschiedenen Quellen, ohne daß diese Variationen das Resultat beeinflussten. Wird das Atomgewicht des  $\text{Ag}$  zu 107,920 angenommen, so ergibt sich aus den vorstehenden Resultaten für Natrium das Atomgewicht 23,006 u. für Chlor 35,470. — Durch die Änderung der Atomgewichte werden viele andere Atomgewichte in der zweiten Decimale beeinflusst. Gewisse früher beobachtete Anomalien finden dadurch ihre Erklärung, und das vom Ammoniak abgeleitete Atomgewicht des Stickstoffs wird dem vom AVOGADROschen Gesetz geforderten Werte näher gebracht. Dagegen erscheinen an anderen Stellen Anomalien, zu deren Aufklärung neue Atomgewichtsbest. erforderlich sind, bei denen bisher noch unbeachtete Fehlerquellen zu berücksichtigen sein werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 459—529. Mai. Harvard College.)

ALEXANDER.

Eugene C. Sullivan, *Calciumsulfat in Ammoniumsulfatlösung*. Verss. des Vf. über die *Löslichkeit von Calciumsulfat in Ammoniumsulfatlsg.* führten zu folgenden Resultaten: Verd. Ammoniumsulfatlsg. (0,1 Mol. pro l) löst bei  $25^{\circ}$   $\frac{2}{3}$  soviel Calciumsulfat als W., konz. Ammoniumsulfatlsg. (3 Mol. pro l) die doppelte Menge. Die spezifische Leitfähigkeit von Ammoniumsulfatlsg. wird durch Sättigen mit Calciumsulfat erniedrigt. Wenn angenommen wird, daß  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nur in  $2\text{NH}_4^+$  u.  $\text{SO}_4^{--}$  u.  $\text{CaSO}_4$  in  $\text{Ca}^{++}$  u.  $\text{SO}_4^{--}$  dissociiert werden, u. daß die Leitfähigkeit ein Maß der Dissociation ist, so ist die Löslichkeit von Calciumsulfat in verd. Ammonium-

sulfatlg. größer, als dem Massengesetz entspricht. Die Leitfähigkeit verd. Gemische kann mit Hilfe des ARRHENIUSschen Prinzips der isohydrischen Lsg. genau berechnet werden. Bei den so erhaltenen Berechnungen verringert sich die Konz. des undissociierten Calciumsulfats mit steigendem Ammoniumsulfatgehalt. — Die Unters. liefert einen weiteren Beleg für die Tatsache, daß noch nicht alle nötigen Faktoren für die Anwendung des Massengesetzes auf Elektrolyte bekannt sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 529—39 Mai. [Febr.] Washington, U. S. Geological Survey.)  
ALEXANDER.

A. Joannis, *Einwirkung von Kaliumammonium auf Bariumbromid*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 112. 337; C. 1891. I. 694.) Trockenem Bariumbromid bildet bei der Einw. von trockenem  $\text{NH}_3$  eine Verb. von der Zus.  $\text{BaBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ ; die Dissociationsspannung dieser Verb. erreicht bei  $35,4^\circ$  760 mm. Bromkalium ist in fl.  $\text{NH}_3$  l.; beim Abkühlen der Lsg. kristallisiert eine Verb. von der Zus.  $\text{KBr} \cdot 4\text{NH}_3$  aus, die gegen  $-45^\circ$  schm. Bei  $-50^\circ$  löst fl.  $\text{NH}_3$  ca. 45% KBr. In fl. Zustände zeigt das ammoniakalische Bromkalium keine bestimmte Dissociationsspannung, in festem Zustände, unterhalb  $-45^\circ$ , liegt dieselbe beträchtlich unter dem Atmosphärendruck. Die Verb.  $\text{KBr} \cdot 4\text{NH}_3$  bildet sich also nur bei sehr niedriger Temperatur. Kaliumammonium reagiert auf das ammoniakalische Bariumbromid langsam unter B. von Bariumamid u. KBr im Sinne der Gleichung:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1243—45. [8/5.\*])

DÜSTERBEHN.

Ræderer, *Über das Strontiumammonium*. Metallisches Sr löst sich bei  $-60^\circ$  in überschüssigem  $\text{NH}_3$  zu einer dunkelblauen Fl. auf. Setzt man diese Lsg. von Strontiumammonium in fl.  $\text{NH}_3$  der Wrkg. des Vakuums aus, so erhält man zunächst ein dunkelblaues Öl, d. i. eine konz. Lsg. des Strontiumammoniums, darauf festes Strontiumammonium in braunroten Kristallen und endlich wieder metallisches Sr. Die Dissociationsspannung des Strontiumammoniums beträgt bei  $-40^\circ$  10 mm, bei  $+46^\circ$  760 mm. Die neue Ammoniumverb. entspricht der Formel  $\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$ ; sie ist also ein Analogon des Bariumammoniums. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1252—53. [8/5.\*])

DÜSTERBEHN.

John Mello Wadmore, *Notizen über Natriumalaun*. Folgende Verss. wurden angestellt, um über die Existenz des Natriumalauns, die von OSTWALD in seinem Lehrbuch bestritten, von anderen Autoren aber behauptet wird, Gewissheit zu erlangen. Mischt man in Lsg. die entsprechenden Mengen Natrium- und Aluminiumsulfat, so kristallisieren Oktaeder vom Aussehen des Alauns und von der Zus.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Löslichkeit: 1,0711 g in 1 g W. bei  $10,6^\circ$ . Bemerkenswert ist, daß eine h. konz. Lsg. beim Abkühlen eine ölige oder teigige M. abscheidet, die langsam in den kristallisierten Alaun übergeht und vielleicht eine homogene Mischung von wasserfreiem oder teilweise hydratischem Alaun mit W. darstellt. Der Alaun effloresziert bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber bei  $50^\circ$  mit etwa der Hälfte seines W. Wasserfrei wird er erst bei höherer Temperatur. (Proceedings Chem. Soc. 21. 150. 12/5.)

POSNER.

Hermann Wolff, *Salze des Ceriums*. Zur Darstellung eines Ce-Präparates benutzte Vf. die Methode AUER VON WELSBACHs, die auf der Abscheidung des Ce als Ceriammoniumnitrat beruht. Mit anderen Ceritmetallen verunreinigtes Cerdioxydhydrat wurde durch Übergießen mit verd.  $\text{HNO}_3$  von Ca, Fe, La, Di u. Yttererden wesentlich befreit. Der Rückstand löste sich in konz.  $\text{HNO}_3$  zu einer

tiefroten Lsg.; die bis zur Sirupdicke eingedampft wurde. Diese Lsg. lieferte mit viel kochendem W. eine reichliche Fällung basischer Salze in Form schleimiger M. Die wiederholte Lsg. in  $\text{HNO}_3$  liefs erkennen, dafs eine geringe, beim Abdampfen steigende Reduktion eingetreten war. Die analysierte Lsg. wurde nun mit  $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$  versetzt und zur Kristallisation eingedampft.

*Cerammoniumnitrat*,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Eine bei  $25^\circ$  gesättigte Lsg. enthält im Mittel 58,49 %, bei  $35,2^\circ$  61,79 %, bei  $85,60^\circ$  69,40 % kristallwasserfreies Salz. Nach der Kurve des Originals steigt die Löslichkeit mit der Temperatur ziemlich stark, ist aber konkav gegen die Abszisse. Oberhalb  $60^\circ$  tritt partielle Reduktion ein. Im Zusammenhang hiermit steht der Umstand, dafs beim Kochen einer neutralen Lsg. starke Trübungen auftreten. Verd. Lsgg. des Salzes erleiden bei gewöhnlicher Temperatur Veränderungen, die auf B. kolloidal gel.  $\text{CeO}_2$  zurückgeführt werden mufs. — *Ceroammoniumnitrat*,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ist beständig zwischen  $9-65^\circ$ . Eine bei  $8,7^\circ$  gesättigte Lsg. enthält im Mittel 70,2 %, bei  $25^\circ$  74,8 %, bei  $60^\circ$  87,2 %, bei  $65,06^\circ$  89,1 % kristallwasserfreies Salz. Nach der graphischen Darst. steigt die Löslichkeit mit der Temperatur stärker als beim Cerisalz. Bei  $74^\circ$  schm. das Salz in seinem Kristallwasser. Einige Male erhielt Vf. das von HOLZMANN beschriebene Salz  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , doch konnten die Bedingungen seiner Existenz nicht festgelegt werden. — *Ceroammoniumsulfat*,  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (nach der Analyse stimmen die Zahlen besser auf  $9\text{H}_2\text{O}$ ), und das wasserfreie Salz. Bezogen auf letzteres, enthalten gesättigte Lsgg. bei  $22,30^\circ$  5,061 %, bei  $35,1^\circ$  4,928 %,  $55,2^\circ$  2,140 %,  $85,2^\circ$  1,170 %. Die graphische Darst. zeigt 2 Kurven, die beide mit steigender Temperatur sinken. Bei  $45^\circ$  konnten 2 gesättigte Lsgg. hergestellt werden. Bemerkenswert ist, dafs das Salz mit  $8\text{H}_2\text{O}$  im festen Zustande bei  $100^\circ$  erst 6 Mol. und den Rest bei  $150^\circ$  abgibt, während es in Berührung mit seiner gesättigten Lsg. schon unter  $45^\circ$  sämtliche 8 Mol. verliert.

Fettsaure Salze des  $\text{Ce}^{\text{III}}$ . Die Salze wurden aus Cerocarbonat u. den entsprechenden SS. dargestellt. *Cerformial*,  $\text{Ce}(\text{CHO}_2)_3$ , löste sich bei  $13^\circ$  zu 0,398 %, bei  $75^\circ$  zu 0,374 %. Eine solche Lsg. wird durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelb u. scheidet rothbraune Flocken des basischen  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -Salzes ab. In Ggw. von genügend  $\text{H}_2\text{O}_2$  fällt beim Kochen Ceroxydulhydrat aus. — *Ceracetat*,  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , gibt bei  $15^\circ$  eine 19,61 %ige, bei  $76,2^\circ$  eine 12,97 %ige Lsg. Mit einem Überschufs von  $\text{H}_2\text{O}_2$  kann man sämtliches Ce abscheiden. — *Cerpropionat*,  $\text{Ce}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich in der Wärme in Form von zu Sternchen vereinigten Nadeln ab. —  $\text{Ce}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  schied sich in Wärme und auch über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Kälte ab. Bei  $15^\circ$  entstand mit W. eine 18,99 %ige, bei  $76,40^\circ$  eine 15,93 %ige Lsg. — *Cerbutyrat*,  $\text{Ce}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_3$  und  $+3\text{H}_2\text{O}$ . Jenes liefs sich aus A. umkristallisieren und wurde als Kristallmehl erhalten. Dieses bildet zu Büscheln vereinte Nadeln, die ihr Kristallwasser leicht verlieren. Bei  $11^\circ$  bildete sich eine 3,544-, bei  $15^\circ$  3,406-, bei  $76,9^\circ$  eine 1,984 %ige wss. Lsg. — *Cerisobutyrate*,  $\text{Ce}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , feste Schuppen oder Nadeln, die bei  $20,4^\circ$  eine 6,603-, bei  $75,8^\circ$  eine 3,390 %ige Lsg. gaben. — *Cermonochloracetat*,  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2)_3\text{Ce} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , lange Nadeln. — *Certrichloracetat*,  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , lange Nadeln, die über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schnell ihr Kristallwasser verlieren. Seine Lsg. scheidet beim Eindampfen alles Ce als Carbonat ab. (Z. f. anorg. Ch. 45. 89—115. 22/5. [11/4.] Bonu. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

G. Urbain, Über ein bei der Gadoliniumerde beobachtetes neues Spektrum. Die spektroskopische Unters. wurde mit einem Gadoliniumchlorid ausgeführt, welchem eine Gadoliniumerde mit dem At.-Gew.  $\text{Gd} = 157,2$  (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 583; C. 1905. I. 995) zu Grunde lag. Das Gadoliniumchlorid zeigte im sichtbaren Teil des Spektrums keine, im Ultraviolett dagegen folgende Absorptions-

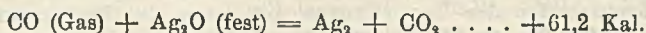
bänder: Zwischen 311,6 u. 310,5 befindet sich ein aus 3 Bändern zus. Band; eines von diesen, das zwischen 311,6 u. 310,6 liegende, ist kräftig, die beiden anderen sind dagegen sehr verschwommen. Zwischen 306,0 und 305,7 befindet sich ein starkes, zwischen 305,6 u. 305,5 und zwischen 305,4 und 305,0 je ein sehr starkes Band. — Da dieses Spektr. mit dem von CROOKES dem Victorium zugeschriebenen kathodischen Phosphoreszenzspektrum identisch ist, so könnte man auch annehmen, daß dieses Spektrum dem Victorium zukäme. Es ist jedoch bis jetzt keineswegs erwiesen, daß Gd u. Victorium verschiedene Elemente sind, so daß dieses Spektrum ebensogut als ein für das Gd charakteristisches gelten kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1233—34. [8/5.\*]) DÜSTERBEHN.

Ernst Deussen, *Löslichkeit der Eisenoxyde in HF.* (Vgl. Z. f. anorg. Ch. 44. 408; C. 1905. I. 1299.) Vf. wiederholt und ergänzt seine früheren Mitteilungen durch Angaben über die praktische Verwertbarkeit der HF als Reinigungsmittel für Eisen und Kupfer. Er weist darauf hin, daß eine nachträgliche Behandlung der Stelle mit heißem W. und Soda oder Kalkmilch durchaus notwendig ist. Es gibt kein anderes so wirksames Rostentfernungsmittel für kieselsäurehaltigen Fußbodenbelag und Wäsche als HF. Die S. ist physiologisch durchaus nicht so aggressiv, wie man anzunehmen pflegt. (Z. f. angew. Ch. 18. 813—15. 26/5. [17/4.] Leipzig. Lab. f. ang. Ch.) MEUSSER.

G. Malfitano, *Kolloidales Ferrichlorid.* Eine Lsg. von 5 g  $\text{FeCl}_3$  in 1 l W. hydrolysiert langsam, denn ihre Leitfähigkeit nimmt zu von  $9 \cdot 10^{-3}$  auf  $13 \cdot 10^{-3}$ . Beim Filtrieren wird die Leitfähigkeit nicht geändert, es bleibt ein Nd. von  $\text{FeCl}_n \cdot n \text{Fe}(\text{OH})_3$  zurück; n variiert zwischen 1,5 u. 7,2. Beim Erhitzen im Autoklav wird die Lsg. deutlich kolloidal, und ihre Leitfähigkeit steigt auf  $23 \cdot 10^{-3}$ , sinkt aber dann wieder auf  $20 \cdot 10^{-3}$  (bei 18°). Beim Filtrieren läßt sie einen Nd. von der Formel  $\text{HCl}_n \text{Fe}(\text{OH})_3$  zurück, in welchem n von 1,1 zu 6,7 variiert. Den beiden Körpern werden verschiedene Formeln zugeschrieben, da sie verschiedene Farben haben und sich auch in ihrem Verhalten unterscheiden. In destilliertem W. suspendiert, erhöhen sie dessen Leitfähigkeit. Die Molekeln  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , die sich durch die Hydrolyse bilden, gehen variable Verb. mit den Ionen  $\text{Fe}^{+++}$  u.  $\text{H}^+$  ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1245—47. [8/5.\*]) SACKUR.

O. Hahn u. O. Sackur, *Zerfallskonstante der Emanationen des Emaniums und Aktiniums.* Bläst man die Emanation des Emaniums in ein mit einem Quadrantenelektrometer und einer Akkumulatorenbatterie verbundenes Messrohr und hebt die Erdleitung auf, so schlägt die Elektrometernadel aus; ihre Geschwindigkeit verringert sich jedoch zusehens. Die Abnahme dieser Geschwindigkeit mit der Zeit wurde durch Markieren des Nadelbildes auf einer Skala nach je 2 Schlägen eines Metronoms bestimmt. Die Zerfallsgeschwindigkeit der Emanation kann aus diesen Messungen berechnet werden. Es ergab sich für die Zeit, in welcher die Aktivität der Emanation auf den halben Wert sinkt, für GIESELSches *Emanium* im Mittel 3,6 Sek., für DEBIERNESches *Aktinium* im Mittel 3,9 Sek. Die Zerfallskonstante  $\lambda$  beträgt demnach 0,19, bzw. 0,17. Zur Messung der Zerfallsgeschwindigkeit der induzierten Aktivität wurde die Emanation mehrere Stunden lang durch eine mit fl. Luft gekühlte Glasspirale geleitet, diese dann mit warmer HCl ausgespült, die Lsg. zur Trockene verdampft u. ihre Aktivitätsabnahme mit dem Elektroskop verfolgt. Für *Emanium* wie *Aktinium* wurde die charakteristische Zeit von 36—37 Min. gefunden; frühere Messungen hatten für diese beiden Stoffe 34—40 Min. ergeben. Es ist somit nachgewiesen, daß *Emanium* u. *Aktinium* dieselbe Emanation erzeugen, daher sind sie wahrscheinlich als identisch aufzufassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1943—46. 20/5. [11/5.] London. University College.) SACKUR.

**Henri Dejust**, *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Silberoxyd. Ihre Anwendung zum Nachweis von Spuren dieses Gases in der Atmosphäre.* (Vgl. A. GAUTIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 871; C. 1898. I. 961.) Läßt man CO bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausschluss von Feuchtigkeit auf Silberoxyd einwirken, so wird letzteres sofort unter starker Wärmeentw. zu metallischem Ag reduziert:



Häufig ist es notwendig, zur Einleitung der Rk. das Oxyd an einer Stelle auf 40–50° zu erwärmen. In Ggw. von W. tritt ebenfalls Reduktion ein, doch erfolgt dieselbe nur schwierig u. langsam. Leitet man dagegen CO in eine farblose Lsg. von Ag<sub>2</sub>O in NH<sub>3</sub> ein, so schwärzt sich die Fl. unter Abscheidung von metallischem Ag. Diese letztere Rk. ist empfindlich genug, um zu einer annähernden Best. des CO-Gehalts der Luft dienen zu können. Man hängt einen Trichter von 20 ccm Fassungsvermögen, dessen Ausflusrohr derart fein ausgezogen ist, daß 20 ccm einer 1%ig. ammoniakalischen Silberoxydsg. eine Stunde zum Hindurchtropfen nötig haben, einige ccm über einer Kristallisierschale von gleicher Größe auf, beschickt den Trichter mit 20 ccm des erwähnten Reagenzes, läßt dieselben durchtropfen, gießt die durchgelaufene Fl. noch dreimal in den Trichter zurück u. vergleicht die Färbung derselben mit einer Skala von 3 Farbentönen, die einem CO-Gehalt von 1:1000, 1:5000 und 1:10000 entsprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1250–52. [8/5.\*])

DÜSTERBEHN.

**André Broca u. Turchini**, *Widerstand von Metalldrähten für elektrische Ströme hoher Wechselzahl.* Nach einer Formel von Lord KELVIN wird das Verhältnis des Widerstandes für Wechselstrom und Gleichstrom  $\frac{R_f}{R_c}$  berechnet. Für einen 0,59 mm dicken *Cu-Draht* ist das beobachtete Verhältnis kleiner als das berechnete, ähnliches gilt für Pt. Für das magnetische Fe ist die Formel gar nicht anwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1238–41. [8/5.\*])

SACKUR.

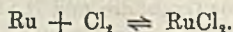
**Julius Donau**, *Über eine rote, mittels Kohlenoxyd erhaltene kolloidale Goldlösung.* Vf. beschäftigte sich mit Verss., geringe Stoffmengen durch Best. der Leitfähigkeits-erhöhung zu ermitteln, die bei Reduktion der betreffenden Lsgg. eintritt. — Leitet man in die Lsg. von Goldchlorid in Leitfähigkeitswasser (oder auch in destilliertem, selbst Leitungswasser, welch' letzterem wenig Schutzkolloide zugesetzt sind) reines oder mit CO<sub>2</sub> gemengtes CO (aus Oxalsäure und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), so bleibt die Lsg. anfangs farblos, wird nach wenigen Minuten schwach rot oder violett und erhält nach längerem Einleiten in der Kälte oder Wärme Purpurfärbung. Die Rk., die mit CO<sub>2</sub> und CO schönere Lsgg. als mit reinem CO ergibt, ist vollständig und dann beendet, wenn zwei aufeinander folgende Leitfähigkeitsbestst. das gleiche Resultat ergeben. Die Farbe der Lsg. ist bei geringer Konzentration (0,002% Au-Gehalt) hellrot, ohne Trübung bei auffallendem Licht, bei größerer Konzentration (0,05% Au) dunkelrot, von oben betrachtet trüb u. bleibt dies auch beim Verdünnen; die Haltbarkeit ist unbegrenzt bei Abwesenheit von Elektrolyten, gegen welche sie empfindlich ist, Kochen auch im Vakuum verändert sie nicht; durch Dialyse läßt sich noch HCl wegschaffen, eine unveränderte Filtration durch Tonzellen läßt sich erst nach Zusatz von Gummi arabicum oder Gelatine als Schutzkolloid ermöglichen. Beim Schütteln mit Tierkohle oder BaSO<sub>4</sub> verschwindet die rote Farbe, wenn nicht ein Schutzkolloid zugesetzt war; mit BaSO<sub>4</sub> bildet sich wahrscheinlich *Goldpurpur*. Quarzpulver verändert die Lsg. nicht, Porzellanpulver u. amorphe Kieselsäure entfarben sie, desgleichen Filtrierpapierfasern, wobei letztere violett werden. Beim Schütteln der Lsg. oder des durch Elektrolyte gefällten Goldes mit Hg erfolgt keine

Amalgamierung. Elektrolyte, auch Leitungswasser wirken fälegend, wobei die Lsg. violett, dann blau und endlich farblos wird. Schutzkolloide erschweren das Ausfällen, indem sie sich vermutlich mit dem kolloidalen Au zu einer wasserlöslichen Kolloidverb. vereinigen; so entsteht z. B. mit A. ein in W. mit violetter Farbe l. Goldgummipurpur.

Diese Eigenschaften der Lsg. stimmen mit denen der ZSIGMONDISchen Lsg. (LIEBIGS Ann. 301. 29; C. 98. II. 471) überein, im Verhalten gegenüber dem elektrischen Strom, Essigsäure, Ferrocyanium, weichen sie davon ab. Essigsäure und Ferrocyanium verhalten sich hier ebenso wie die anderen Elektrolyte; bei Stromdurchgang werden Erscheinungen wie die von BLAKE (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 16. 433; C. 1904. I. 254) beschriebenen beobachtet; auch konnten bisher nicht Schimmelpilze beobachtet werden, wie sie von ZSIGMONDY beschrieben sind.

Die Rk. läßt sich zum *Nachweis des Kohlenoxyds* anwenden, die Empfindlichkeit steht der Rk. mit Palladiumchlorür (wobei sich offenbar eine kolloidale Pd-Lsg. bildet) nicht nach. (Monatshefte f. Chemie 26. 525—30. 10/5. [19/1.\*].) Graz. Lab. f. allgem. Chemie. Techn. Hochschule.) BLOCH.

A. Gutbier und C. Trenkner, *Halogenverbindungen des Rutheniums*. Darstellung von reinem Ru. 30 g fein gepulvertes Handelsprod. wurden im O<sub>2</sub>-Strom geglüht und dadurch von Os, das als Tetroxyd wegging, befreit. Nach Reduktion des verbleibenden Ru durch H<sub>2</sub> wurde seine Schmelze mit KOH und KNO<sub>3</sub> in W. gel. und durch die Lsg. trockenes Cl<sub>2</sub> geleitet. Hierbei entwickelte sich beträchtliche Hitze, und schon nach kurzer Zeit destillierte Rutheniumtetroxyd in goldgelb gefärbten, zu gelbroter M. erstarrenden Tröpfchen. Das notwendig vollständig in W. gel. Prod. wurde mit A. reduziert, seine Lsg. eingedampft und durch Überleiten von H<sub>2</sub> als reines Metall erhalten. Zur Analyse brachten die Vff. in ein Schiffchen und mit demselben in ein Verbrennungsrohr eine Probe der Substanz und in VOLHARDSche Vorlagen AgNO<sub>3</sub>-Lsg. Sie leiteten dann H<sub>2</sub> über die Probe und fingen die gebildete HCl auf. Doppelsalze der Ru-Halogenverbb. mit Alkali reduzierten die Vff. ebenso, lösten aber den Rückstand auf einem quantitativen Filter und sammelten das l. Alkali in einer Pt-Schale. Hygroskopische und explodierende Stoffe brachten die Vff. mit einem Wägerohr in die Reduktionsröhre. — *Rutheniumchlorür*, das von CLAU zuerst beschrieben wurde, entsteht nach Vers. der Vff. nicht durch Erhitzen von Ru im Cl<sub>2</sub>-Strom. Dabei stellte sich immer ein von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht ein nach:



Weiter wurde ein Vers. von CLAU wiederholt, bei dem eine blaue Fl. durch Einleiten von H<sub>2</sub>S in eine Lsg. des Ru<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> entsteht. Diese Lsg., frei von H<sub>2</sub>S, schied beim Kochen ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich Ru, ab und hinterließ als Rückstand beim Abdampfen Ru<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. — *Rutheniumsquesquichlorid* entsteht am leichtesten aus RuO<sub>4</sub> + HCl unter Zusatz von wenig A. und bildet eine hygroskopische M., deren Lsg. schon bei 50° zerfällt. Das Zersetzungsprod., ein wasserhaltiges Oxyd, ist sehr stark färbend. — *Rutheniumsquesquichlorid-Rubidiumchlorid*, Ru<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>·4RbCl, schwarzbraune, kleine, in W. swl. Kristalle. — *Rubidiumsquesquichlorid-Cäsiumchlorid*, Ru<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>·4CsCl, rotbraunes Kristallpulver. — *Rutheniumtetrachlorid* bemühten sich die Vff. vergeblich darzustellen. — Ebenso wenig existenzfähig ist *Ruthenbromür*. — Dagegen konnte *Rutheniumsquesquibromid* aus Ruthenium, das mit KOH geschmolzen, in W. gel. und dessen Fällungsprod. mit HBr in Lsg. gebracht war, dargestellt werden. Es entstanden beim Eindampfen dunkelgefärbte Schuppen des Salzes, die in W. mit roter Farbe l. sind und beim Erhitzen Br abspalten. — *Rutheniumsquesquibromid-Kaliumbromid*, Ru<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>·4KBr, braungefärbte, in h. W. ll.

Kristalle. — *Rutheniumsquesquibromid-Ammoniumbromid*,  $\text{Ru}_2\text{Br}_8 \cdot 4\text{NH}_4\text{Br}$ . — *Rutheniumsquesquibromid-Rubidiumbromid*,  $\text{RuBr}_6 \cdot 4\text{RbBr}$ , mikrokristallinische M. — *Rutheniumsquesquibromid-Cäsiumbromid*,  $\text{Ru}_2\text{Br}_8 \cdot 4\text{CsBr}$ , sehr kleine, dunkelbraungefärbte Kristalle. — *Rutheniumsquesquijodid* ist schon von CLAUS beobachtet worden, es spaltet beim Erhitzen J völlig ab. In konz.  $\text{NH}_3$ -Lsg. ist es mit bläulichgelber roter Farbe ll. — *Ammoniakadditionsprodukte* der Ru-Halogenverbb.,  $\text{Ru}_2\text{Br}_8 \cdot 7\text{NH}_3$  und  $\text{Ru}_2\text{J}_8 \cdot 7\text{NH}_3$ . Jenes löst sich mit roter, dieses mit blauvioletter Farbe in W. und  $\text{NH}_3$ . (Z. f. anorg. Ch. 45. 166—84. 22/5. [19/4.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

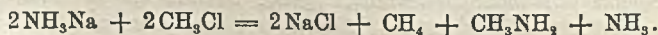
## Organische Chemie.

E. Wedekind, *Organische Chemie*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1904. (Z. f. angew. Chemie 18. 721—26. 12/5. 769—75. 19/5. 803—13. 26/5. [März.] Tübingen.) Woy.

V. von Lang, *Kristallographisch-optische Bestimmungen*. *Hydroschwefligsaures Zink*,  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Zn}$ . Rhombisch,  $a : b : c = 1 : 0,9827 : 0,5596$ . Negativ (?). — *Magnesiumplatincyanür*,  $\text{MgPtCy}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $a : c = 1 : 0,6103$ . — *Anilinkobaltcyanid*, hexagonal (skalenoeidrisch), positiv. — *Hydrazid des Acetessigsäurementhylesters*, monokline Tafeln,  $a : b = 0,9456 : 1$ ,  $\beta = 95^\circ 9'$ . — *Acetonylharnstoff*,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ , triklin,  $a : b : c = 1 : 0,8241 : 0,6540$ . — *Ferriacetylaceton*,  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ?, rhombische Tafeln,  $a : b : c = 1 : 1,7580 : 2,149$ , negativ, pleochroitisch. — *Aluminiumacetylaceton*,  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_3$ , monokline Säulen,  $a : b : c = 1,901 : 1 : 1,3610$ ,  $\beta = 98^\circ 54'$ . — *Apfelsaures Mangan*, tetragonaler Habitus, auf Grund optischer Anomalien aber mindestens rhombisch. — *Diacetylmesoweinsäurenitril*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4$ , rhombisch,  $a : b : c = 0,7150 : 1 : 0,6809$ , Spaltbarkeit parallel  $\{010\}$ , positive Doppelbrechung. — *Diacetyltraubensäurenitril*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4$ , monoklin,  $a : b : c = 1,2569 : 1 : 2,6102$ ,  $\beta = 97^\circ 15'$ . — *Iso- $\alpha$ -methylglutakonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ , monoklin,  $a : b : c = 0,8360 : 1 : 0,4558$ ,  $\beta = 100^\circ 33'$ . — *Zersetzungsprodukt  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  aus  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -methylglutarsäure* (wahrscheinlich  $\alpha$ -Methylglutakonsäure), triklin,  $a : b : c = 1 : 0,8152 : 0,954$ ,  $\alpha = 66^\circ 13'$ ,  $\beta = 109^\circ 27'$ ,  $\gamma = 134^\circ 4'$ . — *Ammoniumsalz der o,p-Dinitrophenylamin-carbonsäure*, monoklin,  $1,9337 : 1 : 1,9227$ ,  $\beta = 107^\circ 47'$ . — *4-Chlor-m-phenylen-diamin*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}$ , rhombisch,  $a : b : c = 0,7106 : 1 : 0,6375$ . — *1,3,5-Chlorphenylen-diamin*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NH}_2)_2$ , rhombisch,  $a : b : c = 0,7115 : 1 : 0,4709$ . — *p-Phenylen-dicarbylamin*, triklin,  $0,9571 : 0,8489 : 1$ ,  $\alpha = 105^\circ 15'$ ,  $\beta = 87^\circ 42'$ ,  $\gamma = 107^\circ 38'$ . — *Dinitrochlortoluol*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}$ , dünne rhombische Nadeln oder Tafeln,  $0,667 : 1 : 1,015$ . — *2,4-Nitrochlorbenzoesäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Cl}$ , monoklin,  $0,7449 : 1 : 0,8226$ ,  $\beta = 98^\circ 26'$ , spaltbar nach (100). — *Hydrochinondiäthyläther*, monokline, dünne Tafeln,  $0,9371 : 1 : 1,2493$ ,  $\beta = 109^\circ 52'$ . — *Bisoxhydrochinonhexaäthyläther*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ , dünne, trikline Tafeln,  $0,6633 : 1 : 1,2816$ . — *Triacetylmethylpyrogallol*,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{CH}_3(\text{OCOCH}_3)_3$ , monoklin,  $1,1892 : 1 : 1,5447$ ,  $\beta = 94^\circ 44'$ . — *Monoaminotrimethylgallussäuremethylätherchlorhydrat*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}(\text{OCH}_3)_3\text{COOCH}_3$ , rhombisch,  $0,6486 : 1 : 0,949$ , gute Spaltbarkeit nach (001), negative Doppelbrechung. — *Aminomethylgallussäuremethyläther*, monoklin,  $0,3998 : 1 : 0,2917$ ,  $\beta = 97^\circ 14'$ . — *Phloroglucindiäthyläther*, tetragonal,  $a : c = 1 : 0,2817$ , positiv. — *3,5-Diäthoxyorthoquinon-2-monoximäthyläther*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{NOC}_2\text{H}_5$ , trikline Tafeln,  $0,6322 : 1 : 0,4857$ ,  $\alpha = 90^\circ 10'$ ,  $\beta = 62^\circ 24'$ ,  $\gamma = 96^\circ 24'$ . — *Äthylpyriphlorondiäthyläther* (3,5-Diäthoxyäthenyl-2-aminophenol),  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ , triklin,  $0,4805 : 1 : 0,4696$ ,  $\alpha = 89^\circ 56'$ ,  $\beta = 91^\circ 22'$ ,  $\gamma = 99^\circ 30'$ . — *Chlorhydrat des symmetrischen Diäthylaminomonoxybenzols*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OCl}$ , triklin,  $1 : 0,3734 : 0,6749$ ,  $\alpha = 92^\circ 31,5'$ ,  $\beta = 96^\circ 41'$ ,  $\gamma = 93^\circ 34'$ . — *Diacetylderivat des symmetr. Diäthylaminomonoxybenzols*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ ,

monoklin, 0,8054 : 1 : 0,4059,  $\beta = 91^\circ 13'$ , vollkommene Spaltbarkeit nach (100). — *Triacetylderivat des symmetrischen Diäthylaminomonoxybenzols*, triklin, 1 : 1,0459 : 1,6598,  $\alpha = 79^\circ 53'$ ,  $\beta = 65^\circ 54'$ ,  $\gamma = 112^\circ 7'$ . — *Methylphloraminchlorhydrat*,  $C_7H_9NO_2 \cdot HCl + H_2O$ , monokline Nadeln, 0,8137 : 1 : 0,8893,  $\beta = 111^\circ 58'$ . — *1,4-Dimethyl-2-äthyl-6-acetyl-3,5-dibromphlorotriol*,  $C_6H_3Br_2OCH_3 \cdot OC_2H_5 \cdot OC_2H_5O$ , monoklin, 0,8105 : 1 : 0,3905,  $\beta = 100^\circ 10'$ . — *1,2-Dimethyl-4-äthyl-6-acetyl-3,5-dibromphlorotriol*,  $C_6H_3Br_2OC_2H_5 \cdot OCH_3 \cdot OC_2H_5O$ , triklin,  $a : c = 1 : 1,07$ ,  $\alpha = 92^\circ 22'$ ,  $\beta = 105^\circ 56'$ ,  $\gamma = 86^\circ 34'$ . — *2,4-Dimethylphloroglucin*,  $C_6H(CH_3)_2(OH)_3$ , monoklin, 1,0942 : 1 : 0,3686,  $\beta = 106^\circ 47'$ , Spaltbarkeit nach (110). — *2,4-Dimethylphloroglucin*,  $C_6H(CH_3)_2(OH)_3 + 3H_2O$ , monokline verwitternde Nadeln,  $a : b = 1,402 : 1$ ,  $\beta = 96^\circ 20'$ . — *Trimethylphloroglucin*,  $C_6H_3O_3 + 3H_2O$ , monoklin, 1,5626 : 1 : 1,6286,  $\beta = 103^\circ 20'$ , sehr gute Spaltbarkeit nach (001), sehr starke negative Doppelbrechung. — *Tribromtrimethylphloroglucin*,  $C_6Br_3(CH_3)_3O_3$ , monoklin, 0,9911 : 1 : 1,5517,  $\beta = 107^\circ 57'$ . — *Monobromtrimethylphloroglucin*,  $C_6HBr(CH_3)_3O_3$ , monoklin, 1,373 : 1 : 1,116,  $\beta = 94^\circ 50'$ , negative Doppelbrechung. — *Acetyltrimethylphloroglucin*,  $C_6(CH_3)_3(OC_2H_5O)_3$ , monoklin, 0,7706 : 1 : 0,9824,  $\beta = 100^\circ 30'$ . — *Triacetyloxydiaminotrimethylbenzol*,  $C_6(CH_3)_3(OC_2H_5O)(NHC_2H_5O)_2$ , rhombische Prismen, 0,9136 : 1 : 0,6326. — *Methylpentachlortriketo-R-hexylen*,  $C_7H_3Cl_5O_3$ , rhombisch, 0,949 : 1 : 0,5774, ziemlich gute basale Spaltbarkeit, optisch positiv. — *Dimethyltetrachlortriketo-R-hexylen*,  $C_6H_2Cl_4O_3$ , monoklin,  $a : b = 0,9969 : 1$ ,  $\beta = 107^\circ 50'$ . — *Trimethyltrichlortriketo-R-hexylen*,  $C_6H_3Cl_3O_3$ , monoklin, 1,0003 : 1 : 0,977,  $\beta = 107^\circ 35'$ , negativ. — *2,4-Dimethyl-1,1,3,5-tetrachlorphlorodiol-6-on*, rhombisch, 0,8456 : 1 : 0,5692, spaltbar nach (010), positive Doppelbrechung. — *Tetramethylphloroglucinmonomethyläther*,  $C_6H(CH_3)_4(OCH_3)O_2$ , triklin, 0,9644 : 1 : 0,7039,  $\alpha = 79^\circ 6'$ ,  $\beta = 92^\circ 1'$ ,  $\gamma = 98^\circ 6'$ . — *Hexamethylphloroglucin*,  $C_6(CH_3)_6O_3$ , monoklin, 0,6862 : 1 : 0,4663,  $\beta = 96^\circ 37'$ . — *Normetahemipinsäure*,  $C_8H_8O_6 + H_2O$ , rhombisch, 0,8837 : 1 : 0,5879, spaltbar parallel (100). — *3-Methoxy-2,6-dimethylphenitrol*,  $C_9H_{11}O_2$ , monoklin, 0,6123 : 1 : 0,623,  $\beta = 125^\circ 22'$ . — *Äthyläther des Triphenylcarbinols*, monokline Tafeln und Säulen, 0,6257 : 1 : 0,5056,  $\beta = 120^\circ 41'$ . — *Tetramethylhämatoxylin*, monoklin, 2,1865 : 1 : 1,2473,  $\beta = 90^\circ 46'$ . — *Peucedanin*, hexagonal rhomboedrisch, negativ. — *Anthraphenon*,  $C_{14}H_8COC_2H_5$ , monoklin, gestreckt nach c, 1,1704 : 1 : 0,8623,  $\beta = 94^\circ 34'$ . — *Pyridin- $\beta$ -sulfosaures Ammonium*,  $C_5H_4SO_3(NH_4)N$ , monoklin, 1,5866 : 1 : 2,2897,  $\beta = 101^\circ 42'$ , sehr gut nach (100) spaltbar, optisch negativ. — *Pikolinsäurechlorhydrat*,  $C_5H_4NCOOH \cdot HCl$ , rhombisch, 1 : 0,8993 : 0,5635, vollkommene Spaltbarkeit nach (010), sehr starke negative Doppelbrechung. —  $\gamma$ -*Pyridincarbonsäuresalzsäureplatinchlorid*,  $(C_5H_5NO_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ . Die Messungen stimmen völlig mit denen BREZINAS an Isonikotinsäureplatinchlorid, demnach monoklin und nach (110) vollkommen spaltbar. — *Isonikotinsäuremethylbetainchloroplatinat*,  $C_{14}H_{18}O_4N_2Cl_6Pt + H_2O$ , trikline Nadeln, 1 : 0,8593 : 1,1856,  $\alpha = 94^\circ 56'$ ,  $\beta = 92^\circ 20'$ ,  $\gamma = 102^\circ 14'$ . — *Salzsaures Isocarbostyryl*, monokline Nadeln, 1,85 : 1 : 1,2595,  $\beta = 93^\circ 22'$ . — *Dichinolyt*,  $C_{18}H_{12}N_2$ , monoklin, 2,9826 : 1 : 7,1361,  $\beta = 97^\circ 3'$ . (Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien III. [IIa]. 1161—1211; Z. f. Kristall. 40. 619—42. Ref. GROTH.) ETZOLD.

**E. Chablay**, *Einwirkung der Metallammoniumverbindungen auf die Halogen-derivate des Methans*. (Vgl. LEBEAU, C. 1905. I. 1526 u. folg. Ref.) Vf. hat die Einw. von Chlormethyl, Chlf., Jodoform u.  $CCl_4$  auf Natriumammonium studiert. *Chlormethyl* reagiert auf eine Lsg. von Natriumammonium im Sinne der Gleichung:

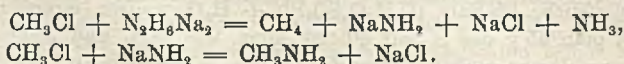


Die Einw. des *Chloroforms* verläuft wesentlich komplizierter; es entsteht Methan, etwas Äthylen u. Acetylen, NaCl, Natriumamid und eine beträchtliche Menge von



NaCN. *Jodoform*, welches die gleichen Reaktionsprodd. liefert (NaJ anstatt NaCl), ist in fl. NH<sub>3</sub> zl. u. bildet mit demselben eine weiße, kristallinische Verb. von der Formel CHJ<sub>3</sub> + NH<sub>3</sub>, welche bei -23° beständig ist u. bei -14° eine Dissociationsspannung von 760 mm zeigt. Unter den Reaktionsprodd. des *Tetrachlorkohlenstoffs* waren Äthylen- u. Acetylen-KW-stoffe nicht nachzuweisen; das Gas bestand aus Methan u. etwas N, die feste M. aus NaCl und NaCN. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1262—63. [8/5\*].) DÜSTERBEHN.

Paul Lebeau, *Über die Verwendung der Metallammoniumverbindungen in der organischen Chemie: Bildung der primären Amine*. Wie Vf. kürzlich (C. r. de l'Acad. des sciences 140. 1042; C. 1905. I. 1526) gefunden hat, reagieren die Metallammoniumverb. auf die Monohalogen derivative der Methan-KW-stoffe unter Rückb. des betreffenden KW-stoffes. Diese Hydrierung ist auf die Umwandlung der Metallammoniumverb. in das Metallamid zurückzuführen, welches letzteres sogleich mit dem Halogen derivat unter B. des korrespondierenden primären Amins weiter reagiert:

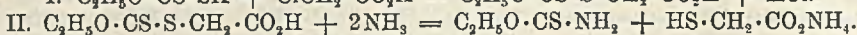
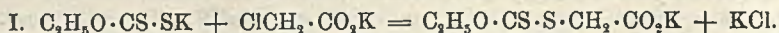


Tatsächlich reagiert Jodäthyl auf Natriumamid in Ggw. von fl. NH<sub>3</sub> bei -40° unter B. von Äthylamin im Sinne der oben angegebenen Gleichung, während die beiden Körper ohne Ggw. dieses Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander einwirken. — In der aromatischen Reihe verläuft die Rk. in analoger Weise. So entsteht z. B. bei der Einw. von Chlorbenzol auf Natriumammonium Bzl. u. Anilin. — Ein Überschuss von Halogenalkyl ruft sekundäre Rkk. hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1264—66. [8/5\*].) DÜSTERBEHN.

D. Wagner, V. Ljwoff u. Al. Boening, *Über die Wirkung der Schwefelsäure auf einige Glycerine, die durch Oxydation der ungesättigten tertiären Alkohole der Reihe C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>OH mit einem Allylradikal erhalten werden*. Im Anschluß an die Unterss. von PETSCHNIKOFF (J. f. pr. Chem. [2] 65. 168; C. 1901. I. 668; 1902. I. 976) haben Vf. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf die Glycerine einwirken lassen, die aus *Allylmethyläthyl-, Allylmethylpropyl- und Allylmethyl-n-butylcarbinolen* erhalten werden. Ein Gemisch des betreffenden Glycerins in der etwa 10-fachen Menge W. mit etwa der Hälfte konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde mit etwas Kalk destilliert u. der Rest schließlic noch nach Zusatz von W. übergetrieben. — Alkoholoxide aus den Dihydroxyverb. a) des Allylmethyläthylcarbinols, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. (Bearbeitet von Boening.) Die Ausbeute (ca. 27% der Theorie) wird durch Anwendung größerer Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verschlechtert. D<sub>0</sub> 1,00076, D<sub>20</sub> 0,98677, Kp<sub>758</sub> 201—203°, korr. 204,5°. — b) des Allylmethylpropylcarbinols, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. (Bearbeitet von Boening.) Ausbeute bis 37,5% der Theorie. D<sub>0</sub> 0,99413, D<sub>20</sub> 0,97968, Kp<sub>758,8</sub> 217—219°, korr. 220,0°. — c) des Allylmethyl-n-butylcarbinols, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. (Bearbeitet von D. Wagner und V. Ljwoff.) Ausbeute bis 30% der Theorie. D<sub>0</sub> 0,97324, D<sub>20</sub> 0,95910, Kp<sub>742,0</sub> 230—232°, korr. 234,8°. — Die beschriebenen Alkoholoxide sind farblose, leicht bewegliche Fl., ll. in W., A., Ä., die mit Erhöhung ihrer Mol.-Geww. ein Ansteigen der Kpp. um etwa je 15° zeigen. (J. f. pr. Chem. [2] 71. 417—22. 3/5. Lab. von A. SAYTZEFF-Kasan.) ROTH-Breslau.

Einar Biilmann, *Über ein Verfahren zur Darstellung der Thiosäuren und Disulfidsäuren*. Die nicht kristallisierten Thiosäuren scheinen bisher in chemisch reinem Zustand nicht isoliert worden zu sein. (Vf. führt die Literatur über die hierher gehörigen Verb. an.) Es gelingt, sie in guter Ausbeute zu erlangen, wenn

man *Kaliumxanthogenat* u. *Alkalisalze der halogensubstituierten aliphatischen Säuren* in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur miteinander reagieren läßt, die entstehenden Salze ansäuert und die hierdurch frei gewordenen *Xanthogenatsäuren* (SS., welche den Rest  $C_2H_5-O-CS-S-$  enthalten) mittels  $NH_3$  spaltet; als 2. Endprod. entsteht hierbei *Xanthogenamid*:

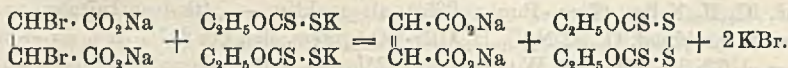


*Xanthogenatessigsäure*,  $C_6H_5O_2S_2$ ; man läßt eine Lsg. von 80 g *Kaliumxanthogenat* in 100 g W. mit einer solchen von 28 g  $Na_2CO_3$  und 47,5 g *Monochloressigsäure* in 200 g k. W. über Nacht stehen, filtriert u. säuert das Filtrat mit 100 cem 30% ig. HCl an. Bei Darst. größerer Mengen ist Eiskühlung nötig, da *Xanthogenatessigsäure* beim Erhitzen der Alkalisalzlösungen in *Trithiocarbonatessigsäure*,  $CS_3(CH_2CO_2H)_2$ , verwandelt wird, welche von  $NH_3$  schwieriger zers. wird. *Xanthogenatessigsäure* ist weiß, kristallinisch (aus Ä.), fast geruchlos, wl. in k. W. u. Lg., ll. in Weingeist, Ä., Chlf., Bzl. u. Eg., F. 53—54°, nicht unzers. flüchtig; die Alkalisalze sind zerfließlich; Pb-Salz,  $(C_6H_7O_2S_2)_2Pb + H_2O$ , weißer, mikrokristallinischer Nd. — Läßt man 45 g der S. mit 40 cem konz. wss.  $NH_3$  und 200 cem absol. A. 48 Stunden verschlossen stehen, dampft auf dem Wasserbad ab, macht den sauer reagierenden Rest mit  $NH_3$  alkal. (Abscheidung und Darst. von *Xanthogenamid*) u. säuert mit HCl-Gas an, so kann man mit Ä. *Thioglykolsäure* extrahieren; fast farbloses Öl,  $Kp_{29}$ , 123°; ein schwer l. Ba-Salz erhält man bei einem erheblichen Überschufs von Baryt. — *Disulfidessigsäure*,  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , aus 18 g *Xanthogenatessigsäure*, 40 cem wss.  $NH_3$  und 100 cem A. und Oxydation der rohen *Thioglykolsäure* mittels J; F. 107—108° (aus Ä. + Bzn.), scheidet mit ammoniakalischer  $AgNO_3$ -Lsg. beim Erhitzen leicht  $Ag_2S$  ab.

*α-Xanthogenatpropionsäure*,  $C_3H_5OCS \cdot S \cdot CH(CH_3)CO_2H$ , aus *α-brompropionsäurem Na* u. *Kaliumxanthogenat*; weißer, kristallinischer, sauer riechender Körper, F. 49—50°, wl. in W. und k. Lg., ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, Eg. und Bzl.; die Alkalisalze sind ll. und zerfließlich, das Pb-Salz ist weiß, wl. und schwärzt sich beim Erhitzen in der Darstellungsfl. — *α-Disulfidpropionsäure*,  $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot S \cdot (CH_2)CH \cdot CO_2H$ , Darst. analog der Essigsäureverb.; weiße Kristalle, F. 140°, F. 142° (aus w. Ä. + Bzn.), wird durch Bzn. aus der äth. Lsg. schwierig gefällt (Unterschied und Trennung von *Disulfidessigsäure*, resp. von *Thioglykol-* u. *Thiomilchsäure*). — *β-Xanthogenatpropionsäure*,  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5$ , aus *β-Jodpropionsäure* und *Kaliumxanthogenat*; weiße, sauer riechende Kristalle (aus Ä.), F. 66°, wl. in k. W., sl. in A. und Ä. — Na-Salz,  $C_6H_9O_2S_2Na + 3H_2O$ , weißer, rektanguläre Blättchen, ll., nicht zerfließlich. — *β-Disulfidpropionsäure*,  $C_6H_{10}O_4S_2$ , weiße Blättchen, F. 155°, schwärzt auch bei Siedehitze nicht ammoniakalische  $AgNO_3$ -Lsg. (Unterschied von der *α-Säure*). — *α-Xanthogenatbuttersäure*,  $C_7H_{11}O_3S_2$ , aus *α-brompropionsäurem Na* und *Kaliumxanthogenat*; weiße Kristalle, F. 55°, wl. in W. — *Thio-α-oxybuttersäure*,  $C_2H_5 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$ , farbloses, überriechendes Öl,  $Kp_{19}$ , 118—122°. — Basisches Bleisalz,  $C_4H_9O_2SPb$ , mittels Bleiacetat; swl. in W., l. in  $HNO_3$ , wird daraus durch Natriumacetat wieder gefällt.

*Xanthogenatbersteinsäure*,  $C_2H_5O \cdot CS \cdot S \cdot CH_2(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$ , aus *brombersteinsäurem Na*; mkr., schräg abgeschnittene Tafeln (aus W.), F. 149°, l. in W., bildet leicht sehr konz., übersättigte Lsgg., ll. in A., Ä., besonders Aceton, wl. in Chlf. und Bzl. — *Thioäpfelsäure*,  $HOOC \cdot CH(SH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ; weiße Kristalle, F. 148°, gibt mit ammoniakalischer  $AgNO_3$ -Lsg. keine Rk., gibt mit Ferrisalz *Disulfidbersteinsäure* (?). Die von FRIEDMANN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 3. 184. 190; C. 1903. I. 15) für *Thiomilchsäure* spezifisch gehaltene Rk. mit  $CuSO_4$  wird auch von *Thioäpfelsäure* gegeben. — Die Verss., auf analogem Wege eine

Dithiowinsäure herzustellen, führten zu keinem Erfolg; aus Kaliumxanthogenat u. Dibrombernsteinsäure entsteht vielmehr Fumarsäure und Äthyldioxyulfocarbonat:



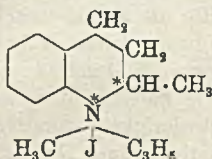
(LIEBIGS Ann. 339. 351—72. 1/5. [20/2.] Kopenhagen. Lab. d. polyt. Lehranstalt.)  
BLOCH.

**E. Wedekind**, *Beiträge zur Kenntnis des asymmetrischen Stickstoffs*. (XIX. Mitteil. über das fünfwertige N-Atom; Fortsetz. von Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 436; C. 1905. I. 750.) — I. Über die *Definition des asymmetrischen N-Atoms* herrscht bisher noch keine Einigkeit: LADENBURG wendet diesen Begriff schon auf Verbb. des dreiwertigen Stickstoffs (Isoconiin!) an, doch ist dies insofern nicht einwandfrei, als die gleiche Auffassung dann auch für sämtliche Tetrahydrochinoline, ferner für die Oxime, Phenylhydrazone etc. von unsymm. Carbonylverbb. zutreffend sein müßte, während doch die Analogie mit dem asymmetrischen C-Atom Spiegelbildnatur, also die Möglichkeit einer optischen Isomerie, zur Voraussetzung haben sollte. ASCHAN dagegen betrachtet Ammoniumsalze vom Typus N, a, b, c, Hlg als asymmetrisch, obwohl von derartigen Systemen mit zwei gleichen Radikalen bisher keine aktiven Formen erhalten werden konnten. Der Vf. möchte als asymmetrische N-Derivate nur solche bezeichnen, die sich vom Schema N, a, b, c, d, Hlg ableiten, d. h. am N-Atom fünf verschiedene Substituenten enthalten. — Die Schwierigkeit, derartige Verbb. zu aktivieren, liegt darin, daß durch die Neigung relativ kleiner Radikale zum Platzwechsel die für Spaltungsvers. notwendige stabile, schraubenförmige Anordnung der N-Substituenten nicht leicht zu erreichen ist; am besten bedient man sich für derartige Zwecke nach POPE starker optisch-aktiver SS. (*d*-Kampfer- und *d*-Bromkampfersulfosäure) und vermeidet W. und hydroxylhaltige Solvenzien. Zu berücksichtigen ist auch, daß optisch-aktive Ammoniumsalze in gewissen Solvenzien (vor allem Chlf.) und unter dem Einfluß des Lichtes mehr oder weniger rasch ihr Drehungsvermögen einbüßen. — Um zu prüfen, wie weit dies auch für optisch-aktive Ammoniumbasen gilt, hat Vf. das aktive *α*-Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyd aus dem zugehörigen aktiven Jodid (Vf., Z. f. physik. Ch. 45. 241; C. 1903. II. 979) mittels Ag<sub>2</sub>O in wss.-alkoh. Fl. dargestellt. Das  $[\alpha]_D^{18}$  der stark alkal. reagierenden Lsg. war  $+75,53^\circ$  und das  $[M]_D = +192,6^\circ$ . Diese Werte änderten sich nicht wesentlich, als die Lsg. 5 Tage im Dunkeln, bzw. 1 Tag im Licht aufbewahrt oder 6 Stdn. auf  $60-70^\circ$  erwärmt wurde; bei 2-stünd. Kochen trat dagegen Zers. ein, und das  $[\alpha]_D^{21}$  sank auf  $+43,43^\circ$ . — Die aktive Base racemisiert sich demnach viel schwerer als ihre Salze und nähert sich in dieser Eigenschaft den asymmetrischen C-Verbb. — Derartige Basen dürften sich deshalb an Stelle von Alkaloiden zur Spaltung racemischer SS. gebrauchen lassen. — Bemerkte sei noch, daß die spez. Drehung der obigen Basen in wss.-alkoh. Lsg. größer ist als die des Jodids ( $55,2^\circ$ ) und Bromids ( $64,1^\circ$ ) in Chlf.; die Molekularrotation ist dagegen beim Hydroxyd und Jodid ( $192^\circ$ ) annähernd die gleiche.

II. Zu Verss. über die *Aktivierung zweisäuriger Ammoniumbasen*, und zwar solcher mit zwei gleichen asymmetrischen N-Atomen (derartige Verbb. sind stereochemisch mit den Dialkylbernstein-, bzw. Weinsäuren vergleichbar), benutzte Vf. das Äthylendikairoliniumhydroxyd,  $\text{C}_2\text{H}_4[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}]_2$ , dessen Jodid (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3800; C. 1904. I. 20) relativ leicht zugänglich ist. Dieses Salz liefert in konz. wss. Lsg. mit *d*-Kampfersulfosaurem Ag das Äthylendikairoliniumdi-*d*-Kampfersulfonat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{SO}_3)_2$ . Nadeln aus A. + Ä.; F.  $228^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +14,84^\circ$ . Durch successive Fällung der alkoh. Lsg. mit Ä. wurde das Salz in fünf Fraktionen zerlegt, deren  $[M]_D$  jedoch zeigte, daß unter diesen Bedingungen keine Spaltung

der zu Grunde liegenden Base eingetreten war; dementsprechend erwies sich das aus der eingeengten Lsg. von Fraktion I mit KBr gefällte *Äthylendikairoliniumdi-bromid*,  $C_{22}H_{30}N_2Br_2$  (Zers.-Punkt  $235^\circ$ ) als inaktiv. — *Äthylendikairoliniumdi-d-bromkampfersulfonat*,  $C_{22}H_{30}N_2(C_{10}H_{14}OBr \cdot SO_3)_2$ , zers. sich bei  $237^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +56,08$ ;  $[M]_D = +528,3^\circ$ . Da nach WALDEN das  $[M]_D$  des *d*-Bromkampfersäureions =  $270^\circ$  ist, so blieb für das aktive Kation ein  $[M]_D$  von  $(2 \times 270) - 528,3 = +7,7$  übrig. Das aus dem Salz mit KBr gewonnene *Äthylendikairoliniumbromid* war aktiv ( $[\alpha]_D = +31,12^\circ$ ;  $[M]_D = +150^\circ$ ); diese Werthe sind viel größer als sie sich aus dem  $[M]_D$  des *d*-Bromkampfersulfonats berechnen; die Ursache dieser Erscheinung ist noch nicht aufgeklärt.

III. Wie SCHOLTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3627; **38**. 595; C. 1904. II. 1509; 1905. I. 750. 1028) u. JONES (Proceedings Chem. Soc. **21**. 10; C. 1905. I. 675) nachgewiesen haben, können bei der B. eines asymm. N-Atoms in einem Körper, der bereits ein asymm. C-Atom enthält, zwei Isomere auftreten. Während aber die Genannten von aktiven Verbb. des asymm. Kohlenstoffs ausgingen, suchte Vf. die Frage zu entscheiden, ob auch aus inaktiven Tertiärbasen mit asymm. C-Atom bei

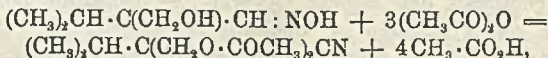


der Umwandlung in asymm. quartäre Ammoniumsalze Isomere erzeugt werden (vgl. SCHOLTZ, BODE, Arch. der Pharm. **242**. 568; C. 1905. I. 184, sowie SCHOLTZ, PAWLICKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1289; C. 1905. I. 1411). Er erhielt aus *N*-Methyltetrahydrochinaldin und  $C_2H_5J$  das *Allyljodid* der nebenstehenden Formel, in welchem die mit \* bezeichneten Atome asymmetrisch sind. In den Mutterlaugen der

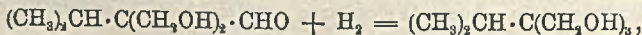
aus A. + Ä. in schönen Kristallen vom Zers.-Punkt  $154-155^\circ$  erhältlichen Substanz blieb ein leichter l. amorphes Salz; ob in diesem das gesuchte Isomere vorliegt, wurde noch nicht entschieden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1838—44. 20/5. [11/4.] Tübingen.)

STELZNER.

**Richard Lichtenstern**, *Über die Kondensation von synthetischem Isopropylacetaldehyd mit Formaldehyd*. Der durch trockene Dest. der Kalksalze von Isopropylelessigsäure und Ameisensäure oder aus Isobutylbromid, Mg und Formaldehyd unter darauffolgender Oxydation des entstandenen Amylalkohols nach RAINER (Monatshefte f. Chemie **25**. 1035; C. 1904. II. 1599) dargestellte Isopropylacetaldehyd kondensiert sich unter dem Einfluss von Pottasche mit 2 Mol. Formaldehyd zum *Aldol*  $C_7H_{14}O_3$ ,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHO + 2CH_2O = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_2OH)_2 \cdot CHO$ . Sirup zers. sich beim Destillieren, auch im Vakuum, unter Abscheidung von polymerem Formaldehyd. — *Oxim*,  $C_7H_{16}O_3N$ , Kristalle (aus h. W.), F.  $93^\circ$ , fast unl. in Ä., beim Sieden mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus das *Nitril*  $C_{11}H_{17}O_4N$ ,



gelbliche, unangenehm (schwach brenzlich) riechende Fl.,  $Kp_{15}$ .  $165-168^\circ$ . — Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in verd. alkoh. Lsg. liefert der *Aldol*  $C_7H_{14}O_3$  neben wenig Formaldehyd und Amylalkohol das Homologe des Glycerins mit 7 C-Atomen, den *Alkohol*  $C_7H_{16}O_3$ ,



rasch dick werdende Fl.,  $Kp_{15}$ .  $156-158^\circ$ . — *Triacetat*,  $C_{13}H_{22}O_8$ , mittels Na-Acetat und Essigsäureanhydrid dargestellt; farblose, schwach säuerlich riechende, bald dicker werdende Fl.,  $Kp_{15}$ .  $168-170^\circ$ . (Monatshefte f. Chemie **26**. 497—504. 10/5. [9/2.\*] Wien. Univ.-Lab. v. AD. LIEBEN.)

BLOCH.

**Otto Diels u. Georg Plaut**, *Über die Verwendbarkeit der Oximäther für Kon-*

*densationen*. Infolge ihrer Unbeständigkeit gegen Alkalien, sowie gegen starke SS. haben 1,2-Diketone wenig Verwendung für Kondensationen mit Estern, Aldehyden etc. gefunden. So konnte DIELS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 957; C. **1903**. I. 1019) den Oktantetron-(2,4,5,7)-disäure-(1,8)-diäthylester,  $C_8H_{14}O_2 \cdot C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 C_2H_5$ , nur in sehr geringer Menge aus Diacetyl,  $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ , u. Oxal-ester ( $-CO_2 \cdot C_2H_5$ )<sub>2</sub> in Ggw. von Na-Äthylat erhalten; der größte Teil des Diketons erlitt durch das Na-Äthylat Selbstkondensation. — Auch die Isonitrosoketone  $R \cdot CO \cdot C(N \cdot OH) \cdot R'$  erwiesen sich als nicht verwendbar. — Zu einem günstigeren Resultate gelangten Vff. jetzt durch Verwendung der *Methyläther der Isonitrosoketone*. Diese Verbb. wurden durch Behandeln einer wss.-alkal. Lsg. der Oxime mit  $CH_3J$  in der Wärme oder mit Dimethylsulfat zweckmäßiger als nach dem von CERESOLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 833) angegebenen Verf. erhalten. — 100 g *Äthylacetessigeste*r wurden in der von v. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3954; C. **92**. I. 283) angegebenen Weise verseift und mit  $NaNO_2$  + verd.  $H_2SO_4$  nitrosiert; das Reaktionsprod. wurde mit Ä. aufgenommen, die äth. Lsg. durch recht langsame Dest. auf ca. 50 ccm eingeengt und schliesslich der Ä. bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum vollständig verdampft. Durch Lösen des Rückstandes in sd. PAe. wurde das *α-Isonitroso-methylpropylketon*,  $CH_3 \cdot CO \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , in Kristallen vom F. 53—55° erhalten. — Der *Methyläther*,  $CH_3 \cdot CO \cdot C(N \cdot OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , wurde durch 15-stdg. Schütteln des in n. KOH gel. Ketons mit  $CH_3J$  bei 100° dargestellt, durch Vakuumdest. gereinigt u. als leicht bewegliche, stark lichtbrechende Fl. von acetalähnlichem Geruch gewonnen.  $Kp_{25}$ . 47—48°,  $Kp_{52}$ . 53—54°. — Durch Hinzufügen der äth. Lsg. des Methyläthers zu einem Gemisch von Oxal-ester und alkoholfreiem Na-Alkoholat in Ä. und Umkristallisieren aus sd.  $CH_3 \cdot OH$  wurde das Na-Salz des *Äthylesters der Heptantrion-(3,4,6)-säure-(7)-oximäthers-(3)*,  $C_7H_{12}O_2 \cdot C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(N \cdot OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , kristallinisch erhalten; aus seiner wss. Lsg. schied verd.  $H_2SO_4$  die freie S. ab. Glänzende, bei 70—41° schm. Nadeln aus PAe.; ll., aufer in PAe u. k. W., l. in verd. Alkalien. — Bei 5 Min. langem Kochen der alkoh. Lsg. des Äthylesters mit Na-Alkoholat entstand das intensiv orangegelbe, kristallinische Na-Salz und aus diesem in eiskalter wss. Lsg. durch n. HCl der *Heptantrion-(3,4,6)-säure-(7)-oximmethyläther-(3)*,  $HO_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(N \cdot OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , als ein bei 80° schm. kristallin. Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1917—21. 20/5. [8/5.] I. Chem. Inst. der Univ. Berlin.) STELZNER.

André Kling, *Einwirkung der Alkalien auf wässrige Acetollösungen*. Wss. Acetollsgg. reagieren den verschiedenen Indikatoren gegenüber deutlich sauer. Versucht man, eine derartige Lsg. durch ein Alkali zu neutralisieren, so macht man die Beobachtung, daß die anfangs neutrale Lsg. nach einiger Zeit wieder sauer wird, u. daß die endgültige Neutralität der Fl. selbst in der Siedehitze erst nach einer gewissen Zeit zu erzielen ist. Das Endresultat einer solchen Titration wird indessen weder von der Natur des Alkalis, noch von der Verdünnung oder der Temperatur, wohl aber von der Natur des Indikators beeinflusst. Das *Acetol* zeigt also in wss. Lsg. die Eigenschaften einer Pseudosäure, eine Schlussfolgerung, welche durch eine Unters. der elektrischen Leitfähigkeit einer alkal. Acetollsg. bestätigt wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1256—59. [8/5.\*]) DÜSTERBEHN.

H. Moissan, *Über eine neue Synthese der Oxalsäure*. Absolut trockene  $CO_2$  reagiert früheren Unterss. des Vfs. zufolge (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 723; C. **1903**. I. 960) zwischen  $-85$  u.  $+54^\circ$  nicht mit Kaliumhydrür; von  $+54^\circ$  ab tritt Rk. unter B. von Kaliumformiat ein. Erhitzt man jedoch das Kaliumhydrür zuvor auf  $80^\circ$  u. leitet dann trockene  $CO_2$  ein, so bildet sich unter starker Wärme-entw. ein Gemisch von Kaliumformiat und Kaliumoxalat. Natriumhydrür liefert

die gleichen Resultate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1209—11. [8/5.].)

DÜSTERBEHN.

**Félix Marguery**, *Über einige asymmetrische Verbindungen der Malonreihe*.  
I. K-Salze einiger Malonestersäuren: Zur Darst. dieser Salze versetzt man die absol.-alkoh. Lsg. von 1 Mol. des neutralen Malonesters mit der absol.-alkoh. Lsg. einer äquimolekularen Menge KOH, filtriert, nachdem die alkal. Rk. der Fl. verschwunden ist, h. von einer geringen Menge des neutralen K-Salzes ab, entfernt den A. durch Dest., läßt den Rückstand im Vakuum kristallisieren, saugt ab und wäscht die Kristalle mit Ä. Die so gewonnenen Salze sind in der Regel sehr hygroskopisch, sl. in W. und A., unl. in Ä.; unter dem Einfluß der Hitze zers. sie sich mehr oder weniger leicht, doch läßt sich diese Zers. nicht durch eine einfache Gleichung zum Ausdruck bringen. Dargestellt wurden folgenden Salze:  $C_6H_5O_4K = CH_3 \cdot CH(COOK) \cdot COOC_2H_5$ ,  $C_2H_5 \cdot CH(COOK) \cdot COOC_2H_5$ ,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOK) \cdot COOC_2H_5$ .

II. Malonestersäuren: Man löst das K-Salz der Estersäure in möglichst wenig W., versetzt die Lsg. unter Kühlung mit überschüssiger HCl, äthert die Fl., ohne den Nd. von KCl zu entfernen, aus, trocknet die äth. Lsg. und destilliert den Ä. ab. *Saurer Malonsäureäthylester*,  $COOH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , farblose, etwas dickliche Fl. von stark saurem Geschmack,  $Kp_{21}$ . 147°,  $D^{19}$ . 1,1759,  $n_D^{19} = 1,4275$ , l. in W. und Ä., zers. sich bei 150° in  $CO_2$ , Essigester, Essigsäure und Malonsäureäthylester. — *Saurer Methylmalonsäureäthylester*,  $CH_3 \cdot CH(COOH) \cdot COOC_2H_5$ ,  $Kp_{18}$ . 144°,  $D^{21}$ . 1,1129,  $n_D^{21} = 1,42455$ , in W. schwerer l. als der vorbergehende Ester. — *Saurer Äthylmalonsäureäthylester*,  $C_2H_5 \cdot CH(COOH) \cdot COOC_2H_5$ , farblose, sirupöse, stark saure Fl., sd. im Vakuum nicht unzers.,  $D^{21}$ . 1,0878,  $n_D^{21} = 1,42945$ , wl. in W., ll. in Ä. u. Bzl. — *Saurer Benzylmalonsäureäthylester*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot COOC_2H_5$ , schwach gelbliche, sirupöse Fl., sd. im Vakuum nicht unzers.,  $D^{19}$ . 1,1477,  $n_D^{19} = 1,51066$ , ll. in W., zers. sich bei 180° in  $CO_2$  und Hydrozimtsäureäthylester.

III. Malonesterchloride: Man versetzt den sauren Malonester unter Köhlen tropfenweise mit einem geringen Überschuss von Thionylchlorid, erhitzt später auf 40° und rektifiziert im Vakuum; Ausbeute schwankend, nie über 30%. *Malonesterchlorid*,  $COCl \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , farblose, bewegliche Fl. von stechend unangenehmem Geruch,  $Kp_{13}$ . 68—70°,  $Kp$ . 170—180° unter Zers., verwandelt sich an der Luft allmählich in ein Gemisch aus Malonsäure und Malonester. — *Methylmalonesterchlorid*,  $CH_3 \cdot CH(COCl) \cdot COOC_2H_5$ , farblose, bewegliche Fl. von stechend unangenehmem Geruch,  $Kp_{15}$ . 100°, erleidet an feuchter Luft die gleiche Umwandlung wie das vorbergehende Chlorid. — *Äthylmalonesterchlorid*,  $C_2H_5 \cdot CH(COCl) \cdot COOC_2H_5$ , farblose, bewegliche, an der Luft schwach rauchende Fl. von unangenehmem Geruch,  $Kp_{25}$ . 90—94°. — Das Benzylmalonesterchlorid bildete sich unter den angegebenen Versuchsbedingungen nur in sehr geringer Menge.

IV. Malonesteramide: Dargestellt durch Einleiten von trockenem  $NH_3$ -Gas in die Bzl.-Lsg. des Esterchlorids. *Methylmalonesteramid*,  $CH_3 \cdot CH(CONH_2) \cdot COOC_2H_5$ , Nadeln aus  $CS_2$ , F. 68—69°, ll. in Ä., Bzl. und sd.  $CS_2$ , wl. in k.  $CS_2$ . — *Äthylmalonesteramid*,  $C_2H_5 \cdot CH(CONH_2) \cdot COOC_2H_5$ , Nadeln, F. 90° (MAQUENNEScher Block). — *Benzylmalonesteramid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CONH_2) \cdot COOC_2H_5$ , Nadeln, F. 92—93°, ll. in sd.  $CS_2$ , wl. in k.  $CS_2$ . (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 541—48. 5/5. Lab. von Prof. BÉHAL.)

DÜSTERBEHN.

**Félix Marguery**, *Synthese von aromatischen  $\beta$ -Ketonsäureestern*. Durch Einw. der im vorst. Ref. genannten Malonesterchloride auf aromatische KW-stoffe in Ggw. von  $AlCl_3$  stellte Vf. folgende  $\beta$ -Ketonsäureester dar. — *Benzoylessigester*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , aus Malonesterchlorid u. Bzl. in Ggw. von  $AlCl_3$ . — *p-Toluylessigester*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , aus Malonesterchlorid und Toluol in Ggw.

von  $\text{AlCl}_3$ , farblose, etwas ölige Fl. von ziemlich angenehmem Geruch,  $K_{p_{30}}$  170°, unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., PAe. und  $\text{CS}_2$ , färbt sich in alkoh. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  intensiv violettrot. Cupriverb., dunkelgrüne Kristalle mit braunroten Reflexen, ll. in sd., wl. in k. Chlf. Durch Einw. von Hydrazinhydrat entsteht 3-Tolylpyrazolon, Kristalle, F. 123° (MAQUENNEScher Block), wl. in A. — *p-Tolylelessigsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , durch Verseifen des Esters in der Kälte mit 3% ig. wss. Kalilauge, Blättchen, F. 96° unter Zers., l. in Bzl., swl. in PAe., unl. in W., ll. in Ä., geht durch  $\text{CO}_2$ -Verlust in ein Keton vom Kp. 220° über, welches bei der Oxydation mittels  $\text{KMnO}_4$  Terephtalsäure liefert. — *1,4-Dimethobenzoylessigester*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , aus Malonesterchlorid und p-Xylol in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$ , schwach rosa gefärbtes Öl,  $K_{p_{14}}$  176—180°,  $D^{19}$  1,081,  $n_D^{19} = 1,51718$ , färbt sich in alkoh. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  intensiv rot, bildet eine kristallinische Cupriverb. — *1,4-Dimethobenzoylpropionsäureäthylester*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , aus Methylmalonesterchlorid u. p-Xylol in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$ ,  $K_{p_{18}}$  190—195°,  $D^{19}$  1,038,  $n_D^{19} = 1,50623$ , färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  intensiv blauviolett. Liefert bei der Verseifung mit k. wss. 3% ig. Kalilauge unter  $\text{CO}_2$ -Verlust Äthyl-p-xylylketon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ , Kp. 238—240°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 548—51. 5/5. Lab. von Prof. BÉHAL.)  
DÜSTERBEHN.

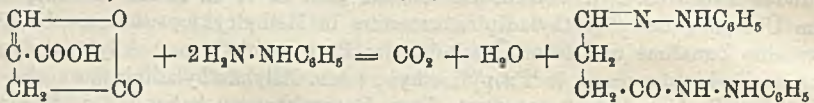
**A. Haller u. M. Desfontaines**, *Erhöhung des Drehungsvermögens aliphatischer Moleküle beim Übergang in cyclische Verbindungen*. Wie die Vff. vor einiger Zeit gefunden haben (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1613; C. 1903. II. 440), findet beim Übergang des  $\beta$ -Methyladipinsäureesters in Methylcyclopentanoncarbonsäureester eine Zunahme und beim Übergang der Propylmethyl- und Allylmethylcyclopentanoncarbonsäureester in Propylmethyl-, bzw. Allylmethyladipinsäure eine Abnahme des Drehungsvermögens statt. Diese Beobachtungen haben Vff. in folgendem verallgemeinert. — Die  $\beta$ -Methyladipinsäureester wurden nach dem Verf. von DIECKMANN in die korrespondierenden Methylcyclopentanoncarbonsäureester, diese durch Na und Jodalkyl in  $\alpha$ -Alkyl- $\delta$ -methyl- $\beta$ -cyclopentanoncarbonsäureester und letztere durch Verseifen, zunächst mittels Na-Äthylat bei 170°, darauf mittels Kalilauge in  $\alpha$ -Alkyl- $\gamma$ -methyladipinsäuren verwandelt. Das Drehungsvermögen der fl. Verbb. wurde im 100 mm-Rohr, dasjenige der festen Verbb. in alkoh. Lsg. ( $1/50$  Mol. im Liter) bestimmt. Gefunden wurden folgende Konstanten.

$\beta$ -Methyladipinsäuremethylester,  $K_{p_{16}}$  126°,  $D^{15}$  1,008,  $[\alpha]_D = +3,49^\circ$ .  $\beta$ -Methyladipinsäureäthylester,  $K_{p_{16}}$  138°,  $D^{15}$  1,04,  $[\alpha]_D = +2,24^\circ$ .  $\beta$ -Methyladipinsäurepropylester,  $K_{p_{18}}$  166—167°,  $D^{20}$  0,964,  $[\alpha]_D = +2,10^\circ$ .  $\beta$ -Methyladipinsäureisobutylester,  $K_{p_{20}}$  178—180°,  $D^{15}$  0,947,  $[\alpha]_D = +2,09^\circ$ . —  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -cyclopentanoncarbonsäuremethylester,  $K_{p_{16}}$  110°,  $D^{15}$  1,07,  $[\alpha]_D = +91,07^\circ$ .  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -cyclopentanoncarbonsäureäthylester,  $K_{p_{18}}$  118°,  $D^{15}$  1,05,  $[\alpha]_D = +78,24^\circ$ .  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -cyclopentanoncarbonsäurepropylester,  $K_{p_{15}}$  123—124°,  $D^{15}$  1,029,  $[\alpha]_D = +64,45^\circ$ .  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -cyclopentanoncarbonsäureisobutylester,  $K_{p_{22}}$  145°,  $D^{15}$  0,956,  $[\alpha]_D = +66,09^\circ$ . —  $\alpha, \delta$ -Dimethylcyclopentanoncarbonsäuremethylester,  $K_{p_{15}}$  105—106°,  $D^{15}$  1,053,  $[\alpha]_D = +78,58^\circ$ .  $\alpha$ -Äthyl- $\delta$ -methylcyclopentanoncarbonsäuremethylester,  $K_{p_{15}}$  108—111°,  $D^{15}$  1,041,  $[\alpha]_D = +59,14^\circ$ .  $\alpha$ -Propyl- $\delta$ -methylcyclopentanoncarbonsäuremethylester,  $K_{p_{22}}$  138—140°,  $D^{15}$  1,02,  $[\alpha]_D = +53,03^\circ$ .  $\alpha$ -Allyl- $\delta$ -methylcyclopentanoncarbonsäuremethylester,  $K_{p_{18}}$  126—128°,  $D^{15}$  1,029,  $[\alpha]_D = +58,18^\circ$ .  $\alpha, \delta$ -Dimethylcyclopentanoncarbonsäureäthylester,  $K_{p_{15}}$  112—113°,  $D^{15}$  1,01,  $[\alpha]_D = +70,00^\circ$ .  $\alpha$ -Äthyl- $\delta$ -methylcyclopentanoncarbonsäureäthylester,  $K_{p_{15}}$  124°,  $D^{15}$  1,01,  $[\alpha]_D = +51,07^\circ$ .  $\alpha$ -Propyl- $\delta$ -methylcyclopentanoncarbonsäureäthylester,  $K_{p_{15}}$  136—137°,  $D^{15}$  1,00,  $[\alpha]_D = +51,08^\circ$ .  $\alpha$ -Allyl- $\delta$ -methylcyclopentanoncarbonsäureäthylester,  $K_{p_{18}}$  139—141°,  $D^{15}$  1,01,  $[\alpha]_D = +62,16^\circ$ .  $\alpha$ -Isobutyl- $\delta$ -methylcyclopentanoncarbonsäureäthylester,  $K_{p_{20}}$  188—190°,  $D^{15}$  0,994,  $[\alpha]_D = +30,33^\circ$ .  $\alpha, \delta$ -Dimethylcyclopentanoncarbonsäurepropylester,  $K_{p_{14}}$  125—128°,  $D^{15}$  0,991,  $[\alpha]_D = +50,28^\circ$ . —  $\alpha, \gamma$ -Di-

*methyladipinsäure*, F. 80°,  $[\alpha]_D = +4,44^\circ$  (0,2111 g gel. in 10 ccm A.). *Äthyl-γ-methyladipinsäure*, F. 97—98°,  $[\alpha]_D = +13,31^\circ$  (0,1355 g gelöst in 10 ccm A.). *α-Propyl-γ-methyladipinsäure*, F. 110°,  $[\alpha]_D = +16,58^\circ$  (0,1963 g gel. in 10 ccm A.). *α-Allyl-γ-methyladipinsäure*, F. 104°,  $[\alpha]_D = +27,53^\circ$  (0,1972 g gel. in 10 ccm A.).

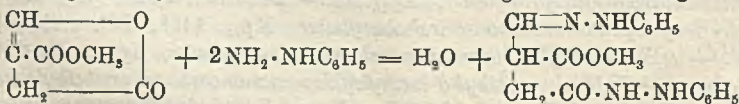
Das Drehungsvermögen der  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -cyclopentanoncarbonsäureester ist also etwa 30mal größer als dasjenige der korrespondierenden Methyladipinsäureester. Mit steigendem Mol.-Gew. der Ester findet gleichzeitig eine Abnahme des Drehungsvermögens statt. Ebenso vermindert der Eintritt neuer Radikale in die  $\alpha$ -Stellung des cyclischen Moleküls das Drehungsvermögen der Methylcyclopentanoncarbonsäureester. Das Drehungsvermögen der  $\alpha$ -Alkyl- $\gamma$ -methyladipinsäuren, welche durch Ringöffnung der  $\alpha$ -Alkyl- $\delta$ -methyl- $\beta$ -cyclopentanoncarbonsäureester entstehen, nimmt gleichfalls durch diese Umwandlung beträchtlich ab. Die Allylderivate besitzen stets ein höheres Drehungsvermögen, als die korrespondierenden Propylverb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1205—8. [8/5.\*]) DÜSTERBEHN.

Hans Reitter u. Friedrich Bender, *Über Phenylhydrazinderivate der Akonsäure*. Vor längerer Zeit hat REITTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 3440; C. 95. I. 322) zwei Phenylhydrazinderivate der *Akonsäure* beschrieben. Die vorliegende Unters. hat ergeben, daß die damalige Interpretation der Rk. zwischen freier *Akonsäure* und Phenylhydrazin falsch war. Es entsteht in folgender Weise das *Phenylhydrazid* des  $\beta$ -Aldehydopropionsäurephenylhydrazons:

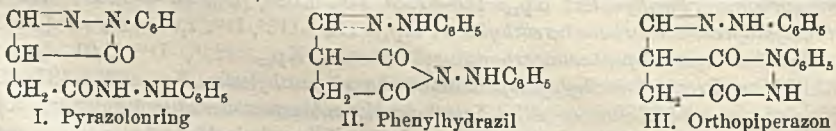


Der F., der früher zu niedrig angegeben ist, liegt bei 182°, wie ihn v. UNGERN-STERNBERG angibt.

Kocht man 4 g *Akonsäuremethylester* mit 20 ccm Methylalkohol u. 7 g Phenylhydrazin 2½ Stunden, so entsteht die früher beschriebene Verb. vom F. 167°, die seinerzeit als *Phenylhydrazidphenylhydrazon der γ-Oxyitakon-β-methylestersäure* (*Formylbernsteinmethylestersäure*) aufgefaßt wurde. Sie hat die Zus. C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Daneben entsteht eine Verb. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, die sich in der Mutterlauge vorfindet. Aggregate feiner Nadelchen oder dünne Prismen aus A., F. 186—190°, swl. in Bzl. wl. in Ä., ll. in A. Kocht man längere Zeit, so entsteht fast nur letztere, bei Anwendung der doppelten Menge Methylalkohol und kurzem Kochen fast nur erstere Verb. Auch wenn man die erste Substanz längere Zeit mit Methylalkohol kocht, wandelt sie sich in die letztgenannte Verb. um. Die Vff. fassen die Verb. C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> als *Phenylhydrazid des Phenylhydrazons der Formylbernstein-β-methylestersäure* auf, ihre B. erfolgt analog der Rk. der freien S. nach folgender Gleichung:



Ist diese Auffassung richtig, so kommen für die Verb. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> folgende drei Formeln in Betracht, von denen die Vff. Formel I. für die wahrscheinlichste

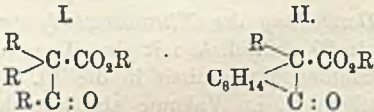


halten. (LIEBIGS Ann. 339. 373—79. Cöln. Lab. d. städt. Handelshochschule. 1/5. [1/3.] ) POSNER.



N. und Al. Saytzeff, *Das Verhalten einiger Salze der aus Ölsäure durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat dargestellten Dioxystearinsäuren beim Erhitzen auf hohe Temperaturen.* Beim Erhitzen der Dioxystearinsäure,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHOHCHOH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ , in Form ihrer Salze auf hohe Temperatur entsteht eine Ketostearinsäure, wohl identisch mit der von BARUCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 172) der Formel  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ . Die beste Ausbeute (34,3% der Theorie) lieferte das Zinksalz der Dioxystearinsäure bei 7-stdg. Erhitzen im Luftbade auf 185°, die geringste das Na-Salz bei 190—210°, eine etwas bessere (ca. 24% der Theorie) das Ca-Salz. Letzteres wurde bei 120° getrocknet, bei 165—170° 12 Stunden lang erhitzt und dann, fein gepulvert, nach Zusatz von W. und Ä. unter Schütteln mit HCl zerlegt. Zur Identifizierung der Ketostearinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , F. 75—76°, E. 74 bis 73°, dienten noch ihr Na-Salz,  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$ , aus A. glänzende Blättchen, Ba-Salz,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2\text{Ba}$  u. Ag-Salz,  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Ag}$ , sowie das durch mehrstündiges Kochen von 4,5 g der S. mit 1,1 g Hydroxylaminchlorhydrat u. 2 g NaOH erhaltliche Ketoxim,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 : \text{NOH}$ . — Auch beim 1-stdg. Erhitzen von 10 g Dioxystearinsäure mit 1 g  $\text{ZnCl}_2$  auf 140° wurden 2 g obiger Ketostearinsäure erhalten. (J. f. pr. Chem. [2] 71. 422—27. 3/5. Lab. von A. SAYTZEFF-Kasan.) ROTH-Breslau.

J. W. Brühl und H. Schröder, *Über die desmotrope Form der Körper vom Typus des Acetessigesters in homogenem Zustande und gelöst in neutralen Medien.* Wie die Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2512. 3943; 38. 220; C. 1904. II. 332. 1569; 1905. I. 513) auf spektrochemischem Wege nachweisen konnten, sind die Na-Verbb. des Acetessigesters und der Kampfocarbonsäureester enolförmige Sauerstoffsalze; sie zeigen jetzt, dafs im Gegensatz hierzu Acetessigester, Kampfocarbonsäureester und deren C-Alkylderivate in homogenem Zustande reine Ketoformen repräsentieren, denn das Inkrement für die Mol-Refraktion u. -Dispersion ist pro Zusammensetzungsdifferenz  $\text{CH}_2$  zwischen Äthylkampfocarbonsäure- und Kampfocarbonsäureäthylester (sehr annähernd) das gleiche wie zwischen den homologen Estern der Kampfocarbonsäure selbst; das Nämliche gilt für den Acetessigester und dessen Homologe. Als Vergleichsobjekt dienten hierbei die  $\alpha$ -Dialkylacetessigester (I.) und Monoalkylkampfocarbonsäureester (II.), die ihrer Konstitution nach nur Ketoverbb. sein können und dementsprechend neutrale, in Alkalien unl. Körper sind, die keine  $\text{FeCl}_3$ -Rk. zeigen. — In der folgenden Tabelle sind die spektrochemischen Molfunktionen des in W., A.



Acetessigester	Gelöster Ester in %	$\frac{(n^2 - 1)P}{n^2 + 2}d = M$		
		$M_\alpha$	$M_D$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gelöst in Wasser . . . . .	6,960	31,61	31,76	0,77
	8,895	31,66	31,82	0,79
Gelöst in Methylalkohol . . . . .	30,20	31,87	32,05	0,89
	56,68	31,83	31,98	0,86
Gelöst in Chloroform . . . . .	22,50	31,93	32,11	0,90
	44,61	31,89	32,95	0,88
Homogen . . . . .	100	31,80	31,96	0,87
Gelöst in 12,63%ig. Natriumäthylat. .	19,29	35,38	35,77	2,45

und Chlf. gel. Acetessigesters mit denen des homogenen u. des in Na-Äthylat gel. Esters zusammengestellt; man erkennt, dafs trotz sehr erheblicher Unterschiede im

chemischen und physikalischen Charakter des Solvens, wie auch in der Konzentration der Lsg. freier Acetessigester dieselben Werte gibt wie in neutralen Mitteln gel., während die optischen Konstanten der Na-Äthylatlg. ganz andere sind. Der homogene, wie der in neutralen Medien gel. Acetessigester besteht deshalb aus der Ketoform und geht erst bei Ggw. von Na-Äthylat in die Enolform über. — Ganz analog verhielt sich der *Kampfo-carbonsäuremethylester*.

Die Frage, ob es ein chemisches Reagens gibt, welches als zuverlässiges Diagnostikum auf die eine oder andere desmotrope Form eines tautomerisierbaren Körpers dienen könnte, verneinen die Vff., indem sie darlegen, dafs, ähnlich wie das Na-Äthylat, auch andere Hydroxylreagenzien — vor allem das *Eisenchlorid* — sich die zu der betreffenden Umsetzung, Salzbildung etc. geeignete Enolform aus der Ketoverb. herzustellen vermögen, ganz analog, wie Keton- und Aldehydreagenzien aus umwandlungsfähigen Enolen die tautomere Keto- oder Aldoform zu bilden vermögen. — Zu beachten ist jedoch hierbei, dafs je nach der Labilität des betreffenden Objekts und der Medialenergie des angewandten Lösungsmittels die Tautomerisation sich mehr oder weniger rasch vollziehen kann. Wird das  $\text{FeCl}_3$  z. B. durch gut dissociierende Solvenzien (W., A.) besonders reaktiv gemacht, so wird es unter diesen Umständen auch relativ stabile Ketoverbb. in die zur Eisensalzbildung erforderliche Enolform überführen können, während andererseits in nicht dissociierenden Solvenzien (Bzl.) seine Kraft bei der gleichen Verb. nicht genügend sein und die Umlagerung erst eintreten kann, wenn ein stärkeres Mittel, z. B. metallisches Natrium, hinzugefügt wird. — Da das  $\text{FeCl}_3$  ferner in manchen Fällen auch mit notorischen Enolen keine Salze bildet, so ist sein diagnostischer Wert gering, wenn es auch immer ein schätzbares, allerdings nicht untrügliches Hilfsmittel zur Konstatierung von Umwandlungsvorgängen und zur Auffindung tautomerisierbarer Körper bleiben wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1868—73. 20/5. [1/5.]; Proceedings Chem. Soc. **21**. 164. 30/5. Heidelberg.) STELZNER.

L. Bouveault und A. Wahl, *Über die Darstellung des Nitrosoacetessigesters*. Man versetzt eine Lsg. von 65 g Acetessigester in 50 g absol. A. mit einer Lsg. von 11,5 g Na in 100 g absol. A., leitet unter Eiskühlung Methylnitrit in die Fl. ein, destilliert nach beendigter Rk. den überschüssigen A. im Vakuum ab, löst den Rückstand in 50 g W. u. zers. das auskristallisierende, gelbe Na-Salz,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{NNa} + 2\text{H}_2\text{O}$ , durch verd. S. Kristallisiert in wasserfreiem Zustande aus Ä. + PAe. in farblosen Prismen, F.  $56^\circ$ ,  $\text{Kp}_{15}$ .  $155^\circ$ . Das Verf. von WOLFF (LIEBIGS Ann. **325**. 134) gibt gleichfalls gute Resultate, wenn man die Rk. — Einw. einer konz.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. auf die Eg.-Lsg. des Acetessigesters — zwischen  $-10$  und  $0^\circ$  vor sich gehen läßt. Der von JOWITSCHITSCH beschriebene, von ihm als ein Stereoisomeres betrachtete, nicht kristallisierbare Isonitrosoester wurde nicht aufgefunden. — Der Isonitrosoacetessigester besitzt die Eigentümlichkeit, sich in Berührung mit metallischem Fe, nicht aber mit Ferro- oder Ferrisalzen, intensiv indigoblau zu färben; nach einigen Tagen verschwindet diese Färbung unter B. brauner Harze. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 559—61. 5/5.) DÜSTERBEHN.

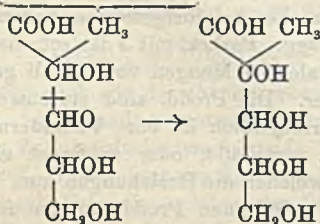
L. Bouveault und A. Wahl, *Über die Nichtexistenz von zwei stereoisomeren Dioximinobuttersäureäthylestern*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1905. I. 862.) Nachzutragen ist folgendes. *Dioximinobuttersäure*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , durch Verseifen des Äthylesters mittels wss. Kalilauge auf dem Wasserbade, durchscheinende Blättchen aus Ä. + PAe., F. unscharf gegen  $170^\circ$ , verwitern im Vakuum. Ag-Salz,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}$ , Kristalle. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 551—59. 5/5. Org. Lab. d. Sorbonne.) DÜSTERBEHN.

A. Windaus, *Über Saccharinbildung aus Hexosen*. Zieht man das Ergebnis neuerer Unterss. in Betracht, dafs Hexosen bei Zers. durch Alkalien aufser Spaltstücken mit 3 C-Atomen (Milchsäure) auch solche mit 1, 2 oder 4 C-Atomen bilden können, und überträgt man die Beobachtung WOHLs, dafs Glycerinaldehyd durch intermediäre Wasserabspaltung und Wasseranlagerung in Methylglyoxal und weiter in inaktive Milchsäure verwandelt wird, auf alle  $\alpha, \beta$ -Dioxyaldehyde (CHO·CHOH·CHOH—  $\rightarrow$  CO<sub>2</sub>H·CHOH·CH<sub>3</sub>—), so gelingt es, zu einer einfachen und einheitlichen Auffassung über den Bildungsmechanismus sämtlicher Saccharine aus alkal. Zuckerlsgg. zu gelangen, wobei die Ansicht KILIANIS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1302) zu Grunde gelegt ist, dafs zunächst ein Zerfall des Zuckers und sodann eine Kondensation der Spaltstücke in andersartiger Weise stattfindet:

PÉLIGOTS Saccharin  
(KILIANI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 2953)

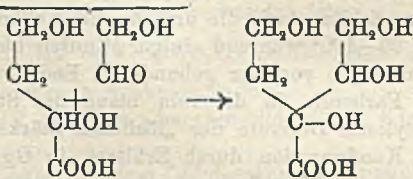
Parasaccharin  
(KILIANI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1653; 37. 1200. 3612)

Spaltung des Zuckers in



Isosaccharin

Spaltung des Zuckers in

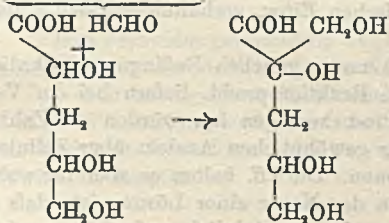


Metasaccharin

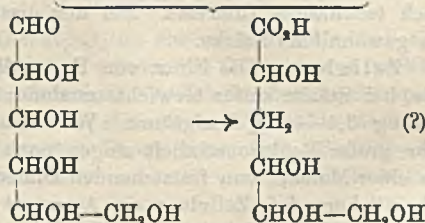
(KILIANI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 632. 2514)

(KILIANI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 642; 35. 3528)

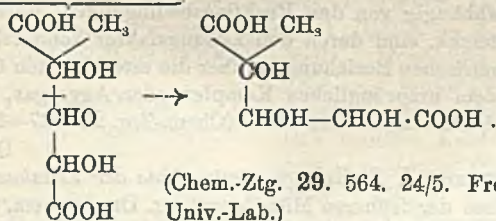
Spaltung des Zuckers in



Direkte Umlagerung des Zuckers



Zers. der Glucuronsäure



(Chem.-Ztg. 29. 564. 24/5. Freiburg i. B. Mediz. Abt. des Univ.-Lab.) BLOCH.

Rudolf Vondráček, *Einwirkung von Metallen auf die Lösungen von Saccharose*. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 29. 447—53. — C. 1905. I. 596.) W. A. ROTH-Berlin.

Eug. Roux, *Über die Verzuckerung der künstlichen Stärke durch Malz*. Vf.

hat die Verzuckerung der künstlichen Stärke im Vergleich mit derjenigen des natürlichen Stärkekorns unter verschiedenen Bedingungen studiert u. folgendes gefunden. Die künstliche Stärke wird wie die natürliche durch Malz verzuckert. Beide Stärkearten liefern die gleichen Verzuckerungsprodd., d. i. Maltose und Dextrin, u. zwar hängt das Mengenverhältnis dieser beiden Prodd. bei der künstlichen wie bei der natürlichen Stärke von der Temperatur ab, bei welcher das Malz zur Einw. kommt. Unter den gleichen Versuchsbedingungen liefert die künstliche Stärke ungefähr um  $\frac{1}{6}$  mehr Maltose als die natürliche Stärke, u. die aus der künstlichen Stärke entstehenden Dextrine sind in A. fast völlig l. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1259—61. [8/5.\*])

DÜSTERBEHN.

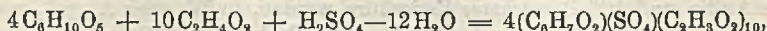
C. F. Cross, E. J. Bevan und J. Traquair, *Die niederen Acetyllderivate von Stärke und Zellulose*. Erhitzt man trockne Stärke mit Eg. auf 100—105°, so findet Rk. statt, und der Grad der Einw. ist der Erhitzungsdauer u. dem Verhältnis S. zu Kohlehydrat proportional (s. Tabelle im Original). Die mit 100 u. weniger Teilen Essigsäure (auf 100 Tle. Stärke) erhaltenen Prodd. sind unl. in W., verhalten sich beim Erhitzen wie die ursprüngliche Stärke, geben aber bei fortgesetztem Erhitzen auf 95—100° während einiger Minuten bleibende Lsgg. Farbrk. mit J ist rot; beim Hinzufügen von der gebundenen Essigsäure äquivalenten Mengen von Alkali geht die Farbrk. in die rein blaue der Stärke über. Die Prodd. sind stufenweise acetylierte Derivate der „löslichen Stärke“. Wahrscheinlich ist eine Veränderung der Konfiguration durch Erhitzen in Ggw. der S. veranlaßt, oder es findet eine Gleichgewichtsveränderung der Ionen statt, unter welcher die Beziehungen zum W. verändert werden. Die mit überschüssigem Eg. erhaltenen Prodd. zeigen fortschreitende Veränderungen in ihren physikalischen Eigenschaften, sie sind l. in W. und können erst mittels A. isoliert werden. — Die niedrigsten Prodd. der Acetylierung zeigen, wenn sie zu homogenen Lösungsmengen gel. sind, den physikalischen Charakter von Gelatine und von Zellulosederivaten, sie bilden beim Trocknen ein zusammenhängendes, durchsichtiges, elastisches Häutchen und gewinnen dadurch auch technisches Interesse. Bei der diastatischen Einw. verhalten sie sich anders als gewöhnliche Stärke.

Zellulose. Die Einw. von Eg. verläuft unter gleichen Bedingungen ähnlich wie bei Stärke unter Gewichtszunahme; die Reaktionsprodd. liefern bei der Verseifung 3,4—4,2% Essigsäure. Wenn das Prod. homogen ist, würden die Zahlen sehr große Reaktionseinheit zeigen nach der gewöhnlichen Ansicht über Zellulose als einer Molekel von feststehenden Dimensionen. Die Vf. halten es aber für wahrscheinlicher, daß Zellulose ein Aggregat von der Natur einer Lösung ist, daß es andere Reaktionseinheiten als Molekeln, wie sie gemeinlich aufgefaßt werden, einschließt, nämlich ionisierte Komplexe, deren Dimensionen bestimmt sind als ein dynamisches Gleichgewicht, abhängig von den Reaktionsbedingungen, unter denen man sie beobachtet. Die Esterrkk. sind durch den Lösungsfaktor kompliziert; die Rkk. verlaufen nach stöchiometrischen Beziehungen, aber die esterifizierten Gruppen bleiben in enger Verb. mit dem ursprünglichen Komplex oder Aggregat, welches stufenweise in seinen Eigenschaften modifiziert wird. (Chem.-Ztg. 29. 527—28. 17/5.)

BLOCH.

C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs, *Acetosulfate der Zellulose*. (Vorläufige Mitteil.) Die Ergebnisse der früheren Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2496; C. 1901. II. 882) wiesen darauf hin, daß  $\text{HNO}_3$  größere Verbindungstendenz mit den OH-Gruppen der Zellulose zeigt, als  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , und unter den gewöhnlichen Reduktionsbedingungen die letztere verdrängt. Beim Studium der Gleichgewichtszustände zwischen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und weniger negativen SS. als  $\text{HNO}_3$  liefs sich eine gut charakterisierte Gruppe von *Zelluloseacetosulfaten* nachweisen; sie stellen eine fort-

schreitende Reihe der in Rk. tretenden Komplexe dar, in welcher sich auch die physikalischen Eigenschaften entsprechend ändern. Das „normale Acetosulfat“  $4(C_6H_7O_2)(SO_4)(C_2H_5O_2)_{10}$ , wird dargestellt, indem man in 100 ccm eines Gemisches gleicher Gewichtsmengen Eg. und Essigsäureanhydrid, dem 4,5 Gewichtsprocente  $H_2SO_4$  zugefügt sind, 16 g lufttrockne Baumwolle einträgt, diese in Bewegung hält, bis Rk. eintritt, nach etwa einer Stunde, wenn die Lsg. homogen, durchscheinend und viskos geworden ist, in viel W. gießt, mit k. W. auswäscht u. vorsichtig bei  $90^\circ$  trocknet. Es ist gelatinös, unl. in W., aber sehr hydrationsfähig; die Hydrate sind ll. in h. A. (die Lsgg. gelatinieren beim Abkühlen), spaltet bei längerem Erhitzen auf hohe Temperaturen, besonders bei Ggw. von W. oder A.,  $H_2SO_4$  ab, die beim Trocknen ein Verkohlen der Substanz verursacht. — An diese Verb. schliessen sich nach der einen Seite in A. unl., in Aceton l. Verb. mit immer geringerem  $SO_4$ -Gehalt, nach der anderen Seite wasserl. Ester mit immer größer werdendem  $SO_4$ -Gehalt. — Bei Verseifung der fein gepulverten oder häutigen Ester mittels alkoh. KOH widerstehen die  $SO_4$ -Reste fast vollständig, der unl. Rückstand bildet ein häutiges, in W. l. Zellosulfat; aus den Verseifungs-, resp. Acetylzahlen geht hervor, daß die gebundene  $H_2SO_4$  als neutraler Ester vorhanden ist:



wofür auch die der theoretischen nahe kommende Ausbeute spricht.

Als besonders interessant heben die Vf. aus dem Charakterbilde dieser Klasse von Zellulosederivaten folgende Züge hervor:

1. Durch doppelte Bindung des  $SO_4$ -Restes mit dem Zellulosekomplex entstehen neutrale Ester, in welchen der  $SO_4$ -Rest bemerkenswert beständig gegen alkal. Verseifungsmittel, aber äußerst empfindlich gegen W. ist.

2. An hygroskopischer Feuchtigkeit enthält die lufttrockne Substanz 8,0%. Dies bedeutet eine wichtige Ausnahme von der allgemeinen Regel bei anderen Reihen von Zelluloseestern.

3. Die Löslichkeit von Zelluloseestern in verd. A. und von den Endgliedern der Reihe in W.

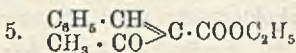
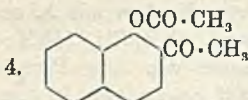
4. Das Verbindungsverhältnis  $4C_6H_{10}O_5 : H_2SO_4$  ist ein neuer Beweis, daß sich die Zellulose bei ihren Rkk. wie ein Komplex von mindestens 24 C-Atomen verhält.

Die oben beschriebene Rk. ist auch ein Beweis dafür, daß der Zellulosekomplex, selbst bei Vereinigung mit einer zweibasischen S., sich seinen Charakter als homogene Verb. unversehrt zu erhalten weiß. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1859—65. 20/5. [18/4.] London.)

BLOCH.

**J. Beckenkamp, Kristallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen.**

1. *Trichlor-R-pentendioxy-carbonsaures Ammonium*,  $C_6H_4(NH_4)Cl_3O_4 + 2H_2O$ . Aus Phenol rhombische Prismen, 0,7900 : 1 : 0,3012. — 2. *Dibromkollidindicarbonsäure-ätherdibromid*,  $C_8H_7Br_2(COOC_2H_5)_2N \cdot Br_2$ . Monokline Prismen nach c, 0,7123 : 1 :



0,8252,  $\beta = 69^\circ 53'$ . — 3. *Trimethylpyrrolidin-ammoniumplatinchlorid*,  $(C_7H_{16}N)_2PtCl_6$ . Aus verd. HCl reguläre Kristalle. — 4. *Oxynaphthylmethylketonacetylderivat* (Formel nebenstehend), F.  $107^\circ$ .

Nach c dünne, rhombische Tafeln, 0,98327 : 1 : 1,0537. Vollkommene Spaltbarkeit nach a. — 5. *Acetbenzoesäureäther* (Formel nebenstehend) ( $\alpha$ -Acetzimtsäureäther). Dünne, rhombische Tafeln nach {001}, 0,4457 : 1 : 0,9624. —

6. *Dioxyindol (Hydrindinsäure)*,  $C_8H_7NO_2$ . Monoklin, 1,0129 : 1 : 1,0000,  $\beta = 54^\circ 5'$ . (Z. f. Kristall. **40**. 597—600. 16/5.)

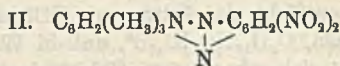
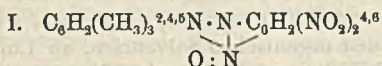
ETZOLD.

**S. Kirpitschnikoff**, *Die Oxydation der höheren Homologen des Anilins auf der Faser*. Der Vf. versuchte, *o*-, *m*-, *p*-Toluidin, Xylidin und Cumidin nach der Herstellungsweise des Anilinschwarz auf der Faser zu oxydieren. Die Druckfarbe wurde bereitet aus 1 Teil Aminsalz und 5 Teilen folgender Verdickung: 16 kg Weizenstärkemehl, 51,5 l W., 30,75 l Tragant 1:24, 150 g Ultramarin, 8 kg NaClO<sub>3</sub>, 15 kg Ferrocyankalium, 6 kg W. Der Gang der Operation war: Drucken, Trocknen, Passage durch den Matherplatt, Behandlung mit Kaliumdichromat, Seifen, Waschen. Hierbei ergaben sich folgende Färbungen: aus Anilin Schwarz, aus *o*-Toluidin Dunkelviolett, aus *m*-Toluidin Schwärzlichviolett, aus *p*-Toluidin Kastanienbraun, aus Xylidin Schwarz, aus Cumidin Braun mit schwacher Rosanuaue. Die besten Färbungen waren die aus Anilin und Xylidin; diese beiden zeigten auch die größte Säureechtheit; bei der Chlorkalkprobe erwies sich Anilinschwarz allen anderen Färbungen überlegen; auch in der Lichtechtheit nimmt es die erste Stelle ein. Beim Seifen leidet nur die *o*-Toluidinfärbung etwas. (Z. f. Farben- u. Textilchemie 4. 233—34. 15/5. St. Petersburg. Technol. Inst. d. Univ.) PRAGER.

**A. Gawalowski**, *Herstellung von Antifebrin*. (Vorläufige Mitteilung.) 3 Teile Anilin und 1 Teil stärkster Essigsäure werden, in W. oder A. gel., mehrere Stunden am Rückflusfkühler gekocht, bis eine Probe davon Holzstoffpapier gelb färbt. Man setzt dann dem erkalteten Gemisch unter ständigem Rühren so lange gebrannten (Stuckateur-) Gips zu, bis bröselige, harte Klümpchen entstehen, aus denen man das Acetanilid mit sd. W. oder verd. h. A. extrahiert und durch Eindampfen u. Umkristallisieren aus h. A. in wenig befriedigender Ausbeute gewinnt. Bei Verwendung phenyl(?)haltigen Anilins ist das Rohantifebrin etwas cumarinhaltig. (Pharm. Post 38. 313. 28/5.) HAHN.

**C. Willgerodt und Franz Herzog**, *Über Pikryl-, *o,p*-Dinitrophenyl- und 2-Nitro-5-chlorphenyl-2,4,5-trimethylphenylhydrazin und Derivate derselben*.  $\psi$ -Cumylhydrazin, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>2,4,5</sup>(NH)NH<sub>2</sub>, entsteht (vergl. HALLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 89) in guter Ausbeute, wenn man 67 g  $\psi$ -Cumidin mit 125 ccm konz. HCl verreibt, bei 0—5° mit einer gut gekühlten Lsg. von 35 g NaNO<sub>2</sub> in 175 ccm W. diazotiert, die Diazolsg. in eine gerade alkal. gemachte Lsg. von 130 g Natriumdisulfit in 350 ccm w. W. gießt u. den gelben Brei von diazo- $\psi$ -cumylsulfosaurem Natrium, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N:NOSO<sub>2</sub>Na, bis zur völligen Entfärbung mit 100 ccm Eg. u. Zinkstaub auf dem Dampfbade reduziert. Das in 1 l W. gel. ausgefallene  $\psi$ -cumylhydrazinsulfosaure Natriumsalz, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NHNHOSO<sub>2</sub>Na, wird vom ungel. Zn abfiltriert, mit 250 ccm konz. HCl gefällt und aus je 37,3 g des salzsauren Salzes in 400 ccm W. durch NaOH das  $\psi$ -Cumylhydrazin, aus sd. A. weiße Nadeln, F. 125°, gewonnen. — *Pikryl- $\psi$ -cumylhydrazin*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>2,4,5</sup>(NH)NHC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>2,4,6</sup>. B. Beim andauernden Schütteln von aus 18,6 g des salzsauren Salzes gewonnenen Rohbase in 350 ccm A. mit 12,4 g Pikrylchlorid in 150 ccm A. (Ausbeute 11 g). Verfilzte M. feiner gelber Nadeln, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, F. 157,5° unter Zers., ll. in Chlf., Bzl. und CS<sub>2</sub>, unl. in Lg., swl. in Ä., liefert bei längerem Kochen mit A. unter Rotfärbung ein harziges Prod. —  *$\psi$ -Cumylazotritrobenzol*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>2,4,5</sup>(N:N)<sup>1</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>2,4,6</sup>. B. Bei zweitägigem Stehen eines Gemisches von 3,6 g Pikryl- $\psi$ -cumylhydrazin mit 3,6 g Chromsäure in 80 ccm k. Eg. auf Zusatz von 80 ccm k. W. (Ausbeute 3 g Rohprod.). Aus Eg. unter Tierkohlezusatz lange, rotbraune Nadeln, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, F. 168°, sl. in sd. Eg., ll. in A., wl. in Ä., unl. in Lg. —  *$\psi$ -Cumylazinitrosodinitrobenzol*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. B. Bei 5-stdg. Kochen von 3,6 g Pikryl- $\psi$ -cumylhydrazin in 100 ccm Eg. in fast theoretischer Ausbeute. Aus Eg. gelbe Kristallnadeln, F. 222°, unl. in Lg., l. in A., swl. in Ä. — *Nitro- $\psi$ -cumylazinitrosodinitrobenzol*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus einer Lsg. des

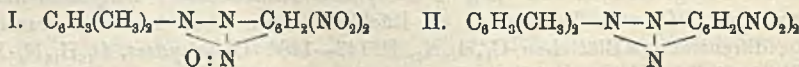
Aznitrosobenzols (1 g) in 30 ccm konz.  $H_2SO_4$  bei etwa  $0^\circ$  auf Zusatz von 4 ccm konz.  $HNO_3$  unter Umschütteln. Aus Eg. gelbes Kristallpulver, F.  $237^\circ$ , swl. in verd. Alkalien. —  $\psi$ -Cumylazimidodinitrobenzol,  $C_{15}H_{13}O_4N_6$  (Formel II.). B. Bei 5-stdg. Kochen von 3,6 g der Aznitroverb. in 60 ccm Eg. mit 3,3 g fein gepulvertem J am Rückfluskkühler, Eingießen des Rk.-Prod. in W. und Entfärben mit Natriumsulfid. Gelbes Pulver, F.  $151^\circ$ , etwas l. in verd. sd. NaOH mit gelber Farbe. — *o-p*-Dinitrophenyl- $\psi$ -cumylhydrazin,  $C_8H_2(CH_3)_3^{2,4,5}(NH)(NH)C_6H_4(NO_2)_2^{2,4}$ .



B. Beim Zusammengießen der aus 37,3 g des salzsauren Salzes ausgefallten Rohbase in 180 ccm und 20,2 g Dinitrochlorbenzol in 75 ccm h. A. (Ausbeute 10,8 g). Gelbe, verfilzte Nadeln, F.  $198^\circ$  unter Zers. —  $\psi$ -Cumylazo-*o-p*-dinitrobenzol,  $C_6H_2(CH_3)_3N : NC_6H_3(NO_2)_3$ . B. Aus 3,2 g des Dinitrophenylcumylhydrazins in 100 ccm Eg. auf Zusatz von 3 g Chromsäure. Aus A. oder Eg. mit Tierkohlezusatz rotbraune Nadeln, F.  $177-178^\circ$ . —  $\psi$ -Cumylaznitrosobenzol,  $C_6H_2(CH_3)_3(N_2O)C_6H_3NO_2$ . B. Bei  $1/4$ -stdg. Kochen von 13 g Dinitrophenylcumylhydrazin in 100 ccm Eg. am Rückfluskkühler (Ausbeute 9,6 g). Dicke, bräunlichgelbe, rautenförmige Kristallblätter,  $C_{15}H_{14}O_3N_4$ , F.  $185^\circ$ . —  $\psi$ -Cumylazimidonitrobenzol,  $C_6H_2(CH_3)_3(N_2)C_6H_3NO_2$ . B. Bei 6-stdg. Kochen von 3 g  $\psi$ -Cumylaznitrosobenzol und 3,3 g fein gepulvertem JK in 80 ccm Eg. am Rückfluskkühler. Aus A. feine dünne Nadeln,  $C_{15}H_{14}O_2N_4$ , F.  $136,5^\circ$ , unl. in verd. Alkali. —  $\psi$ -Cumylazimidoaminobenzol,  $C_6H_2(CH_3)_3(N_2)C_6H_3NH_2$ . B. a) aus  $\psi$ -Cumylaznitrosobenzol durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure, als auch mit Zinnchlorür und HCl und b) in besserer Ausbeute bei 1-stdg. Kochen von 7,4 g  $\psi$ -Cumylazimidonitrobenzol, 24 g Zinnchlorür, 50 ccm konz. HCl und 250 ccm A. am Rückfluskkühler. Aus A. etwas braun gefärbte, durchsichtige Blättchen,  $C_{15}H_{16}N_4$ , F.  $147-148^\circ$ . Chlorhydrat,  $C_{15}H_{16}N_4 \cdot HCl$ . B. Eine möglichst konz. h. alkoh. Lsg. der Base in konz. HCl wird mit Tierkohle gekocht u. das Filtrat eingedampft. Amorphes, schmutzigweißes Pulver, F.  $247,5^\circ$  unter Zers., swl. in W., ll. in h. A., bei  $100^\circ$  HCl absplattend. Sulfat,  $(C_{15}H_{16}N_4)_2H_2SO_4$ . B. Aus der konz. h. alkoh. Lsg. der Base in verd.  $H_2SO_4$ . Aus der alkoh. Lsg. mit Tierkohle weiße Nadeln, fast unl. in sd. W. Pt-Salz,  $(C_{15}H_{16}N_4)_2PtCl_6H_2$ . B. Aus 0,5 g der Aminoverb. in 10 ccm h. A., etwas HCl, 10 ccm W. und nach dem Erkalten 0,5 g  $PtCl_4$  in 5 ccm konz. HCl. Amorphes, gelbes Pulver. — 2-Nitro-5-chlorphenyl- $\psi$ -cumylhydrazin,  $C_6H_3(CH_3)_3NHNHC_6H_2(NO_2)(Cl)$ . B. Bei 48-stdg. Stehen eines Gemisches der aus 17 g salzsaurem  $\psi$ -Cumylhydrazin gefällten Base in 100 ccm A. mit 8 g des LAUBENHEIMERSCHEN *m-p*-Dinitrochlorbenzol in 25 ccm A. im Eisschrank. (Ausbeute 0,8 g.) Gelbes Kristallpulver,  $C_{15}H_{16}O_2N_3Cl$ , F.  $154^\circ$  unter Zers. In der Wärme entsteht, statt des Hydrazins, das entsprechende  $\psi$ -Cumylazonitrochlorbenzol,  $C_6H_2(CH_3)_3N : NC_6H_3(NO_2)Cl$ , das auch bei 48-stdg. Stehen von 1 g Hydrazin und 1 g Chromsäure in 40 ccm Eg. gewonnen wird. Aus Eg. rote Nadeln,  $C_{15}H_{14}O_2N_3Cl$ , F.  $178^\circ$ . —  $\psi$ -Cumyl-1,2-aznitro-5-chlorbenzol,  $C_6H_3(CH_3)_3(N_2O)C_6H_3Cl$ . B. Bei 5-stdg. Kochen von 1,5 g der Hydrazoverb. mit 20 ccm Eg. Aus Eg. + Tierkohle gelbe Nadeln,  $C_{15}H_{14}ON_3Cl$ , F.  $137^\circ$ . —  $\psi$ -Cumyl-1,2-azimido-5-chlorbenzol,  $C_6H_3(CH_3)_3(N_2)C_6H_3Cl$ . B. Bei 7-stdg. Kochen der Aznitroverb. mit 2 g fein gepulvertem JK und 30 ccm Eg. Aus etwas verd. Eg. gelbweiße Nadeln,  $C_{15}H_{14}N_3Cl$ , F.  $115^\circ$ . — Acetyl- $\psi$ -cumylhydrazin,  $C_6H_2(CH_3)_3NHNHCOCH_3$ . B. Bei 6-stdg. Kochen von 4 g  $\psi$ -Cumylhydrazin mit 12 ccm Eg. auf Zusatz von 60 ccm h. W. und Filtrieren. Aus verd. Eg. weiße Blättchen,  $C_{11}H_{13}ON_2$ , F.  $147^\circ$ . — Benzoyl- $\psi$ -cumylhydrazin,  $C_2H_5(CH_3)_3NHNHCOC_6H_5$ . B. Aus einer Lsg. von 4 g Cumylhydrazin auf Zusatz von 1,86 g Benzoylchlorid unter Umschütteln. Farblose

M.,  $C_{16}H_{18}ON_2$ , F. 164°. (J. f. pr. Chem. [2] 71. 385—98. 3/5. [12/3.] Freiburg i. B.)  
 ROTM-Breslau.

C. Willgerodt und Willy Lindenberg, *Über p-Xylylhydrazin, Pikryl-, o,p-Dinitrophenyl- und 2-Nitro-5-chlorphenyl-p-xylylhydrazin. p-Xylylhydrazin*,  $C_6H_3(CH_3)_2(NH)_2NH_2$ . B. Ein Gemisch von 51 g p-Xylidiu mit 125 g HCl und wenig W. wird mit 28 g  $NaNO_2$  in 150 g W. diazotiert, in eine Lsg. von 104 g Natriumbisulfid in 200 g W. gegossen, mit NaOH neutralisiert, erhitzt, mit Zinkstaub und Eg. entfärbt, das Filtrat mit HCl und dann mit NaOH versetzt. Glänzende, weiße Nadeln,  $C_8H_{12}N_2$ , F. 78°, unl. in W., ll. in den organischen Solvenzien, an Luft u. Licht sich schnell zers. Chlorhydrat,  $C_8H_{12}N_2HCl$ , aus W. glänzende Nadelchen, F. 212°, ll. in W. und A., wl. in den übrigen Solvenzien. Pt-Salz,  $(C_8H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$ , gelbes Pulver. Schwefelsaures Salz,  $C_8H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ , aus A. farblose Kristalle. Salpetersaures Salz,  $C_8H_{12}N_2HNO_3$ , aus W. und A. glänzende Schüppchen. — *Benzaldehyd-p-xylylhydrazon*,  $C_6H_5CH:NNHC_6H_4(CH_3)_2$ . B. Bei kurzem Erhitzen berechneter Mengen p-Xylylhydrazin u. Benzaldehyd in Eg. Aus A. gelbe Kristalle, F. 110°. Das analog erhaltliche *Benzophenon-p-xylylhydrazon*,  $(C_6H_5)_2C:NNHC_6H_3(CH_3)_2$  bildet ein gelbes, mikrokristallinisches Pulver, F. 103°, l. in A., unl. in W. — *Pikryl-p-xylylhydrazin*,  $C_6H_3(CH_3)_2NHNHC_6H_2(NO_2)_3$ . B. Beim Eingießen einer alkoh. Lsg. von 1 g p-Xylylhydrazin in die alkoh. Lsg. von 1,8 g Pikrylchlorid. Aus Nadelchen bestehende gelbrote M.,  $C_{14}H_{13}O_8N_5$ , F. 169°, unl. in W., l. in A., Ä., Eg., Bzl., Chlf., Aceton. — *p-Xylylaznitrosodinitrobenzol*,  $C_{14}H_{11}O_5N_6$  (Formel I). B. Bei 3—4stdg. Kochen von Pikryl-p-xylylhydrazin mit Eg. am Rückfluskkühler. Aus Eg. gelbe Nadelchen, F. 235°, l. in organischen Solvenzien, unl. in W. — *p-Xylylazimidodinitrobenzol*,  $C_{14}H_{11}O_4N_5$  (Formel II). B. a) Bei 2—3stdg. Erhitzen von Pikryl-p-xylylhydrazin mit A. im Einschmelzrohr bei 120°, u. b) bei 4—5stdg.

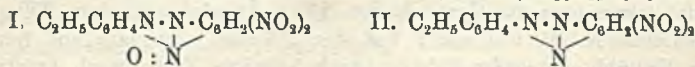


Kochen von p-Xylylaznitrosodinitrobenzol (1 Mol.), JK (2 Mol.) in wenig W. u. Eg. Aus A. gelbe Nadeln, F. 125°, unl. in W., l. in organischen Solvenzien. — *Verb.*  $C_{14}H_{11}O_5N_5$ . B. Aus p-Xylylaznitrosodinitrobenzol (1 Mol.) bei 1—2tägigem Kochen mit JK (4 Mol.) und Eg. am Rückfluskkühler, oder aber bei 5—6stdg. Erhitzen mit JK (4 Mol.) und Eg. im Einschmelzrohr bei 130°. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 128°, unl. in W., ll. in Ä., Chlf., A., Eg., wl. in Bzl. — *p-Xylylazotrinitrobenzol*,  $C_6H_3(CH_3)_2N:NC_6H_2(NO_2)_3$ . B. Beim mehrtägigen Stehen von Pikryl-p-xylylhydrazin mit Eg. und Chromsäure. Aus Eg. rotbraune Nadeln,  $C_{14}H_{11}O_8N_5$ , F. 172°, unl. in W., l. in A., Ä., Eg., Chlf., Bzl., Aceton. — *o,p-Dinitrophenyl-p-xylylhydrazin*,  $C_6H_3(CH_3)_2NHNHC_6H_3(NO_2)_2$ . B. Aus den alkoh. Lsgg. von p-Xylylhydrazin (2 Mol.) u.  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol (1 Mol.). Gelber, aus feinen Nadelchen bestehender Nd., F. 190°, unl. in W., l. in organischen Solvenzien. — *p-Xylylaznitrosobenzol*,  $C_6H_3(CH_3)_2(N_5O)C_6H_3NO_2$ . B. Bei 3—4stdg. Kochen von Dinitrophenyl-p-xylylhydrazin mit Eg. am Rückfluskkühler. Aus Eg. gelbe Kristalle,  $C_{14}H_{12}O_5N_4$ , F. 167°, unl. in W., l. in organischen Solvenzien. — *p-Xylylazimidodinitrobenzol*,  $C_6H_3(CH_3)_2(N_3)C_6H_3(NO_2)$ . B. Bei 5—6stdg. Kochen von Nitrophenylazitroso-p-xylyl (1 Mol.), JK (2 Mol.) und Eg. am Rückfluskkühler. Gelbliche Nadelchen,  $C_{14}H_{12}O_5N_4$ , F. 158°, unl. in W., l. in den gewöhnlichen Solvenzien. — *p-Xylylazimidoaminobenzol*,  $C_6H_3(CH_3)_2(N_3)C_6H_3(NH_2)$ . B. Bei etwa  $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen von 10 g p-Xylylazimidodinitrobenzol mit 27,2 g chemisch reinem Zinnchlorür, 150 g A. und überschüssiger konz. HCl. Aus A. mikrokristallinisches, grünes Pulver, F. 195°, in Lsgg. fluoreszierend, beim Ansäuern verschwindet die Fluoreszenz. Pt-Salz,  $(C_{14}H_{14}N_4)_2H_2PtCl_6$ , gelbrotes Pulver.



*p*-Xylylazimidobenzol,  $C_6H_5(CH_3)_1(N_3)C_6H_4$ . B. Aus 4 g Xylylazimidoaminobenzol in konz.  $H_2SO_4$  durch Diazotieren mit  $NaNO_2$  in k.  $H_2SO_4$  und Eingießen der Diazolsg. in k. A. Aus A. flockiger, weißer Körper, F. 136°. — *p*-Xylylazodinitrobenzol,  $C_6H_5(CH_3)_2N : NC_6H_3(NO_2)_2$ . B. Bei 3-tägiger Einw. von Chromsäure in Eg. auf 2 g Dinitrophenyl-*p*-xylylhydrazin in Eg. Aus Eg. glänzende rote Nadeln,  $C_{14}H_{13}O_4N_4$ , F. 157°, unl. in W., l. in organ. Solvenzien. — 2-Nitro-5-chlorphenyl-*p*-xylylhydrazin,  $C_6H_3(CH_3)_2NHNHC_6H_3(NO_2)Cl$ . B. Bei mehrtägigem Stehen einer Mischung alkoh. Lsgg. von *p*-Xylylhydrazin (2 Mol.) und von LAUBENHEIMERSchem Dinitrobenzol (1 Mol.) in Eis. Aus A. gelblichrote Nadeln,  $C_{14}H_{14}O_4N_3Cl$ , F. 144°, unl. in W., l. in A., Ä., Eg., Chlf. und Bzl. — *p*-Xylylaznitrosochlorbenzol,  $C_6H_3(CH_3)_2(N_3O)C_6H_3Cl$ . B. Beim Kochen von 2-Nitro-5-chlorphenyl-*p*-xylylhydrazin mit Eg. am Rückflusskühler. Gelbe Blättchen,  $C_{13}H_{11}ON_3Cl$ , F. 119°, l. in Eg., A., Ä. und Chlf., unl. in W. — *p*-Xylylazonitrochlorbenzol,  $C_6H_3(CH_3)_2N : NC_6H_3(NO_2)Cl$ . B. Aus 2-Nitroso-5-chlor-*p*-xylylhydrazin in Eg. durch Chromsäure. Rote Kristalle,  $C_{14}H_{13}O_2N_3Cl$ , F. 132°, l. in Eg., A., Ä. und Chlf., unl. in W. — *Acetyl-p*-xylylhydrazin,  $C_6H_3(CH_3)_2NHNHCOCH_3$ . B. Aus äth. Lsgg. von *p*-Xylylhydrazin und Acetylchlorid. Gelblichweiße Kristalle,  $C_{10}H_{14}ON_2$  (aus A.), F. 196°, unl. in Ä., l. in Chlf. und Eg. Das entsprechend gewonnene *Benzoylprod.*,  $C_6H_5(CH_3)_2NHNHCO C_6H_5$ , bildet aus A. glänzende, weiße Kristalle, F. 181°, unl. in Ä., l. in den meisten anderen Solvenzien. (J. f. pr. Chem. [2] 71. 398—409. 3/5. [15/3.] Freiburg i. B.)  
 ROTM-Breslau.

C. Willgerodt und Hans Harter, Über *p*-Äthylphenylhydrazin, Pikryl- und *o*-*p*-Dinitrophenyl-*p*-äthylphenylhydrazin und Derivate derselben. 60 g *p*-Äthylanilin (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 1642; LIEBIGS Ann. 327. 286) wurden mit 125 ccm konz. HCl übergossen, bei -10 bis höchstens 0° mit festem  $NaNOH_2$  diazotiert, mit Natriumsulfidlg. versetzt, das *p*-äthylidiazobenzolsaure Natrium,  $C_2H_5C_6H_4N_2OSO_2Na$ , mit 90 ccm Eg. u. Zinkstaub entfärbt, das ausgefallene *p*-äthylphenylhydrazinsulfosaure Natrium,  $C_2H_5C_6H_4NHNHOSO_2Na$ , abgesaugt, mit HCl u. dann mit verd.  $NH_3$  versetzt. Das so erhaltene *p*-Äthylphenylhydrazin bildet unbeständige glänzende Blättchen, l. in W., A., Ä., Chlf., Bzl. und Aceton. Chlorhydrat,  $C_2H_5C_6H_4NHNH_2 \cdot HCl$ . B. aus einer konz. Lsg. von *p*-äthylphenylhydrazinsulfosaurem Natrium und  $\frac{2}{3}$  seines Volumens konz. HCl. Aus W. weiße Blättchen,  $C_8H_{13}N_2Cl$ , F. 200°, l. in W. und Eg., unl. in Ä. Pt-Salz,  $(C_8H_4C_2H_5NHNH_2)_2PtCl_6H_2$ , rötliches Pulver. Schwefelsaures Salz,  $C_2H_5N_2H_3 \cdot H_2SO_4$ , aus W. rötlich weiße Blättchen, F. 180°. *Pikrat*,  $C_8H_{12}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ , gelbe Nadeln, F. 122°. — *Benzaldehyd-p*-äthylphenylhydrazon,  $C_2H_5C_6H_4NHN : CHC_6H_5$ . B. aus Lsgg. von *p*-Äthylphenylhydrazin u. Benzaldehyd in Eg. Flockiger, weißer Nd., F. 78°. — *Toluylaldehyd-p*-äthylphenylhydrazon,  $C_1H_5C_6H_4NHN : CHC_6H_4CH_3$ . B. beim Erhitzen molekularer Mengen von *p*-Toluylaldehyd und *p*-Äthylphenylhydrazin in Eg. Gelbe Nadeln,  $C_{16}H_{18}N_2$ , F. 175°. — *Pikryl-p*-äthylphenylhydrazin,  $C_2H_5C_6H_4NHNHC_6H_3(NO_2)_3$ . B. beim Schütteln der alkoh. Lsgg. von 1,9 g Pikrylchlorid und 1,04 g *p*-Äthylphenylhydrazin. Aus A. feine rote Nadeln, F. 145°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in W. u. Lg. — *Dinitrophenylenaznitroso-p*-äthylbenzol,  $C_{14}H_{11}O_5N_5$  (Formel I). B. bei 1-stdg. Kochen von *Pikryl-p*-äthylphenylhydrazin mit Eg. Goldgelbe Blättchen, bei 200° sich zers., l. in A., Eg., Bzl., Ä. — *Dinitrophenylenazimido-p*-äthylbenzol,  $C_{14}H_{11}O_4N_6$  (Formel II),



B. aus *Pikryl-p*-äthylphenylhydrazin durch 3-stdg. Erhitzen mit KJ und Eg. oder mit A. am Rückflusskühler, glatter mit A. in Einschmelzröhren. Aus Eg. gelbe Blättchen, F. 140°. — *s*-Trinitro-*p*-äthylazobenzol,  $C_2H_5C_6H_4N_2C_6H_3(NO_2)_3$ . B. bei

mehrtägiger Einw. von Chromsäure auf Pikryl-*p*-äthylphenylhydrazin in Eg. Goldgelbe Blättchen,  $C_{14}H_{11}O_6N_5$ , F.  $192^\circ$ , wl. in A. und Ä., ll. in Chlf., Eg., Bzl. — Die Reindarst. des *o-p*-Dinitrophenyl-*p*-äthylphenylhydrazins gelang nicht, dagegen wurde durch Kochen von *p*-Äthylphenylhydrazin (2 Mol.) mit Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) am Rückflusskühler das *p*-Äthylphenylazimidonitrobenzol,  $C_{12}H_9C_6H_4(N_3)C_6H_5NO_2$ , aus A. hellrote Blättchen, F.  $125^\circ$ , gewonnen. Liefert (2 g) bei 25 Minuten langem Erhitzen mit 4,7 g Zinnchlorür, 250 ccm A. und überschüssiger konz. HCl und Behandeln mit verd. NaOH das *p*-Äthylphenylazimidoaminobenzol,  $C_2H_5C_6H_4(N_3)C_6H_5NH_2$ , aus A. feine, rötlich bis gelblich weisse Nadeln, F.  $155^\circ$ , in neutralen Lsgg., außer in Lg., fluoreszierend. Pt-Salz,  $(C_{14}H_{14}N_4)_2PtCl_6H_4$ , gelbes Pulver. (J. f. pr. Chem. [2] 71. 409—16. 3/5. [18/3.] Freiburg i. B.) ROTH-Breslau.

F. M. Jaeger, *Zur Kenntnis der Kristallform einiger nitrierter Anisole*. 1,3-Nitroanisol,  $C_6H_4 \cdot (NO_2)_2 \cdot (OCH_3)$ . F.  $38^\circ$ . Aus Lg. + Bzl. Rhombisch, 0,7671 : 1 : 0,2475. Dünne Tafeln nach b. Spaltbarkeit nach {100}.  $D^{18}$ , 1,373. — 1,4-Nitroanisol. F.  $51^\circ$ . Am besten aus Lg. + Bzl. in langen, monoklinen Prismen nach c, 1,0146 : 1 : 0,7297,  $ac = 57^\circ 56'$ .  $D^{15}$ , 1,379. — 1,2,4-Dinitroanisol, F.  $86,9^\circ$ . Aus wenig Bzl. + viel Lg. monoklin, 1,4616 : 1 : 1,1978,  $ac = 75^\circ$ .  $D^{16}$ , 1,546. — 1,3,6-Dinitroanisol, F.  $97^\circ$ . Schlecht kristallisierend. Monokline Nadeln, 1,1707 : 1 : ?,  $ac = 65^\circ 15'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach m.  $D^{18}$ , 1,476. — 1,2,3-Dinitroanisol, F.  $118^\circ$ . Aus A. oder Äthylacetat triklin, 1,0927 : 1 : 1,1653,  $\alpha = 75^\circ 57'$ ,  $\beta = 123^\circ 39'$ ,  $\gamma = 102^\circ 3'$ . Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {101}.  $D^{20}$ , 1,524. 1,3,5-Dinitroanisol, F.  $105^\circ$ . Aus Äthylacetat oder A. Kristalle von sehr wechselndem Habitus. Triklin, 0,9994 : 1 : 1,1446,  $\alpha = 80^\circ 21'$ ,  $\beta = 127^\circ 20'$ ,  $\gamma = 96^\circ 41'$ .  $D^{12}$ , 1,558. — 1,2,3,5-Trinitroanisol, F.  $104^\circ$ . Aus A. oder A. + Aceton quadratisch umgrenzte, rhombische Plättchen, 1,001 : 1 : 1,0233. Mittlere Doppelbrechung.  $D^{15}$ , 1,618. (Z. f. Kristall. 40. 562—70. 16/5.) ETZOLD.

Otto Rosenheim, *Die Methylierung der Gallotanninsäure*. Nach der Feststellung der optischen Aktivität der Gallotanninsäure (ROSENHEIM, SCHIDROWITZ, J. Chem. Soc. London 73. 878; Proceedings Chem. Soc. 14. 67; C. 99. I. 262. 879) ist die SCHIFFSche Formel der Digallussäure unhaltbar geworden, weil dieselbe kein asymmetrisches C-Atom enthält. Zur Aufklärung der Konstitution hat Vf. die Methylierung dieser Verb. unternommen, die Arbeit aber mit Rücksicht auf die Publikation von HERZIG und TSCHERNE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 989; C. 1905. I. 933) wieder aufgegeben. Die bisherigen Resultate sind folgende. Man kann Methylgruppen in die Gallotanninsäure einführen mit Hilfe von Methylsulfat. In k. alkal. Lsg. entsteht eine amorphe Verb., die wahrscheinlich Pentamethylgallotanninsäure,  $C_{19}H_{10}O_9$ , darstellt. F.  $95$ — $98^\circ$ , unl. in W., ll. in Aceton, Bzl. Rechtsdrehend ( $20'$  in 2% ig. Lsg. in Aceton im 100 mm-Rohr). Durch Hydrolyse mit SS. wurden zwei optisch inaktive Verbb. erhalten, nämlich Trimethylgallussäure (F.  $164^\circ$ ) und Dimethylgallussäure (F.  $187^\circ$ ). (Proceedings Chem. Soc. 21. 157—58. 12/5.)

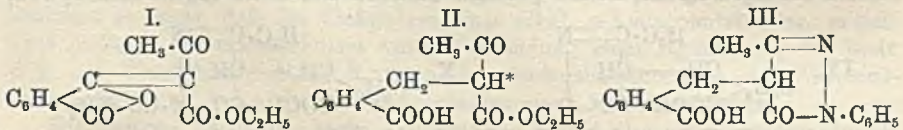
POSNER.

Paul Michnowitsch, *Über die  $\beta$ -Äthylphenyläthylmilchsäure*. Der von A. BOGORODSKY und J. LJUBARSKY (J. f. pr. Chem. [2] 57. 44; C. 98. I. 557) bereits dargestellte Äthylphenylcarbinol entsteht in besserer Ausbeute (ca. 36% der Theorie), wenn man ein Gemisch von 100 g Äthylphenylketon, 250 g Jodallyl und wasserfreiem Ä. ( $\frac{1}{2}$  Vol. auf 1 Vol. der 2 Verbb.) langsam auf feinkörniges Zink unter Eiskühlung tropfen läßt, u. nach 3-tägiger Einw. nach Zusatz von W. fraktioniert. Bei allmählichem Zugießen von 72 g  $KMnO_4$  in 2% ig. wss. Lsg. auf 30 g A. erhielten Vf. neben dem bereits früher (l. c.) erhaltenen Glycerin als Oxydationsprod. die  $\beta$ -Äthylphenyläthylmilchsäure,  $(C_6H_5)(C_2H_5)COHCH_2COOH$ . Die-

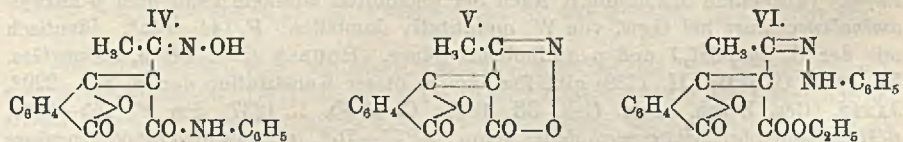
selbe bildet, über das Ba-Salz,  $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba$ , gereinigt, aus W. Blättchen, aus Ä. grofse, rhombische (LAWSKY) Kristalle, F. 118—121°, ll. in h. W., A. u. Ä. Salze der Säure. Ag-Salz,  $C_{11}H_{13}O_3Ag$ . B. durch Sättigung der wss. Lsg. der S. mit kohlensaurem Silber. Feine Kristalle. Ca-Salz,  $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ca$ . B. durch Sättigung der wss. Lsg. der S. mit  $CaCO_3$ . Kristallhaut, l. in Ä. (J. f. pr. Chem. [2] 71. 427—30. 3/5. Lab. von A. SAYTZEFF-Kasan.)  
ROTH-Breslau.

Carl Bülow, *Beitrag zur Kenntnis des Phtalylacetessigesters*. Für den von E. FISCHER u. KOCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 651) aus Na-Acetessigester u. Phtalylchlorid dargestellten Phtalylacetessigester hat BÜLOW (LIEBIGS Ann. 236. 184) die Formel I. als richtig erwiesen u. hieraus auch auf die unsymm. Formel  $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C \\ CO \end{matrix} \right\rangle \begin{matrix} C \\ CO \end{matrix}$

des Phtalylehlorids geschlossen. — Während der Ester I. nun unter allen Bedingungen mit Phenylhydrazin lediglich das bei 236—238° schm. Hydrazone (VI.) liefert, reagiert der aus demselben durch Addition von  $2H_2$  erhältliche Benzyl-o-carbonsäureacetessigester (II.) mit der FISCHERSchen Base direkt unter B. eines Pyrazolonderivates, dem gewöhnlich die Formel III. zugeschrieben wird. — Dieses

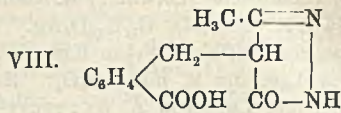
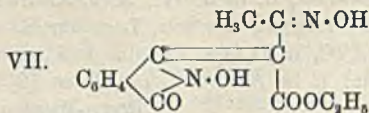


Verh. des Phtalylacetessigesters erinnert an dasjenige der  $\alpha$ -Dialkylacetessigester, aus welchen man mit Phenylhydrazin ebenfalls Hydrazone erhält, die allerdings durch Erhitzen auf höhere Temperatur unter Abspaltung von A. in Pyrazolone überzuführen sind, während dies mit dem bei 236° schm. Hydrazone unter keinen Umständen gelingt. Das labile, mit \* bezeichnete H-Atom des einen Monoalkylacetessigester repräsentierenden Esters II. muß demnach den Ringschluss irgendwie erleichtern. — Hydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin lassen im Verhalten gegen Phtalyl- und Benzyl-o-carbonsäureacetessigester im wesentlichen die gleichen Unterschiede erkennen; nur das Hydroxylaminderivat des Esters I. kann mit Hilfe von Anilin in ein Isoxazolon (V.) übergeführt werden; wahrscheinlich entsteht bei dieser von H. SCHIFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2731) angegebenen Methode das Zwischenprod. IV., welches dann unter Abspaltung von Anilin in den Fünfring übergeht.



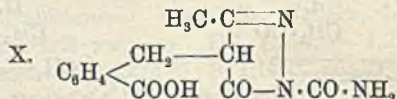
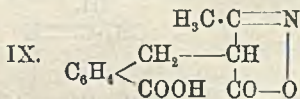
Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von E. Siebert.) Bei 20 Min. langem Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  auf 175°, sowie beim Kochen mit Eg. oder Acetanhydrid blieb das *Phtalylacetessigesterphenylhydrazon* (VI.) unverändert; durch  $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen mit Barytwasser oder 30%ig. KOH wurde es zum *Phtalylacetessigsäurephenylhydrazon*,  $C_{18}H_{14}O_4N_2$ , verseift. Prismen aus A. oder viel W.; F. 233—234° unter Zers.; zl. in A., Aceton, Eg. — Ag-Salz. Weißer, amorpher Nd., der sich langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen in gruppierte Nadelchen umwandelt. — *Phtalylacetessigesterhydrazon*,  $C_{14}H_{14}O_4N_2$ . Oberhalb 290° schm. Nadelchen aus Eg.; l. in A., Aceton, Eg.; ll. in Bzl., Chlf.; unl. in Lg., W., verd. SS. u. Laugen. — Aus einer Lsg. von Phtalylacetessigester u. Hydroxylamin in Eg. scheidet sich das *Phtaloximacetessigesteroxim* (VII.) langsam in spitzen Nadelchen ab; F. 224°; l. in A., Eg.; unl. in W., Ä., Lg.; wird aus der orangegelben Lsg. in verd. KOH

durch CO<sub>2</sub> gefällt. — *3-Methyl-4-phthalyl-5-isoazolone* (VII). Nadeln aus Eg. oder wenig



Bzl. + Lg.; F. 203°; ll., außer in Lg.; unl. in KOH. — Aus (2 Mol.-Gew.) Semicarbazid u. Phthalylacetessigester entsteht bei  $\frac{1}{2}$  stünd. Kochen in A. eine Verbindung C<sub>36</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, in welcher vielleicht ein *Phthalylsemicarbazonacetessigestersemicarbazon* vorliegt. Nadeln aus viel A., die bei 243° unter Zers. schm.; nach beendigter Gasentw. erstarrt die M. wieder, um nun erst oberhalb 280° von neuem flüssig zu werden. — Das Filtrat vom Disemicarbazon scheidet auf Zusatz von W. das *Phthalylacetessigestersemicarbazon*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, ab. Nadeln aus Eg.; F. 188—189°; l. in A., Aceton Chlf., schwerer in Bzl.; unl. in Lg.; Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb.

Der *Benzyl-o-carbonsäureacetessigester* (II.) liefert bei 10 Min. langem Kochen mit Hydrazin in Eg. direkt das *3-Methyl-4-benzyl-o-carbonsäure-5-pyrazolon* (VIII.); Nadeln aus Eg. oder A.; F. 254°; besitzt basische und saure Eigenschaften; zwl.,



aufser in Eg. — *3-Methyl-4-benzyl-o-carbonsäure-5-isoazolone* (IX.) entsteht aus dem Ester II. und Hydroxylamin durch  $\frac{1}{2}$  stünd. Kochen in Eg.; Nadeln; F. 173°; l. in A., Aceton, Eg.; swl. in Chlf., unl. in Lg.; wird aus der Lsg. in verd. KOH oder Soda durch Essigsäure, nicht aber durch CO<sub>2</sub>, gefällt. — Mit Semicarbazid kondensiert sich der Benzyl-o-carbonsäureacetessigester in sd. A. zum *1-Carbonsäureamid-3-methyl-4-benzyl-o-carbonsäure-5-pyrazolon* (X.); Nadeln aus A. oder Eg.; F. 181°; unter Zers.; bei langsamem Weitererhitzen erstarrt die Schmelze und zers. sich oberhalb 200° völlig; aus ihrer Sodalsg. wird die Verb. langsam durch Essigsäure, rascher durch HCl kristallinisch gefällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1906—17. 20/5. [6/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

**John Johnston**, *Methylierung der p-Aminobenzoensäure mit Hilfe von Methylsulfat*. (Vorläufige Mitteilung.) Nach der genannten Methode kann man *p-Methylaminobenzoensäure* bei Ggw. von W. quantitativ darstellen. F. 144—145°. Identisch mit der S. aus CH<sub>3</sub>J und *p*-Aminobenzoensäure. HOUBEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3978; C. 1904. II. 1728) gibt für eine S. dieser Konstitution den F. 228—229°, JAFFÉ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1208; C. 1905. I. 1237) den F. 155—156°. *p*-Dimethylaminobenzoensäure schm. bei 75—76°. *p*-Dimethylaminobenzoensäure wurde aus der Monomethylverb. bei weiterer Einw. von Methylsulfat erhalten. F. 235—236°. Identisch mit der S. von MICHLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 9. 401). Die weitere Methylierung gelingt nicht mit Methylsulfat in wss. Lsg. (Proceedings Chem. Soc. 21. 156. 12/5.)

POSNER.

**C. Marie**, *Elektrolytische Reduktion der Nitrozimtsäuren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1331; C. 1903. II. 107.) Die elektrolytische Reduktion der *m*- u. *p*-Nitrozimtsäure führt zunächst zu den Azoxylimtsäuren. Zur Darst. dieser SS. löst man 20 g der Nitroverb. in 30 ccm Natronlauge und 300 ccm W., bringt die Lsg. in ein Becherglas, in welchem sich ein mit gesättigter Sodalsg. gefüllter poröser Toncylinder befindet, erwärmt das Gefäß auf dem Wasserbade u. elektrolysiert unter Verwendung von Platinelektroden und einer Stromstärke von 5 Amp.

Die durch Zers. ihrer Na-Salze gewonnenen Azoxyzimtsäuren sind gelbe, in W. und den üblichen Lösungsmitteln unl. Körper, wl. in sd. Eg. und sd. Pyridin, l. in h. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit intensiv orangeroter Farbe. Die *m*-Azoxyzimtsäure schm. bei 335—337°, die *p*-Azoxyzimtsäure zers. sich oberhalb 360°, ohne zu schm. Die Lsg. der *m*-S. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bräunt sich beim Erhitzen auf 150—160°; nach dem Verdünnen mit W. u. Neutralisieren mit NaOH löst sich aus dieser Fl. ein in gelben Blättchen kristallisierender, in W., A. und Bzl. l. Körper vom F. 162° ab. Die Na-Salze der beiden Azoxysäuren sind in W., vor allem in Ggw. eines Sodaüberschusses, wl. und werden durch CO<sub>2</sub> zum Teil zers. Die Ag-Salze, wenig gefärbte Ndd., bilden mit Jodmethyl und Jodäthyl wl. Ester, welche aus h. Amylalkohol in orangegelben, stark glänzenden Blättchen kristallisieren.

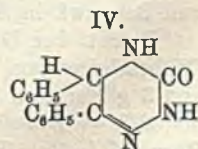
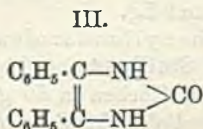
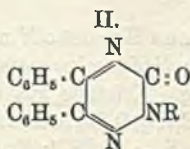
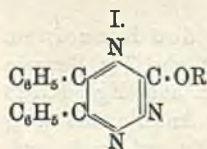
Bei der eingangs beschriebenen Reduktion entstehen neben den Azoxysäuren gewisse Mengen der Aminosäuren. Bei der *m*-Nitrozimtsäure kann die Ausbeute an *m*-Aminozimtsäure, je nach dem Stromüberschuss, bis auf 25% der Theorie steigen; *m*-Aminohydrozimtsäure entsteht dagegen nur in sehr geringer Menge. Bei der *p*-Nitrozimtsäure erhält man als Nebenprod. keine Aminosäure, sondern nur *p*-Aminohydrozimtsäure. Die Anlagerung von H erfolgt bei der *p*-Aminozimtsäure so leicht, daß die Elektrolyse einer alkal. *p*-Aminozimtsäurelsg. mittels eines geringen Stromüberschusses unter Verwendung einer Hg-Kathode der beste Weg zur Überführung dieser S. in *p*-Aminohydrozimtsäure ist. — *o*-Nitrozimtsäure liefert unter den gleichen Versuchsbedingungen keine Azoxysäure.

Die Stellung der Nitro-, bezw. Aminogruppe besitzt also einen großen Einfluss auf die Leichtigkeit, mit der die Seitenkette hydriert wird. Die *p*-Derivate gehen bedeutend leichter in Hydrozimtsäureverbb. über, als die *m*-Derivate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1248—50. [8/5.\*]) DÜSTERBEHN.

Léon Brunel, *Über das sich von den Hexahydrothymolen ableitende Menthon.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 569—71. 5/5. — C. 1905. I. 1244.) DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot u. H. Hérissey, *Über die Entstehung und Zusammensetzung des Benediktenöles; ein neues Glucosid und ein neues Enzym.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. I. 1329). Nachzutragen ist folgendes. Die Wurzel des Benediktenkrautes enthält außer dem Geïn u. der Gease auch Rohrzucker. Gease u. wahrscheinlich auch Geïn finden sich ebenfalls in der frischen Wurzel von Geum rivale L. (J. Pharm. Chim. [6] 21. 481—91. 16/5.) DÜSTERB.

Heinrich Biltz, *Über die Einwirkung von Semicarbazid auf Benzil, Benzoin und verwandte Stoffe.* (Mitbearbeitet von Thankmar Arnd u. Carl Stellbaum.) Benzil liefert mit einer wss. alkoh. Lsg. von Semicarbazid bei Zimmertemperatur ein Monosemicarbazon, beim Erhitzen dagegen ein Gemisch von Disemicarbazon und 1,2-Diphenyloxytriazin. Das Acetat letzterer Verb. ist, wie schon THIELE festgestellt hat, ein Sauerstoffester; ihm liegt also die Formel I. zu Grunde. Dagegen ist der Äthyl- u. Methyläther, wie Vf. nachweist, ein Stickstoffäther der Formel II. Die Einw. von Semicarbazid auf Benzoin verläuft ziemlich kompliziert. Bei Zimmertemperatur entsteht das einfache Semicarbazon, in der Hitze dagegen je nach den Bedingungen verschiedene Stoffe, so ein Additionsprod. des vorher erwähnten



Diphenyloxytriazins mit  $\alpha,\beta$ -Diphenylimidazolone (III.) u. Diphenyldihydrooxytriazin. Aus Anisil entstand ein Disemicarbazon und ein Oxytriazin, aus Anisoin ein Semicarbazon. Entsprechende Verb. entstanden aus Piperil, Cuminil und Cuminoin. Die Oxytriazine lassen sich mit Zink und Essigsäure zu Dihydrooxytriazinen reduzieren, denen jedenfalls die Formel IV. zukommt. Eine weitere Reduktion gelang nicht. Beim Erhitzen mit HJ u. P entstand unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  Diphenylimidazolone.

Einw. von Semicarbazid auf Benzil. (Mitbearbeitet von Th. Arnd.) Benzylmonosemicarbazon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ . Aus 2 g Benzil, 1 g Kaliumacetat und 1 g Semicarbazidchlorhydrat in wss. alkoh. Lsg. bei 3tägigem Stehen. Achteckige, farblose Tafeln aus A., F. 174—175°, sll. in Eg., ll. in A., Chlf., swl. in Ä. Wird von HCl gespalten. (In der Anm. gibt Vf. eine modifizierte Methode zur Darst. von Semicarbazidchlorhydrat.) 1,2-Diphenyloxytriazin (I. oder II.),  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ . Aus dem Benzylmonosemicarbazon beim Kochen in alkoh. Lsg. hellgelbliche Kristalle. F. 225—226°; ll. in Chlf., l. in A. und Eg., swl. in Ä. — Na-Salz,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ON}_3\text{Na}$ . Hellgelbliche Nadeln aus W., zll. in A. und h. W. — Bromhydrat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{HBr}$ . Sechseckige Täfelchen. — Nitrat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{HNO}_3$ . Tiefgelbe Kristalle. Das Chlorhydrat ist unbeständig. — Acetyldiphenyloxytriazon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$  (I.). Fast farblose Prismen aus Essigsäureanhydrid; F. 154°; ll. in Eg., Bzl., Chlf., swl. in Ä. Wird durch NaOH leicht verseift. — N-Methyldiphenyloxytriazin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_3$  (II.). Aus 5 g Diphenyloxytriazin, 0,6 g Na in 40 g Methylalkohol u. 3 g Methylsulfat unter Kühlung. Fast farblose, derbe Kristalle aus Bzl. + Lg. F. 152—153° unter Zers., sll. in Bzl., Eg., Chlf., ll. in A., wl. in Ä. Löst sich in konz. SS. fällt aber mit W. unverändert wieder aus. — Benzildisemicarbazon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_6$ . Aus je 8 g Benzil, Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in 175 g A. + 30 g W. beim Kochen. Das gleichzeitig entstehende Diphenyloxytriazin wird durch Lösen in Natronlauge entfernt. Kristallblättchen aus A.; F. 243—244° unter Zers.; ll. in Eg., zwl. in A., swl. in Bzl., Lg. und Ä.

Einw. von Semicarbazid auf Benzoin. (Mitbearbeitet von Th. Arnd.) Benzoinsemicarbazon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ . Derbe Prismen aus A.; F. 206° unter Zers.; ll. in Eg. zll. in A., swl. in Bzl. Bei der Spaltung mit HCl entsteht Hydrobenzoin. Verb.  $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_5$  (Additionsprod. von 1,2-Diphenyloxytriazin und  $\alpha,\beta$ -Diphenylimidazolone). Eine Lsg. von 20 g Benzoin u. 14 g Kaliumacetat in 80 g Eg. wird mit Lsg. von 14 g Semicarbazidchlorhydrat in 30 g W. versetzt und 6 Stdn. gekocht. Das Prod. wird aus Chlf. umkristallisiert. In der Mutterlauge findet sich Diphenyloxytriazin. Hellgelbe Nadeln aus A.; F. 258—259°; ll. in Eg., zwl. in A., swl. in Bzl. und Ä. Erhitzt man 24 g Benzoin 16 g Semicarbazidchlorhydrat u. 80 g A. 6 Stdn. auf 130°, so entsteht neben demselben Prod. eine Verbindung vom F. 350° (wahrscheinlich Tolandiurein von ANGELI (Gaz. chim. ital. 19. 563), eine noch nicht aufgeklärte Verb. vom F. 247—248° und zuweilen Diphenyldihydrooxytriazin (s. u.). Das gelbe Additionsprod. spaltet sich beim Erhitzen mit Eg. in seine Komponenten u. läßt sich durch ihre Vereinigung regenerieren.  $\alpha,\beta$ -Diphenylimidazolone,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2$  (III.) (s. unten), ll. in h. Eg. u. A., swl. in Bzl. und Ä. Die verd. Lsgg. fluoreszieren violett. Reduziert ammoniakal.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. Diacetat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2$ . Farblose Nadeln aus A., sll. in Chlf. und Bzl., zwl. in Ä. Dibenzozat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ , entsteht in Pyridinlsg. Farblose Kristalle aus Chlf. + Lg.; F. 250—251°; ll. in Chlf. und Bzl., swl. in Ä. und Lg.

Darst. der Diphenylimidazolone aus Harnstoff und den Benzoinen. (Mitbearbeitet von C. Stellbaum.) Diphenylimidazolone entsteht aus 7 g Benzoin und 3 g Harnstoff beim Kochen in 50 g Eg. Kristalle aus Chlf. oder Eg.; F. 323 bis 324°. — Dimethoxydiphenylimidazolone,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus 2,7 g Anisoin und 0,9 g Harnstoff in 30 g Eg. Farblose Nadeln aus Eg.; F. 284°; ll. in Eg., wl. in A., swl.

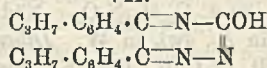
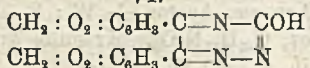
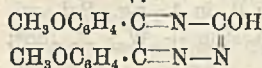
in W., Ä., Bzl. — *Dimethylentetroxydiphenylimidazon*,  $C_{17}H_{13}N_2O_6$ , entsteht analog aus Piperoin. Farblose Nadeln aus Eg. + A.; sl. in Eg., swl. in den meisten Lösungsmitteln. F. 291°. — *Diisopropyldiphenylimidazon*,  $C_{21}H_{24}ON_2$ . Analog aus Cuminoin. Nadeln aus Eg. + A.; F. 294—295°; ll. in Eg. und Bzl., wl. in A. und Ä.

Einw. von Semicarbazid auf Anisoin. (Mitbearbeitet von Th. Arnd.) Bei Temperaturen bis 80° wirkt Semicarbazid auf Anisil nicht ein. Beim Kochen entsteht *Anisildisemicarbazon*,  $C_{19}H_{20}O_4N_6$ . Farblose Blättchen aus Eg. + W.; F. 254—255° u. Zers.; swl. in Chlf., Bzl., Ä., wl. in A., ll. in Eg. Daneben entsteht *Dimethoxydiphenyloxytriazin* (V.). Citronengelbe Prismen aus Eg.; F. 261—263° u.

V.

VI.

VII.



Zers.; ll. in Eg. und A., swl. in Bzl., Lg., Ä. — Na-Salz,  $C_{17}H_{14}O_3N_3Na$ . Gelblichweiße Nadeln aus W., zll. in W. u. A. *Acetat*,  $C_{19}H_{17}O_4N_3$ . Citronengelbe Blättchen aus Essigsäureanhydrid; F. 157° unter Zers.; ll. in Eg. und Chlf., zll. in A. und Bzl., zwl. in Ä. — *Anisoinsemicarbazon*,  $C_{17}H_{19}O_4N_3$ , entsteht bei Zimmertemperatur. Farblose Prismen aus verd. A.; F. 185°; zll. in Eg. und A., swl. in Bzl., Lg. und Ä.

Einw. von Semicarbazid auf Piperil und Piperoin. (Mitbearbeitet von Th. Arnd.) Ein Piperilmonosemicarbazon konnte nicht erhalten werden. Bei 100° entsteht *Piperildisemicarbazon*,  $C_{18}H_{16}O_6N_6$ . Blättchen aus Essigester + Eg.; F. 250°; ll. in Eg., Chlf., A., swl. in Bzl. und Ä. Daneben entsteht *Dimethylentetroxydiphenyloxytriazin* (VI.). Citronengelbe Prismen aus Essigester + Eg.; F. 248°; sl. in Chlf. u. Eg., ll. in A., swl. in Bzl. u. Ä., l. in W. — Na-Salz,  $C_{17}H_{10}O_5N_3Na$ . Gelbe Nadeln aus W. *Acetat*,  $C_{19}H_{15}O_6N_3$ . Orange gelbe Blättchen aus Essigsäureanhydrid; F. 208° unter Zers.; ll. in Eg.; zll. in A., swl. in Bzl., Ä., Lg.

Einw. von Semicarbazid auf Cuminil und Cuminoin. (Mitbearbeitet von C. Stellbaum.) Cuminilmonosemicarbazon konnte nicht erhalten werden. Beim Kochen entsteht *Cuminildisemicarbazon*,  $C_{22}H_{22}N_6O_2$ . Farblose Blättchen aus Eg. + W.; F. 251—252° unter Zers.; ll. in Eg., l. in A., swl. in W., Ä., Bzl. — *Diisopropyldiphenyloxytriazin* (VII.). Gelbe Rhomboeder aus A.; F. 250—251°; sl. in Eg. und Bzl., zwl. in A., swl. in W., Ä., Eg. *Acetat*,  $C_{23}H_{25}N_3O_2$ . Derbe, gelbe Nadeln aus Essigsäureanhydrid; F. 136—137°. — *Cuminoinsemicarbazon*,  $C_{21}H_{27}N_3O_2$ . Farblose Nadeln aus A.; F. 210° unter Zers.; zll. in A. und Ag.; swl. in Bzl. u. Ä.

Bequemere Methode zur Darst. der Oxytriazine. (Mitbearbeitet von C. Stellbaum.) Die genannten Verbb. entstehen leicht und ausschließl. aus den  $\alpha$ -Diketonen und Semicarbazid in Eg. beim Kochen.

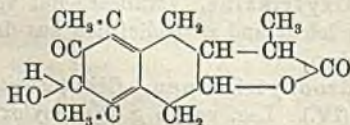
Reduktion der Oxytriazine zu Dihydrooxytriazinen. (Mitbearbeitet von C. Stellbaum.) *Diphenyldihydrooxytriazin* (IV.). Lsg. von 5 g Diphenyloxytriazin in 40 g A. u. 40 g Eg. wird mit 3 g Zinkspänen 4 Stdn. gekocht. Derbe Nadeln aus Eg. + A.; F. 275—277°; ll. in h. Eg., zwl. in A. Entsteht auch aus Benzoin u. Semicarbazid beim Kochen in Eg. + W. *Diacetat*,  $C_{19}H_{17}N_3O_3$ . Farblose Nadeln aus A.; F. 138°; ll. in den meisten Lösungsmitteln außer Ä. *Dibenzozat*,  $C_{19}H_{21}N_3O_3$ , entsteht in Pyridin. Farblose Prismen aus Aceton + A.; F. 188 bis 189°; ll. in Bzl., Eg., wl. in A., swl. in W. u. Ä. *Monomethyläther*,  $C_{16}H_{15}ON_3$ , ließ sich nicht durch direkte Methylierung gewinnen. — Entsteht aus Diphenyloxytriazinmethyläther durch Reduktion mit Zink und Eg. Kristalldrüsen aus A.; F. 199°; sl. in Chlf. und Eg., l. in A. und Bzl., swl. in W., Ä. und Lg. — *Dimethoxydiphenyldihydrooxytriazin*,  $C_{17}H_{17}N_3O_3$ . Durch analoge Reduktion von Dimethoxydiphenyloxytriazin. Nadeln aus Eg.; F. 212—213°; ll. in Eg., wl. in A.

*Diacetat*,  $C_{31}H_{31}N_3O_5$ . Nadeln aus A.; F. 132°; wl. in W., Ä. und Lg., ll. in den meisten anderen Lösungsmitteln. *Dibenzoat*,  $C_{31}H_{26}N_3O_5$ , entsteht in Pyridinlsg. Kristalle aus Eg. + A.; F. 194—195°; sll. in Eg., Bzl., Chlf., swl. in A. u. W. — *Dimethylentetroxydiphenyldihydrooxytriazin*,  $C_{17}H_{13}N_3O_5$ . Durch Reduktion von Dimethylentetroxydiphenyloxytriazin. Kristalle aus Eg.; F. 285°; sll. in Eg., wl. in A., Bzl., W. *Diacetat*,  $C_{31}H_{17}N_3O_7$ . Kriställchen aus Aceton + A.; F. 163°; sll. in Eg. und Chlf., wl. in A., swl. in W. *Dibenzoat*,  $C_{31}H_{21}N_3O_7$ . Kristalle aus Eg. + W.; F. 212—213°; sll. in Eg., Bzl., Chlf., swl. in A., Ä., W. — *Diisopropyldiphenyldihydrooxytriazin*,  $C_{31}H_{25}N_3O$ . Durch Reduktion von Diisopropyldiphenyloxytriazin. Farblose Nadeln aus A.; F. 255—256°; ll. in Eg. und A., swl. in Ä. und W. Entsteht auch aus Cuminoin beim Kochen mit Eg. und Semicarbazid. *Diacetat*,  $C_{25}H_{23}N_3O_5$ . Nadelchen aus Aceton + W.; F. 123°; ll. in A., Eg., Bzl., wl. in Ä., swl. in W. *Dibenzoat*,  $C_{25}H_{23}N_3O_5$ . Kristalle aus Aceton + W.; F. 188°; ll. in Chlf., Bzl., Eg., swl. in A., Ä., W.

Reduktion des Diphenyldihydrooxytriazins zu Diphenylimidazol. (Mitbearbeitet von C. Stellbaum.) Erhitzt man 1 g Diphenyldihydrooxytriazin, 0,5 g roten Phosphor und 4 g konz. HJ 5 Stunden auf 180°, so entsteht *Diphenylimidazol* (III). Kristalle aus Eg.; F. 323—324°. (LIEBIGS Ann. 339. 243 bis 294. 1/5. [3/3.] Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Heinrich Biltz und Carl Stellbaum, *Notiz über die Darstellung von Cuminoin und Cuminil*. Zur sicheren Darst. von *Cuminoin* muß der käufliche Cuminaldehyd über die Bisulfitverb. gereinigt werden. 20 g des Aldehyds mit 40 g A. verd. u. mit Lsg. von 4 g reinem KCy in 8 g W. versetzt, werden 1½ Stunden gekocht. Zur Oxydation des Cuminoins zu Cuminil werden 2,2 g Cuminoin in 5 cem Lg. mit 0,5 g  $CrO_3$  kurz aufgeköcht. (LIEBIGS Ann. 339. 294—96. 1/5. [3/3.] Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

E. Wedekind und A. Koch, *Über Isoartemisin (δ-Oxysantonin)*. (Studien in der Santoninreihe; VII. Mittel.; Fortsetz. von Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 429; C. 1905. I. 747.) Bisher waren 3 Oxysantonine bekannt: Das Artemisin, welches neben Santonin in der *Artemisia maritima* vorkommt, und die beiden Santogenine, die sich nach JAFFÉ aus Santonin im Organismus des Hundes, bezw. Kaninchens bilden. — Die direkte Oxydation des Santonins gab kein brauchbares Resultat, dagegen konnte durch Austausch des Halogens im Chlorsantonin (l. c.) gegen Hydroxyl ein viertes Oxyderivat erhalten werden, welches wahrscheinlich neben-



stehende Formel besitzt. — Zur Darst. der als *Isoartemisin* oder *δ-Oxysantonin* bezeichneten Substanz wurde die Chlorverb. mit der berechneten Menge alkoh. KOH auf 100°, bezw. mit überschüssiger Na-Acetatlsg. auf 110—115° erhitzt. Nadeln

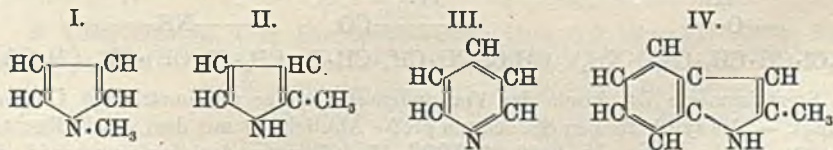
aus A.; Prismen aus Eg. oder Bzl.; F. 214—215°; ll. in Chlf., h. Eg.; unl. in Ä., Lg., W.; im Unterschied zu Santonin und Artemisin selbst in sd. NaOH fast unl.; auch gegen Barytwasser sehr beständig; ll. in k., konz.  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$ ; l. sich in h. HCl mit gelber Farbe; W. fällt aus der Lsg. einen gelben, bei 150—155° schm. Körper; nicht lichtempfindlich; durch längeres Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat, sowie durch Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin entstanden keine Acylderivate, dagegen war die Carbonylgruppe leicht nachweisbar. — *Phenylhydrazon*,  $C_{15}H_{15}O_3 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Hellgelbe, mkr. Nadelchen aus Bzl. + Essigester + Lg.; F. 176—178° unter Zers.; zll., außer in Ä. u. Lg.; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  gelbgrün, dann smaragdgrün; die orange Lsg. in konz. HCl wird beim Erwärmen grüngelb



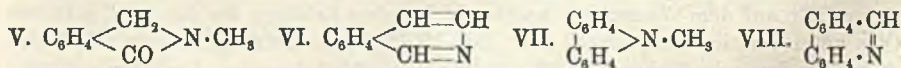
und trübt sich. — Das *Chlorsantonin* stellt man am besten so dar, dafs man fein zerriebenes Santonin mit etwas mehr als der berechneten Menge Chlorwasser bei mindestens 20° einen Tag im Licht stehen läfst; durchsichtige Blättchen der Zus.  $C_{15}H_{17}O_3Cl + H_2O$  aus A. + wenig W.; wird bei 120° nicht wasserfrei, zers. sich bei 235°; ll. in A., Chlf., Eg., h. Bzl.; wl. in W., Lg., Ä.; langsam l. in h. NaOH; in k. konz.  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$  ohne Zers. ll.; färbt sich am Licht nicht gelb;  $[\alpha]_D = -54,75^\circ$ ; Phenylhydrazon und Oxim kristallisieren schlecht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1845—51. 20/5. [11/4.] Tübingen.) STELZNER.

M. Piettre und A. Vila, *Methämoglobin*. Vff. haben früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 685; C. 1905. I. 1034) mitgeteilt, dafs das im Spektrum von frischem Blut und von Oxyhämoglobin beobachtete Band  $\lambda = 634$  unter dem Einflufs von NaF seine Stellung verändert,  $\lambda = 612$ . VILLE und DERRIEN (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 743; C. 1905. I. 1152) haben diese Veränderung auf Methämoglobinbildung bezogen. Vff. halten diese Ansicht für nicht ausreichend begründet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1350—52. [15/5.\*].) ABDERHALDEN.

Amé Pietet, *Über die pyrogene Umwandlung von methylierten Pyrrolen in Pyridinderivate*. Nach PICTET u. STEINMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2792; C. 1904. II. 531) liefert das *N-Methylpyrrol* (I.) beim Durchleiten durch schwach glühende Röhren  $\alpha$ -Methylpyrrol (II.) neben etwa 10% Pyridin (III.) u. Wasserstoff. — Da, wie Vf. feststellte,  $\alpha$ -Methylpyrrol selbst pyrochemisch in Pyridin überführbar ist, so verläuft die ersterwähnte Rk. in 2 Phasen, wobei die Base II. als Zwischenprod. auftritt. — *N-Benzylpyrrol*,  $C_8H_9N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , stellt man am einfachsten durch trockene Dest. von saurem schleimsaurem Benzylamin dar. — Als 18 g der hellgelben, bei 245—246° sd. Base durch ein schwach glühendes Rohr destilliert wurden, entstand infolge partieller Abspaltung der Phenylgruppe eine kleine Menge Pyridin, während aus dem Prod. 3 g  $\beta$ -Phenylpyridin,  $C_8H_9N \cdot C_6H_5$ , isoliert werden konnten. Hellgelbe, schwach pyridinartig riechendes Öl;  $Kp_{710} = 266-267^\circ$ . — Pikrat. Aus gelben Nadeln bestehende Kugeln aus A.; F. 161—162°. — Auch bei dieser Rk. ist die intermediäre Entstehung eines  $\alpha$ -Alkylpyridins anzunehmen, worauf sich eine der Doppelbindungen des Pyrrolringes öffnet und das erste Kohlenstoffatom der Seitenkette in  $\beta$ -Stellung zum N-Atom des Fünfringes eintritt. — Nach E. FISCHER u. STACHE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 819) bilden sich bei der Darst. von  $\alpha$ -Methylindol (IV.) aus Acetophenonphenylhydrazon, falls die Temperatur zu hoch wird,



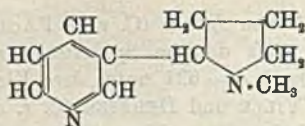
kleine Mengen *Chinolin*; die Ausbeute an letzterem wird erheblich besser (17%), wenn man die Dämpfe der Base IV durch ein glühendes Rohr leitet. — Das *N-Methylphtalimidin* (V.) wird hierbei nicht verändert, liefert aber, sobald es über glühenden Zinkstaub destilliert wird, nach GRAEBE u. PICTET (LIEBIGS Ann. 247. 304) geringe Quantitäten einer öligen Base, die Vf. jetzt als *Isochinolin* (VI.) identifiziert hat. — Das *N-Methylcarbazol* (VII.) war pyrochemisch relativ glatt (Ausbeute 40%) überführbar, welches aus dem Destillat als



$HgCl_2$ -Doppelsalz (zu Rosetten vereinigte Nadeln aus W.; F. 196°) gefällt wurde.

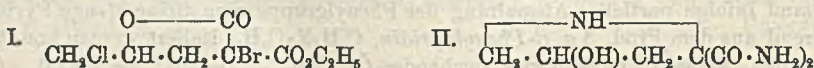
— Die Rk. ist analog der kürzlich von GRAEBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4145; C. **1904**. II. 1655) beobachteten pyrogenen B. von Phenanthren aus 9-Methylfluoren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1946—51. 20/5. [5/5.]; Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **19**. 429—38. 15/5. Genf. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.). STELZNER.

Amé Pietet, *N-Methylpyrrolidin aus Nikotin*. Nach PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 294) ist das Nikotin ein in  $\beta$ -Stellung durch einen N-Methylpyrrolidinrest substituiertes Pyridin (s. nebenstehende Formel); obwohl diese Auffassung durch die Synthese als zweifellos richtig erwiesen ist, war es bisher doch nicht gelungen, das Methylpyrrolidin selbst oder ein Derivat desselben aus dem Nikotin zu erhalten. — Vf. hat nun bei der Darst. größerer Mengen Nikotyryl durch Erwärmen von Nikotin mit  $Ag_2O$  u. W. beobachtet,

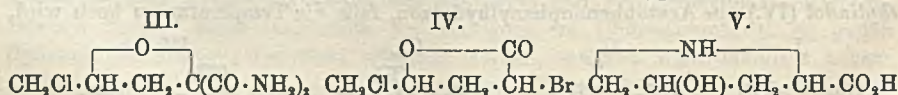


dafs hierbei, aufser der erwarteten Base, mindestens noch 3 andere Körper entstehen, die sich durch fraktionierte Dest. unschwer trennen lassen. — In der ersten Fraktion finden sich nun kleine Quantitäten einer bei 81—82° sd., durchdringend piperidinartig riechenden Base, die sich als *N-Methylpyrrolidin* erwies. — Es ist demnach als wahrscheinlich anzunehmen, dafs bei der Einw. von  $Ag_2O$  eine partielle Spaltung des Nikotins unter gleichzeitiger B. von  $\beta$ -Oxypyridin eintritt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1951—52. 20/5. [5/5.] Genf. Pharm.-chem. Lab. der Univ.) STELZNER.

Herrmann Leuchs, *Synthese von Oxypyrolidincarbonsäuren (Oxyprolinen)*. Die aus Br und  $\delta$ -Chlor- $\gamma$ -valerolakton- $\alpha$ -carbonsäure (TRAUBE und LEHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 720; **34**. 1971; C. **99**. I. 921; **1901**. II. 399) erhaltene  $\alpha$ -Bromverb. (I.) sollte mit  $NH_3$  unter Ringschließung in ein Pyrrolidinderivat (II.)



übergehen, lieferte aber hierbei ein Cl-haltiges Trimethylenoxyderivat (III.). — Die durch Verseifung der Verb. I. mit HBr gewonnene S. wandelte sich unter CO-Entw. in das Laktone (IV.) um, welches mit  $NH_3$  alles Halogen abspaltete. Aus dem Rk.-Gemisch wurden zwei stereoisomere SS. isoliert, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Cu-Salze trennen liefsen und die Zus. von Oxyprolinen (V.) hatten. —

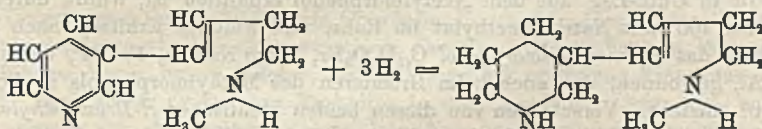


Die Stereoisomerie ist durch das Vorhandensein zweier asymmetrischer C-Atome bedingt. — Die synthetischen SS. zeigten große Ähnlichkeit mit dem von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2660; C. **1902**. II. 597) unter den Spaltungsprodd. der Gelatine aufgefundenen Oxyprolin, das die optisch aktive Form einer der synthetischen, inaktiven SS. sein kann. — *Chlormethyltrimethylenoxyddicarbonsäurediamid* (III.) wurde durch 24stündiges Stehen der Verb. I. mit konz. methylalkoh.  $NH_3$  erhalten. Nadeln aus 10 Teilen h. W.; schm. bei 214—215° (korr. 218—219°) unter Färbung; fast unl. in Chlf., Bzl., Essigester; zl. in h. A. und Methylalkohol, wl. in der Kälte; zers. sich mit HCl unter  $NH_4Cl$ -B. —  $\delta$ -Chlor- $\alpha$ -brom- $\gamma$ -valerolakton (IV.) entstand bei 1stündigem Erwärmen von 70 g der Verb. I. mit 150 g bei 0° gesättigter HBr auf dem Wasserbade und nachfolgendem Erhitzen des durch W. gefällten Öles unter vermindertem Druck auf 120—130°. Nach Beendigung der  $CO_2$ -Entw. destilliert das rohe Laktone bei 11 mm von 156—164° über. — Die Lag. von 50 g rohen Laktone in 250 ccm konz. wss.  $NH_3$  wurde nach 24stündigem Stehen zur

Trockne verdampft, der Rückstand durch  $Ba(OH)_2$  von den Ammoniums Salzen, durch  $Ag_2CO_3$  von den Haloidsäuren befreit, und schliesslich seine wss. Lsg. 1 Stunde mit Cu-Salzen gekocht. Bei dem Eindampfen der Lsg. scheidet sich zunächst das wl. Cu-Salz des (a)- $\gamma$ -Oxyprolins und aus seinen Mutterlaugen bei weiterem Einengen das Cu-Salz des (b)- $\gamma$ -Oxyprolins aus. — (a)- $\gamma$ -Oxyprolin (V.), aus seinem Cu-Salz durch  $H_2S$  erhalten, kristallisiert aus h. Methylalkohol in sechsseitigen Tafeln, schm. nach vorherigem Sintern gegen  $255^\circ$  (korr.  $261^\circ$ ) unter Zers.; sl. in W., kaum l. in A., zl. in sd. Methylalkohol; die wss. Lsg. reagiert gegen Lakmus neutral; schmeckt stark süß. Die beim Erhitzen auf den Zersetzungspunkt entweichenden Dämpfe geben Pyrrolrk. —  $Cu(C_6H_8O_3N)_2 + 4H_2O$ . Mkr. tiefblaue, in W. swl. Prismen. —  $\beta$ -Naphthalinsulfoderivat,  $C_8H_5O_2N \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ . Prismen aus h. A., vierseitige Tafeln aus Essigester; F.  $183-184^\circ$  (korr.  $186-187^\circ$ ); zl. in h. W., swl. in k. W., Ä., Bzl., Chlf., PAe., ll. in h. A. — (b)- $\gamma$ -Oxyprolin (V.), aus seinem Cu-Salz mittels  $H_2S$  dargestellt; wetzsteinförmige Kristalle aus W.; F.  $245^\circ$  (korr.  $250^\circ$ ) unter Gasentw.; ll. in W., wl. in Methylalkohol; die wss. Lsg. reagiert gegen Lakmus schwach sauer u. hat einen faden Geschmack; gibt beim trocknen Erhitzen Pyrrolrk. —  $Cu(C_6H_8O_3N)_2$ . Mkr., sechsseitige, tiefblaue Tafeln aus h. W.; zl. in h. W., unl. in A. — Di- $\beta$ -naphthalinsulfo-(b)- $\delta$ -oxyprolin,  $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_7O_2N \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ , aus  $\beta$ - $\gamma$ -Oxyprolin und  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid in Ä. bei Ggw. von NaOH. Mkr. Nadeln aus Chlf.; F.  $178-179^\circ$  (korr.  $181-182^\circ$ ); kaum l. in Ä. und W., zl. in h. Bzl., Toluol; ll. in h. A., sl. in Chlf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1937—43. 20/5. [8/5.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

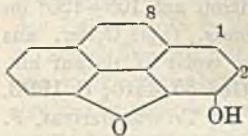
Emil Maass, Über die Reduktion des Metanikotins mit Natrium und absolutem Alkohol. Die Rk. führt nach der Gleichung:



recht glatt zum Hexahydrometanikotin,  $C_{10}H_{20}N_2$ . Öl; Kp.  $251-252^\circ$ ;  $D^{15}$  0,944; im Gegensatz zum Metanikotin in Ä. sl.; riecht ähnlich wie Piperidin; optisch-inaktiv. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1831—32. 20/5. [26/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Kgl. Kriegsakad.)

STELZNER.

E. Vongerichten, Über Morphenolderivate. Dem  $\beta$ -Methylmorphimethin, durch dessen Spaltung der Morphenolmethyläther gewonnen wird, liegt ohne Zweifel die Struktur des Morphenols der beifolgenden Formel zu Grunde. Die Gruppe  $CH_2CH_2N(CH_3)_2$ , die das Morphenol zu  $\beta$ -Methylmorphimethin ergänzt, dürfte dann an Stelle 1 oder 8 stehen. Bei der Bromierung des Methylmorphenols wie des Acetylmorphenols entsteht ein von dem aus Brommorphin erhältlichem Brommethylmorphenol verschiedenes Monobromderivat. Diese beiden Bromkörper verhalten sich bei fast gleichen physikalischen Eigenschaften verschieden bei der Oxydation u. bei weiterer Substitution. So entsteht bei dem Körper aus Brommorphin ein Dibromderivat, während das Prod. aus Methylmorphenol ein Bromadditionsprodukt liefert, das völlig dem Additionsprod. von Brom an Phenanthren entspricht, wie dieses sehr unbeständig ist u. bei wenig über  $100^\circ$  reichliche Mengen HBr unter Übergang in ein Dibromderivat entwickelt. In der B. des Dibromids erblickt Vf. einen weiteren Beweis für die Annahme obiger Strukturformel, indem, wie beim Phenanthren, auch beim



Brommethylmorphenol zwei Bromatome an die Brückenkohlenstoffe sich addieren, die in keiner Weise mit dem Brückensauerstoff in Verb. stehen. Dafs die so leichte Substitution eines H des Morphins durch Cl, Br oder NO<sub>2</sub> in dem Benzolkern stattfindet, in dem das Phenolhydroxyl des Morphins enthalten ist, liefs sich zwar nicht an den N-freien Spaltprod., z. B. des Brommorphins, wohl aber an dem *acetylierten Aminomethylmorphol* erweisen. Denn dieses, ein Spaltprod. aus *Nitro-*, bezw. *Aminocodein* (vgl. folgendes Ref.), liefert ein Oxydationsprod., auf Grund dessen Eigenschaften anzunehmen ist, dafs die ein H-Atom substituierende Gruppe des Morphins im Diphenylkern des Phenanthrens enthalten ist.

*α- und β-Brommorphenolmethyläther.* Brommorphin (LIEBIGS Ann. 297. 213; C. 98. I. 118) wurde in *Brommethylmorphimethin* übergeführt, das mit CH<sub>3</sub>J ein swl. *Jodmethylat*, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>BrNO<sub>3</sub>JCH<sub>3</sub>, F. 252°, liefert. In den Mutterlaugen blieb ein amorphes *Jodmethylat*, wohl identisch mit dem durch Kochen des kristallisierten *Jodmethylats* mit konz. NaOH entstehenden *Jodmethylat*. Aus der wss. Lsg. des kristallisierten *Jodmethylats* schied sich durch Kochen mit konz. NaOH ein braunes, in der Kälte erstarrendes Öl ab. Aus diesem *Jodmethylat* wurde nach Einw. von Ag<sub>2</sub>O und Eindampfen zur Trockne *Brommethylmorphenol* erhalten. In derselben Weise liefs sich auch *Methylmorphenol* in einer Ausbeute über 60% gewinnen. — Das aus dem Brommethylmorphenol durch CrO<sub>3</sub> + Eg. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2439; C. 97. II. 1183) bereits erhaltene Prod. ist wahrschein-

lich ein *Diphenanthrylderivat* der Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{BrO}_2 \cdot \text{C}_{15}\text{H}_7\text{BrO}_2$ , aus Nitrobenzol, Kristalle, F. 330°, während es sich bei dem anderen Oxydationsprodukt, das mit o-Toluyldiamin in essigsaurer Lsg. ein Azin bildet, wohl um ein bromhaltiges *Orthochinon* handelt. — Aus dem *Bromacetylmorphenol*, C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Br, F. 208°, das durch Br in Chlf.-Lsg. aus dem Acetylmorphenol erhältlich ist, wurde durch Verseifen bei 100° mit Natriummethylat im Rohr, und weiteres Erhitzen nach Zusatz von CH<sub>3</sub>J das *Brommethylmorphenol* C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br, lange Nadeln, F. 124°, wl. in k., l. in h. A., gewonnen, das auch beim Bromieren des Methylmorphenols in CS<sub>2</sub>-Lsg. unter 0° entsteht. Verschieden von diesen beiden identischen *β-Brommethylmorphenolen* ist das aus Brommorphin darstellbare *α-Brommethylmorphenol*, F. 124°. Dasselbe gibt bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> + Eg. hauptsächlich das obige Diphenanthrylderivat und mit Br in CS<sub>2</sub>-Lsg. unter 0° ein *Dibrommethylmorphenol*, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln, F. 203°, zwl. in Chlf. und Eg. *Bromacetylmorphenol*, F. 208°, gibt mit CrO<sub>3</sub> + Eg. ein bromhaltiges *Chinon*, das mit o-Toluidin in Eg. ein *Azin*, C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Kristallmasse, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit blauer, beim Verdünnen mit W. mit roter, in NaOH mit bräunlichgelber Farbe, bildet. Mit Brom in CS<sub>2</sub> liefert das *β-Brommethylmorphenol* ein *Bromadditionsprodukt*, das beim Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ständig HBr entwickelt und auch beim Erhitzen auf 105—120° im Ölbad sich weiter zers. unter B. eines *Dibrommethylmorphenols*, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus Eg. weisse Kristalldrüsen, F. etwa 200°. In einer Anmerkung weist Vf. darauf hin, dafs im *Dibrommethylthebaol* aus Thebaol (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 4410; C. 1903. I. 343) kein einheitlicher Körper vorlag. Es wurde daraus ein Tribromderivat, F. gegen 170°, und ein Gemenge von Dibromkörpern, F. 105—120°, isoliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1851—57. 20/5. [11/4.] Jena. Chem. techn. Univ.-Inst.)

ROTH-Breslau.

E. Vongerichten und C. Weilinger, *Über Aminocodein*. (Vgl. vorst. Ref.) Beim 2-stdg. Kochen von *Nitrocodein*, F. 217°, in etwa der 10-fachen Menge CH<sub>3</sub>OJH (+ etwas A.) am Rückfluskühler mit CH<sub>3</sub>J entsteht das *Jodmethylat*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>J, Kristallmasse, das beim Kochen mit 25%ig. NaOH das *Nitromorphimethin*, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus verd. A. gelbliche Nadeln, F. 214—215° (*Jodmethylat*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>J, aus alkoh. Lsg. gelbe Nadeln), liefert. Die Morpholspaltung ergab unbefriedigende

Resultate, besser gelang dieselbe beim *Aminomethylmorphimethin*. Nitrocodein wurde in Eg.-Lsg. mit überschüssigem Zinn etwa 1 Stunde gekocht, in W. gegossen, das Filtrat mit NaOH alkal. gemacht, mit Chlf. k. ausgezogen und der Chlf.-Rückstand 1 Stunde mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  umkristallisiert, bildet das *Diacetylamino-codein*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_2$ , flache, weisse Nadeln, F.  $120^\circ$ , die beim 2-stdg. Erhitzen mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Lsg. das entsprechende *Jodmethylat*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2\text{JCH}_3$ , weisse Nadeln, F.  $251\text{--}252^\circ$ , all. in W., ergeben. Dieses liefert bei 2-stdg. Kochen mit etwa der 10-fachen Menge Acetanhydrid und 1 Mol. Silberacetat und darauffolgendes 36-stdg. Erhitzen im Einschmelzrohr bei  $160\text{--}170^\circ$  das *Diacetyl-* oder richtiger *Triacetylamino-methylmorphol*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  schwach gelbliche Nadeln, F.  $178\text{--}179^\circ$ , l. in alkoh. NaOH mit bräunlicher Farbe. Die Oxydation führte zu einem N-haltigen *Chinon*, verschieden von dem zu erwartenden Acetylmethylmorpholchinon, wenn bei der Nitrierung des Codeins die Nitrogruppe an einen Brückenkohlenstoff gebunden wäre. Die erhaltene rote Chinonmasse gab, mit Natriumbisulfit gekocht und filtriert, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine gelbe Fällung, die sich in alkoh. NaOH tiefgrün löst, mit Essigsäure sich blaurot färbt und auf Zusatz von HCl unter B. einer bräunlichen Fällung verschwindet. Bei Lsg. des Chinons in wss. NaOH fällt durch Essigsäure das *Amino-chinon* in blauschwarzen Flocken aus, l. in A. oder Chlf. mit violetter Farbe. Nebenprod. bei der Oxydation war ein aus Eg. in roten Nadeln kristallisierender *Körper*, F.  $240^\circ$ , l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit blauroter und in alkoh. NaOH mit kirschroter Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1857—59. 20/5. [11/4.] Jena. Chem.-techn. Univ.-Inst.) ROTŦ-Breslau.

J. Gadamer, *Über Corydalisalkaloide*. 3. Mitteilung. Vf. berichtet zunächst über die Ergebnisse einer von F. Peters (Diss. Marburg 1904) ausgeführten *physiologischen Unters. der 8 Corydalisalkaloide*, Corydalin, Corybulbin, Corycavin, Bulbocapnin, Corytuberin, Isocorybulbin, Corycavinin u. Corydin. Die an Kalt- u. Warmblütern ausgeführten Verss. haben gezeigt, daß die vom Vf. getroffene Einteilung der Alkaloide nach ihrem chemischen Verhalten in die Corydalin-, Corycavin- u. Bulbocapningruppe im allgemeinen richtig ist. Nur das Corytuberin, welches Vf. zur Bulbocapningruppe gerechnet hat, gehört physiologisch nicht in diese Gruppe, sondern nimmt in pharmakologischer Beziehung eine ähnliche Sonderstellung ein, wie in chemischer. Während alle anderen Alkaloide morphiumartig wirken u. das Herz angreifen, ist dies beim Corytuberin nicht der Fall. Im übrigen unterscheiden sich die drei chemischen Gruppen in ihrer physiologischen Wirkung derart, daß die Corydalingruppe eine Lähmung des Rückenmarks, die Corycavingruppe eine Erregung motorischer Centren u. die Bulbocapningruppe, wenigstens bei Fröschen, eine Steigerung der Reflexerregbarkeit hervorruft. In praktischer Richtung dürfte nur das Bulbocapnin in Betracht kommen, u. zwar wegen seiner Eigenschaft, auf Katzen u. vielleicht auch auf Pferde, Rinder u. a. m. beruhigend zu wirken. — Aus dieser physiologischen Unters. ergibt sich ferner, daß die Wrkg. des Corycavinins von der des Protopins so wesentlich verschieden ist, daß man an solch' nahe Beziehungen zwischen diesen beiden Alkaloiden, wie sie Vf. früher angenommen hat — in *Corydalis cava* sei das Protopin durch Corycavinin ersetzt — nicht mehr gut denken kann.

Von O. HAARS (s. die beiden folg. Reff.) ist auch in dem blühenden Kraut von *Corydalis cava* Protopin nicht gefunden worden, dagegen führte die Unters. des Krautes zur Entdeckung von zwei neuen, bisher in den Wurzeln nicht aufgefundenen Alkaloiden. — Früheren Unterss. des Vfs. zufolge entstehen bei der Reduktion des Dehydrocorydalins unter Umständen zwei inaktive Isomere des natürlichen Corydalins vom F.  $135$ , bzw.  $158\text{--}159^\circ$ , von denen das letztere sich in zwei optische Antipoden spalten liefs. Die letztere Verb. stellte Vf. mit der Traubensäure,

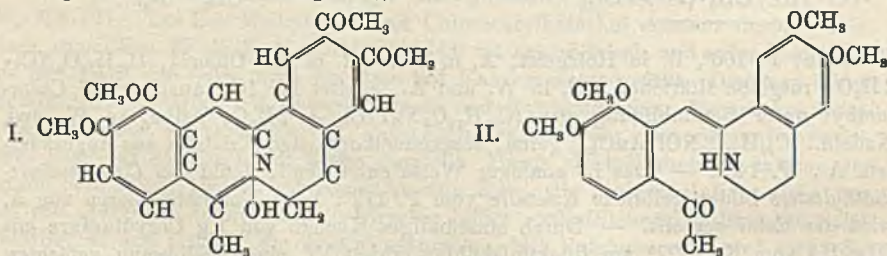
die nicht spaltbare mit der Mesoweinsäure in Parallele. Die Unterss. von HAARS haben aber ergeben, daß diese Auffassung nicht richtig sein kann, da von den beiden Antipoden die rechtsdrehende mit dem natürlichen Corydalin nicht identisch ist. Die gespaltene Base kann also eigentlich nur der Mesoweinsäure entsprechen und soll daher auch Mesocorydalin genannt werden. Dann müßte aber die bei 135° schm. die racemische Verb. sein, doch gelang bisher nicht, sie zu spalten. Vf. hofft, die Entscheidung über diese Frage auf einem anderen Wege (vergl. die folg. Ref.) herbeiführen zu können. (Arch. der Pharm. 243. 147—54. 13/4. [26/2.] Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

**Otto Haars**, *Die Alkaloide der oberirdischen Teile von Corydalis cava und Corydalis solida*. Die Verarbeitung des Krautes dieser beiden Pflanzen erfolgte nach den Angaben von GADAMER (Arch. der Pharm. 240. 21; C. 1902. I. 529). Hierbei wurde als Hauptbestandteil *Bulbocapnin*,  $C_{10}H_{19}O_2N$ , abgeschieden; in den Mutterlauge fanden sich noch zwei neue Alkaloide in geringer Menge, aber kein Protopin. — Das eine *Alkaloid*,  $C_{21}H_{31}O_8N$ , wurde aus 18 kg trockenen Krautes von *Corydalis cava* in einer Ausbeute von 1,5 g isoliert; es ist durch seine Unlöslichkeit in A. u. seine Linksdrehung ausgezeichnet. Gelblichweiße Kristalle aus Chlf. + A., F. 230°, zl. in w. Chlf., unl. in A. u. Ätzalkalien,  $[\alpha]_D^{20} = -112,8^\circ$  (0,2607 g gel. in 25 ccm Chlf.); enthält keine freien Phenol- u. keine Methoxylgruppen. Das Goldsalz ist ein fleischfarbener, flockiger, in W. swl. Nd., das Pt-Salz ein gelblichweißes, flockiges, bei 214° schm., in w. W. u. A. l. Pulver. Durch konz.  $H_2SO_4$  wird das Alkaloid nicht, durch konz.  $HNO_3$  nach einiger Zeit intensiv gelb gefärbt. ERDMANN'S Reagens ruft eine gelbe, dann hellgrüne, schließlich schmutzig rötliche, FRÖHDE'S Reagens eine grüne, dann blauschwarze bis violette, Vanadinschwefelsäure eine grüne, dann blaurötliche Färbung hervor.

Aus der durch HCl neutralisierten, vom A. befreiten Mutterlauge des eben beschriebenen Alkaloids liefs sich durch Füllen mit Rhodanammionium ein weiteres *Alkaloid*,  $C_{21}H_{23}O_7N$  oder  $C_{21}H_{25}O_7N$ , in einer Menge von 0,5 g gewinnen. Durchsichtige, stark lichtbrechende, rechteckige Prismen aus A., F. 137,5°, ll. in Alkohol,  $[\alpha]_D^{20} = +96,8^\circ$  (0,4425 g gel. in 25 ccm A.), zeigt die Eigenschaft der Tribolumineszenz, enthält 2 Methoxyl- und eine Methylimidgruppe. Durch konz.  $H_2SO_4$  wird das Alkaloid bräunlich, dann kirschrot, endlich violett, durch konz.  $HNO_3$  rotbraun gefärbt; FRÖHDE'S Reagens ruft eine kornblumenblaue, ERDMANN'S Reagens eine dunkelblaue, später in Grün übergehende, Vanadinschwefelsäure eine hellblaue, später in Grün umschlagende Färbung hervor. (Arch. der Pharm. 243. 154—65. 13/4. u. 6/5. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

**Otto Haars**, *Untersuchungen über die Konstitution des Corydalins*. Vf. hat auf Veranlassung von J. GADAMER die von DOBBIE u. LAUDER durchgeführten Oxydationen des Corydalins nachgeprüft. — Das von DOBBIE u. MARSDEN aus dem Nitrat des Dehydrocorydalins durch NaOH abgeschiedene Dehydrocorydalin,  $C_{22}H_{23}O_4N \cdot 4H_2O$ , kann die gesuchte freie Base nicht gewesen sein, da schon die Ggw. geringer Spuren von W. und der Zutritt der atmosphärischen Luft eine Zers. der freien Base, bezw. eine Carbonatb. bewirken. Die weitere Unters. hat dann ergeben, daß das Dehydrocorydalin nicht, wie DOBBIE und MARSDEN annehmen, eine tertiäre, sondern eine quartäre Base ist, die in ihren Salzen und in wss. Lsg. als echte quartäre Ammoniumbase (I.) reagiert, in freiem, isoliertem Zustande als Pseudobase (Ketonformel II.) aufzufassen ist. Vgl. hierzu J. GADAMER, Arch. der Pharm. 243. 12; C. 1905. I. 938. Dem *Dehydrocorydalin* kommt demnach die Formel  $C_{22}H_{25}O_6N$  zu. Zur Darst. der freien Base versetzt man die wss. Lsg. des Sulfats mit 50%ig. Kalilauge, schüttelt die freie Base mit absol. Ä. aus, trennt die

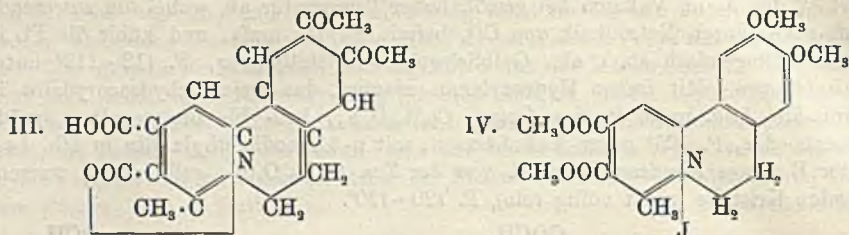
äth. Lsg. sofort ab, trocknet sie in einem verschlossenen Gefäß über KOH, destilliert  $\frac{2}{3}$  des Ä. im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur ab, wobei die zutretende Luft zuvor durch Natronkalk von  $\text{CO}_2$  befreit werden muß, und kühlt die Fl. in einem Kältegemisch stark ab. Gelblichweißes Kristallpulver, F. 112–113° unter Aufschäumen. Mit freiem Hydroxylamin reagiert das freie Dehydrocorydalin in alkoh.-äth. Lsg. unter B. des *Oxims*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ , hell- bis orangegelbe, spröde Rhomboeder, F. 165° unter Aufschäumen, mit p-Aminodimethylanilin in äth. Lsg. unter B. eines *Kondensationsprod.* von der Zus.  $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{N}_3$ , gelbbraune, warzenförmige Kristalle (nicht völlig rein), F. 120–130°.



Bei der Reduktion des Dehydrocorydalins entstehen, wie GADAMER u. WAGNER beobachtet haben, bisweilen 2 inaktive, mit dem natürlichen Corydalin isomere Basen, von denen die n. bei 135°, die nur in einzelnen Fällen erhaltene bei 158 bis 159° schm. Letztere Base ist von GADAMER durch Bromkampfersulfosäure in eine rechtsdrehende u. eine linksdrehende Modifikation zerlegt worden. Die Verss. des Vfs., die Bildungsbedingungen der inaktiven Base vom F. 158–159° aufzufinden, verliefen ergebnislos. Spaltungsverss. mit dem noch vorhandenen Material (1,55 g) ergaben folgendes. Das Chlorhydrat dieses *i-Corydalins* kristallisiert mit 2 Mol., dasjenige des l-Spaltungsprod.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -85,19^\circ$  (0,2140 g gel. in 15 ccm W.), sowie dasjenige des d-Spaltungsprod.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +82,33^\circ$  (0,2157 g gel. in 15 ccm W.) mit je 0,5 Mol. Kristallw. Während das *natürliche Corydalin* nach SACHS monoklin auftritt, kristallisierten die aus der i-Base vom F. 158–159° gewonnenen d- u. l-Basen, F. in beiden Fällen 152–153°, im rhombischen System. Die i-Base vom F. 158 bis 159° kann also entgegen der früheren Angabe von GADAMER nicht das r-Corydalin sein, vielmehr müssen die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen, als GADAMER bisher angenommen hat, d. h. das i-Corydalin vom F. 158–159° muß dem Typus Traubensäure-i-Weinsäure, das i-Corydalin vom F. 135° dem Typus Traubensäure entsprechen. Obgleich die Verss. des Vfs., das i-Corydalin vom F. 135° durch *Tetraacetylchinasäure*,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -22,50^\circ$  (in A., c = 5,120), zu spalten, mißlangen, so dürfte dennoch in der i-Base vom F. 158–159° das i-Corydalin, in der i-Base vom F. 135° das r-Corydalin vorliegen. Das erstere erhält jetzt die Bezeichnung *r-Mesocorydalin*, seine Komponenten die Bezeichnungen *d-* u. *l-Mesocorydalin*. Für die Base vom F. 135° bleibt dann die Bezeichnung *r-Corydalin* übrig. — Tetraacetylchinasäures Corydalin, gelbliches Kristallpulver aus Chlf. + Lg., F. 115–117°.

Für die *Corydinsäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ , ergibt sich unter Berücksichtigung der neuen Dehydrocorydalinformel nachstehende Betainformel III., die durch das Verhalten der S. beim Titrieren und das Verhalten des Methylsters bei der Bildung seiner Salze — der Ester verhält sich wie eine quartäre Ammoniumbase — weiter gestützt wird. Aus heißem Wasser, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, kristallisiert die S. teils in durchsichtigen rhomboedrischen Kristallen mit 1 Mol. Kristallw. (F. 224°), teils in gelben, undurchsichtigen Nadelchen mit 2 Mol. Kristallw. (F. 218°). Durch Erhitzen einer Lsg. von 0,5 g Corydinsäure in 3 ccm 6%ig., methylalkoh. Kalilauge mit einem geringen Überschuss von Jodmethyl im Rohr auf 80–90° er-

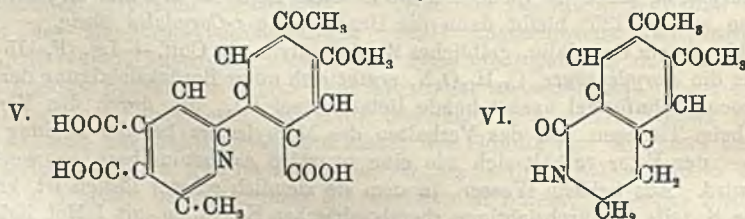
hielt Vf. das Jodid des *Corydinsäuredimethylesters*,  $C_{20}H_{22}O_6NJ \cdot 4H_2O$  (IV.), rotgelbe



Kristalle, F.  $100^\circ$ , ll. in Holzgeist, A. u. W., unl. in Ä. Chlorid,  $C_{20}H_{22}O_6NCl \cdot 4H_2O$ , rotgelbe Blättchen, sll. in W. und A., spaltet bei  $100^\circ$  anscheinend Chlormethyl unter Betainbildung ab.  $(C_{20}H_{22}O_6N)_2PtCl_6 + 2H_2O$ , gelbe, in W. swl. Nadeln.  $C_{20}H_{22}O_6NCl \cdot AuCl_3$ , gelbe, stecknadelkopffartige Kristalle aus angesäuertem A., F.  $145^\circ$ . — Das in analoger Weise entstehende Jodid des *Corydinsäurediäthylesters* bildet gelbliche Kristalle vom F.  $112^\circ$ ; beim Umkristallisieren aus A. wird der Ester verseift. — Durch einstündiges Kochen von 1 g Corydinsäure mit 20 g HJ vom Kp.  $127^\circ$  am Rückflusskühler erhielt Vf. einen gelbbraun gefärbten kristallinischen Körper von der Zus.  $C_{14}H_9N(OH)_3(COOH)_2$ , F.  $278^\circ$  unter Zers., l. in Alkalien mit rotbrauner Farbe, in W. noch schwerer l., als die Corydinsäure. — Durch Zn u.  $H_2SO_4$  oder Sn u. HCl wird die Corydinsäure reduziert, doch gelang es nicht, größere Mengen der farblosen, hydrierten S. (F.  $245^\circ$ ) zu isolieren. — Neben der Corydinsäure haben DOBBIE und MARSDEN bei der Oxydation des Corydalins durch h. verd.  $HNO_3$  Oxalsäure u. Methylpyridintricarbonsäure gefunden. Oxalsäure konnte Vf. gleichfalls leicht nachweisen, dagegen gelang ihm die Isolierung der zuletzt genannten S. hier nicht.

Die durch Oxydation der Corydinsäure mit h.  $KMnO_4$ -Lsg. entstehende *Corydilsäure*,  $C_{17}H_{16}O_8N + 2H_2O$ , bildet weiße Nadeln vom F.  $228^\circ$ , l. in viel sd. W., unl. in den üblichen Lösungsmitteln. Die S. ist nicht, wie DOBBIE und LAUDER angeben, gleichzeitig eine dreibasische S. und eine sekundäre Base, sondern eine dreibasische S. und eine tertiäre Base (Formel V.), denn sie bildet beim Erhitzen mit überschüssigem Jodmethyl und der berechneten Menge 6%ig. methylalkoh. Kalilauge im Rohr auf  $80-90^\circ$  das *Jodmethylat des Corydilsäuremethylesters*,  $C_{20}H_{21}O_8N \cdot CH_3J$ , citronengelbe, sternförmig gruppierte Säulen, F.  $142^\circ$  unter Aufschäumen, ll. in A. und Holzgeist, l. in w. W. Nitrat,  $C_{21}H_{24}O_8N \cdot NO_3 + 2H_2O$ , schwach gelblich gefärbte, rhombische Säulen, F.  $102^\circ$ . — Die weiteren von DOBBIE u. MARSDEN angegebenen Oxydationsprodd. der Corydinsäure, nämlich m-Hemipinsäure und Methylpyridintricarbonsäure, hat Vf. ebenfalls nachweisen können.

Das nach den Angaben von DOBBIE u. LAUDER durch Oxydation des Corydalins mittels  $KMnO_4$  in der Kälte dargestellte *Corydaldin*,  $C_{11}H_{13}O_3N$  (VI.), bildet stark



lichtbrechende, monosymmetrische, zuweilen etwas violett gefärbt erscheinende Kristalle, F.  $173^\circ$ ;  $a:b:c = 1,6181:1:2,7827$ ,  $\beta = 125,52^\circ$  (kristallographische Unterss. von SACHS). — Abgesehen von Einzelheiten, die auf die Anschauung über



die Konstitution des Corydalins ohne Einfluß sind, ergibt sich aus den vom Vf. erhaltenen Resultaten eine schöne Übereinstimmung mit den Angaben der genannten englischen Autoren. (Arch. der Pharm. **243**. 165—97. 6/5. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

**Henry Drysdale Dakin**, *Die Synthese von dem Adrenalin verwandten Substanzen*. Über die Darst. von dem Adrenalin verwandten Verb. ist kürzlich von anderer Seite berichtet worden (DRP. 157300; C. 1905. I. 315). Unabhängig hiervon ist Vf. zu folgenden Ergebnissen gelangt. *Methylaminoacetylkatechol*,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ , das aus Methylamin und Chloracetylkatechol entsteht (STOLZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4149; C. 1904. II. 1743) ist kristallinisch und schm. bei  $232^\circ$ . Aus den Lsgg. der Salze wird die Base mit Natriumacetat gefällt. Die Base bildet kristallinische Derivate mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfit. Natürliches *Adrenalin* wird meist als sekundärer A. angesehen, während die eben genannte synthetische Base das entsprechende Keton darstellt. Durch elektrolytische Reduktion des Ketons oder seiner Disulfitverb. entsteht eine *Base*, die wahrscheinlich nicht mit dem rac. Adrenalin identisch ist. Dieselbe bildet zerfließliche kristallinische Salze (Chlorhydrat und Oxalat), die neutral reagieren. Mit Natriumacetat wird nicht die freie Base gefällt. Das Chlorhydrat gibt einen Nd. mit Ferrocyankalium. Es wird von W. in der Hitze, von Alkali schon in der Kälte zers. Physiologisch ähnelt es dem Adrenalin. Bei Zusatz von  $NH_3$  zu den Lsgg. der Salze fällt die Base als amorpher weißer Nd., unl. in den meisten Lösungsmitteln. Geht beim Aufbewahren in eine braune basische M. über; es ähnelt hierin dem  $\omega$ -Aminoacetophenon. Nach dem obengenannten DRP. entsteht aus Methylaminoacetylkatecholsulfat u. Aluminiumspänen bei Ggw. von Merkurisulfat eine Base, die wahrscheinlich mit der eben beschriebenen Verb. identisch ist, und für die die Formel  $(OH)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot CH_3$  angenommen wird. Ist dies der Fall, so muß die Formel des natürlichen Adrenalins modifiziert werden, doch hält Vf. die Konstitution der synthetischen Base nicht für sicher. Homologe Basen von ähnlichen chemischen und physiologischen Eigenschaften entstehen durch elektrolytische Reduktion der Ketonbasen, die aus verschiedenen Aminen mit Chloracetylkatechol erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 154—55. 12/5.)  
POSNER.

## Physiologische Chemie.

**Th. Bokorny**, *Über Reaktionen der lebenden Zellen auf stark verdünnte Lösungen verschiedener Stoffe*. Beobachtungen über chemische Reizwirkungen sehr verdünnter Lsgg. verschiedenartiger Verb. (Sublimat,  $CuSO_4$ , Bleiessig,  $FeSO_4 + 7H_2O$ ,  $FeCl_2$ , Hydrochinon, Pyrogallol, Kaffein). (PFLÜGERS Arch. **108**. 216—36. 15/5.) ABDERH.

**G. F. Mason**, *Das natürliche Vorkommen von Benzoesäure in Preiselbeeren*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß *Benzoesäure* in Preiselbeeren natürlich vorkommt, u. zwar steigt der Gehalt im Verlauf der Reifungsperiode. Der größte Gehalt, der gefunden wurde, betrug 1 Teil in 2000 Tln. Beeren. Dies ist mehr, als bei den am leichtesten verderblichen Nahrungsmitteln als Konservierungsmittel angewendet wird. In Weinbeeren wurde keine Spur von Benzoesäure gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 613—14. Mai. [16/3.]. Pittsburg, Pa. H. J. HEINZ Co.) ALEXANDER.

**Eug. Charabot und Alex. Hébert**, *Verbrauch von Riechstoffen bei der bleichsüchtigen Pflanze*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 580—85. 5/5. — C. 1905. I. 888.)  
DÜSTERBEHN.

Eng. Charabot und G. Laloue, *Aufeinanderfolgende Verteilung des Esdragols und der Terpenverbindungen in den verschiedenen Organen einer einjährigen Pflanze.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 585—99. 5/5. — C. 1905. I. 1106.) DÜSTERBEHN.

K. Moeckel, *Der Gesamtfettgehalt und die Fettverteilung im Körper eines fetten Hundes.*

Gewicht des Hundes = 11100 g.

	Gewicht in g	Gewicht in % des Körper- gewichts	Fett in g	Fett in % der betreff. Organe	Fett in % des Körper- gewichts	Fett in % d. gesamt. Körper- fettes
Fell . . . . .	1358	12,23	517,7	38,12	4,664	17,96
Unterhautfett . . .	998	8,99	867,6	86,94	7,817	30,11
Muskeln . . . . .	4400	39,64	861,7	19,59	7,763	29,90
Eingeweide ohne Leber . . . . .	1284	11,57	381,6	29,72	3,437	13,24
Leber . . . . .	266	2,40	35,6	13,37	0,321	1,13
Knochen . . . . .	1718	15,48	207,5	12,08	1,870	7,20
Gehirn . . . . .	84	0,76	10,7	12,74	0,096	0,37

(PFLÜGERS Arch. 108. 189—91. 15/5. Bonn. Physiol. Lab.)

ABDERHALDEN.

J. Galimard, *Über das Keratin der Natterneier.* (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1354; C. 1904. II. 243.) Die Eier der Ringelnatter (*Tropidonotus natrix*) enthielten 58,94% W. u. in W. l. Salze, 21,81% Fett und Lecithin, 0,72% in  $H_2SO_4$  l. Albumine, 5,81% in NaOH l. Albumine und 12,71% Rohkeratin. Bei der Behandlung mit HCl lieferte das Keratin 85,47% unl. Eiweißstoffe u. 14,53% Mineralbestandteile, in der Hauptsache Calciumphosphat. Die Elementaranalyse des so gereinigten Keratins ergab 50,64% C, 7,84% H, 12,03% N, 0,2% S und Spuren von P. Durch 16-stündiges Kochen mit 30%ig.  $H_2SO_4$  zerfiel das Keratin in 0,32% Arginin, 1,45% Lysin, 0,3% Histidin, 0,6% Tyrosin, 19,4% Leucin und 77,93% Aminosäuren und Huminsubstanzen. Cystin war unter diesen Spaltungsprodd. nur qualitativ nachweisbar. (J. Pharm. Chim. [6] 21. 499—501. 16/5. Lyon.)

DÜSTERBEHN.

E. Seligmann, *Über den Einfluss einiger Aldehyde, besonders des Formalins, auf die Oxydationsfermente der Milch und des Gummi arabicum.* Mit einem Anhang über die Haltbarkeit der Formalinmilch. Vf. hat über die Katalase (*Superoxydase*) und die „direkten“ u. „indirekten“ *Oxydasen* in der Milch (BOURQUELOT) Unterss. angestellt. Die ersteren *Oxydasen* besitzen die Eigenschaft, den Luft-O so zu aktivieren, daß er mit oxydierbaren Körpern Verbb. eingeht, während die indirekten *Oxydasen* bei Ggw. von  $H_2O_2$  oder anderen Peroxyden *Oxydationen* herbeiführen. Dieser Unterschied kann als prinzipieller aber nicht gelten. — Die 3 Fermentarten kommen in der Milch vor; die direkte *Oxydase* findet sich darin nur in Spuren. Die Verss. über den Einfluss des Formalins auf die genannten Fermente berücksichtigen vorzugsweise einen Zusatz von 1 : 5000.

Soweit die bisherigen Prüfungen des Vfs. schliessen lassen, wird die *Superoxydase* der Milch im wesentlichen von Bakterien geliefert, die isoliert wurden. Sie sterben bei der Säuerung der Milch ab, werden von der erwähnten Menge Formalin nicht beeinträchtigt, und daher kommt es, daß solche Formalinmilch, namentlich ältere,  $H_2O_2$  intensiver zers., als Milch ohne Formalinzusatz. Die *Katalasebakterien* der Milch (Kokken) spalten in Reinzucht u. nach der Autolyse  $H_2O_2$ , geben jedoch keine für *Oxydasen* charakteristischen Rkk.

Der Formalinzusatz zur Milch steigert die Reaktionsgeschwindigkeit und Intensität der Oxydasen; er wirkt sogar auch noch insofern, als die Milchoxydasen längere Zeit auf 100° erhitzt werden können, ohne daß ihre Oxydationsfähigkeit wesentlich beeinträchtigt wird. Versetzt man eine gekochte Milch mit Formalin (1 : 5000), so gibt diese Milch, die vor dem Zusatz ohne Oxydasenrk. war, jetzt bald wieder die charakteristischen Färbungen. Daraus muß man schließen, daß das Formalin nicht nur die „Oxydasen“ der Milch vor der vollkommenen Zerstörung durch Hitze schützt, sondern selbst die bereits angegriffenen und reaktionslosen Enzyme wieder aktionsfähig macht, so daß also gekochte, reaktionslose Milch durch Formalinzusatz wieder aktiviert wird. Als Reagenzien für die Unterss. dienen Ursol D, p-Phenylendiamin, Dimethyl-p-phenylendiamin, p-Aminophenol und Guajakol. — Eine Reihe anderer Aldehyde und diesen nahestehender Verb. (Acetone), auch Ameisensäure ( $\text{HCO}\cdot\text{OH}$ ), übt zwar einen gewissen, begünstigenden Einfluss auf die Milchoxydasen aus, aber er ist gegenüber der Wrkg. des Formaldehyds gering u. richtet sich scheinbar nach der Konstitution der Verb. Man könnte demnach annehmen, daß je lockerer gebunden die Aldehydgruppe in einer Verb. vorkommt, sie um so stärker das Enzymmol. beeinflusse und die beschriebenen Erscheinungen verursache.

Die *Oxydationsfermente des Gummi arabicum*s weichen nach der angegebenen Richtung hin von denen in der Milch in vieler Hinsicht ab; ihre Wrkg. wird durch den Zusatz von Aldehyd kaum beeinflusst. Es wurden auch Verss. zur Abscheidung der Superoxydase aus Gummi arabicum durch Aussalzen und Dialyse angestellt, die ein Präparat von sehr energischer Einw. auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  lieferten, welches sich in den Rkk. ähnlich wie die Lakkase BERTRANDS verhielt. Die Oxydasen des Gummi arabicum reagieren ziemlich energisch ohne  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die indirekten sehr stark mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Im Anhang werden Verss. über die Haltbarkeit der Formalinmilch mitgeteilt. Formalin besitzt, wie schon KOLLE und seine Mitarbeiter an Milch mit 1 : 10000 u. 1 : 20000 Zusatz von Formalin gezeigt haben (Klin. Jahrb. 13; C. 1905. I. 279), auch bei Zusatz von 1 : 5000 ein elektives Abtötungsvermögen gegenüber den Säurebildnern in der Milch. Die Säurebildung wird durch Formalinzusatz aufgehoben, das Bakterienwachstum aber sonst nicht erheblich gehindert. Er verzögert ferner die Gerinnungszeiten, auch diejenige durch Lab u. modifiziert die Gerinnungsform. Ob das Formalin Veränderungen der Eiweißkörper der Milch hervorruft, liefs sich weder auf chemischem, noch biologischem Wege bisher entscheiden.

Zu erwähnen ist noch, daß Antiseptika, wie Chlf., Thymol, Toluol, nicht die gleiche Wrkg. wie Formalinmilch ausüben, und daß die Reduktionskraft der rohen Milch gegenüber alkoh. Methylenblaulsg. beträchtlich nach Formalinzusatz sinkt. Die Unterss., namentlich auch diejenigen über die sog. Reduktasen der Milch, werden fortgesetzt. (Z. f. Hyg. 50. 97—119. Inst. f. Infekt.-Krankh. Berlin.)

PROSKAUER.

A. Bach, *Zur Kenntnis der Katalase*. In einer früheren Unterss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1757; C. 1903. II. 253) hat Vf. mit CHODAT zusammen beobachtet, daß die Katalase in ihrer Wrkg. durch die Anwesenheit von Peroxydase nicht gestört wird, vorausgesetzt, daß kein durch das System Peroxydase-Hydroperoxyd oxydierbares Substrat zugegen ist. In letzterem Falle übt dagegen die Peroxydase ihre volle Wrkg. aus, ohne durch die Ggw. von Katalase gestört zu werden. Mit genaueren Methoden hat Vf. nun diese Beobachtungen bestätigt und zugleich zu entscheiden versucht, ob unter geeigneten Versuchsbedingungen eine Verteilung des Hydroperoxyds zwischen Peroxydase und Katalase in gesetzmäßigem Verhältnis zu der Konzentration der betreffenden Fermente stattfindet. Die verwendete Peroxydase war, wie früher, aus Meerrettichwurzeln dargestellt, nur wurde bei der Isolierung

kein Ä. verwendet. Die Katalase wurde aus tierischem Material (Fettgewebe) gewonnen. Vorvers. ergaben, daß die Größe des in der Zeiteinheit durch die Katalase bewirkten Umsatzes sowohl von der Konzentration des  $H_2O_2$ , wie von der des Ferments abhängig ist. Nach Erreichung des Katalysemaximums ist die Größe des Umsatzes den Hydroperoxydmengen genau proportional, ebenso ist nach Erreichung des  $H_2O_2$ -Maximums die Größe des Umsatzes der Konzentration der Katalase direkt proportional. Die Wrkg. der Katalase folgt somit derselben Regel, welche bei der Peroxydase beobachtet ist, u. anscheinend auch für andere Fermente gültig ist, nämlich: bei überschüssiger Fermentmenge ist der Umsatz den Substratmengen, bei überschüssiger Substratmenge den Fermentmengen direkt proportional. Bei der Peroxydase, welche auf ein zusammengesetztes Substrat ( $H_2O_2$  + oxydierbare Substanz) wirkt, kompliziert sich diese Regel in der Weise, daß der Umsatz den Mengen der einzelnen Substratbestandteile proportional ist. Die Tatsache erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, daß Ferment und Substrat an der Rk. in konstanten Verhältnissen betätigt sind. Vf. bestimmte ferner die Reaktionsgeschwindigkeit und mit Hilfe der Pyrogallolmethode die Verteilung des  $H_2O_2$  zwischen Peroxydase und Katalase. Es ergab sich, daß die Katalase durch Pyrogallol außer Tätigkeit gesetzt wird. Es ist somit vorläufig unmöglich, die zuletzt gestellte Aufgabe zu lösen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1878—85. 20/5. Genf.)

ABDERHALDEN.

F. Battelli u. L. Stern, *Untersuchungen über die Wirkung der Philokatalase*. In einer früheren Mitteilung (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1197; C. 1905. I. 1660) haben Vf. auf ein in tierischen Geweben sehr verbreitetes Ferment hingewiesen, das nicht direkt die Katalase unterstützt, dagegen deren Zerstörung durch die Antikatalase verhindert. Diese Erscheinung beruht nicht auf einer einfachen Zerstörung der letzteren durch die „Philokatalase“. Diese aktiviert, resp. regeneriert vielmehr die Katalase. Sie ist bei  $40^\circ$  wirksamer als bei  $18^\circ$ . Vf. nehmen an, daß die Antikatalase mit der Katalase eine labile Verb. eingeht, die durch die Philokatalase zerstört wird, wobei gleichzeitig die Katalase eine Regeneration erfährt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1352—54. [15/5.\*])

ABDERHALDEN.

H. v. Tappeiner, *Über das photodynamische und optische Verhalten der Anthrachinone*. Nach den mit JODLBAUER gemeinschaftlich ausgeführten Verss. des Vfs. haben die Sulfosäuren der Anthracenderivate, die durch deutliche, zum Teil sehr starke Fluoreszenz ausgezeichnet sind, hervorragende photodynamische Wrkg. auf Paramäcien, Enzyme und Toxine. Die Anthrachinonreihe hingegen zeigt keine mit freiem Auge erkennbare Fluoreszenz u. schien daher für die Prüfung geeignet, ob photodynamische Wrkg. mit Fluoreszenz im Zusammenhang steht oder nicht. Für die Paramäcienversuche diente anthrachinon- $\alpha$ -monosulfosaures Kalium (Verdünnungen 1 : 500—20000), 2,7 anthrachinondisulfosaures Natrium (Verdünnungen 1 : 200—30000), chrysophansaures Natrium (Verdünnungen 1 : 100000—10 Millionen), für die Versuche mit Invertin dienten die K-, bzw. Na-Salze der beiden erstgenannten Sulfosäuren und dichloranthracendisulfosaures Na in 0,05-, 0,005-, 0,1- und 0,01% ig. Lsgg. Nach diesen Verss. hatten die beiden Anthrachinondisulfosäuren ausgesprochene photodynamische Wrkg., ungefähr so, wie die entsprechenden Anthracensäuren, ganz hervorragend starke, ähnlich der Dichloranthracendisulfosäure, zeigte die Chrysophansäure. Auf Invertin waren die Anthrachinonsulfosäuren in den Verss. in Glasflaschen ohne Wrkg., bei den in offenen Schalen bei offenem Fenster, also bei Einw. sämtlicher im zerstreuten Tageslicht vorhandenen ultravioletten Strahlen, hatte wenigstens das in höherer Konzentration untersuchte anthrachinondisulfosaure Natrium eine bis zur totalen Schädigung herangehende Wrkg. — In Verb. mit HANS LEHMANN ausgeführte Messungen bewiesen, daß auch

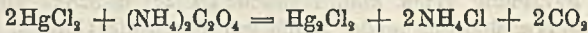
Glieder der Anthrachinonreihe eine deutlich nachweisbare, wenngleich sehr schwache Fluoreszenz besitzen. Sie bilden somit keine Ausnahme von der Regel, daß die photodynamische Wrkg. nur bei jenen Stoffen zu finden ist, welche auch die Eigenschaft zu fluoreszieren besitzen. Im Gegenteil, dieser Satz hat an Sicherheit nicht unbedeutend gewonnen, indem die photodynamische Rk. zur Entdeckung der bis dahin unbekanntenen Fluoreszenz der Körper der Anthrachinonreihe geführt hat. (Arch. f. klin. Med. 82. 217—22. München. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

A. Jodlbauer und H. v. Tappeiner, *Die Beteiligung des Sauerstoffs bei der Wirkung fluoreszierender Stoffe*. Auf diese Unterss. ist bereits C. 1905. I. 1420 u. 1421) hingewiesen worden (vgl. SACHAROW und SACHS, Münch. med. Wchschr. 52. 297, sowie H. PFEFFER, Wien. klin. Wchschr. 18. 221 u. 328). Die Beteiligung des O bei der Wrkg. fluoreszierender Stoffe war durch die Unterss. von LEDOUX-LEBARD und STRAUB bereits dargetan. Diese Arbeiten veranlaßten die Vf., ihre Unterss. ausführlich mitzuteilen. Verss. über die Einw. von Tetrabromtetrajodfluoresceinnatrium (Rose bengale), Phenosafranin u. Methylenblau auf Proteus vulgaris Hauser, sowie über diejenige von Erythrosin auf Enzyme u. Toxine (Invertin, Diastase, Ricin) zeigten, daß fluoreszierende Stoffe im Lichte nur bei Ggw. von O<sub>2</sub> vernichtend waren. In einer H<sub>2</sub>-Atm., wie im Dunkeln waren die Substanzen unwirksam. Die zur Schädigung nötigen Mengen von O<sub>2</sub> sind sehr gering; O<sub>2</sub> unter erhöhtem Drucke scheint denselben Einfluß auf photodynamische Erscheinung zu haben. — Verss., die früher bei Invertin unwirksam befundenen fluoreszierenden Stoffe mittels der Sauerstoffdurchleitung zur Wrkg. zu bringen, ergaben folgendes: Chinin und Harmalin hoben die Wrkg. des Invertins nach 2 Tagen nahezu völlig auf; Akridin brauchte hierzu 4 Tage, Fluorescein bewirkte in derselben Zeit nur eine Schädigung von ca. 50%,  $\gamma$ -Phenylchinaldin eine noch geringere. Toluylenrot, Nilblau, Fluorindindisulfosäure und Äskulin zeigten auch bei 4-tägiger Exposition in zerstreutem Tageslicht, resp. 2-tägiger in der Sonne keine deutliche Wirkung.

Bei der photodynamischen Wrkg. auf Diastase bei Ggw. von O<sub>2</sub> war die B. von CO<sub>2</sub>, selbst bei Anwendung großer Mengen Ferment, äußerst gering und mit voller Sicherheit nicht festzustellen. Verss. mit sog. Ozonreagenzien u. mit leicht oxydablen Substanzen gaben eine geringe oder völlig ausbleibende Oxydation trotz der besten Bedingungen; letztere steht in auffallendem Kontraste zur intensiven Rk. des Zellprotoplasmas, der Enzyme, Toxine, Antitoxine, Komplemente u. Alexine bei schwacher Lichtintensität und geringer O-Zufuhr. Es handelt sich bei dieser Erscheinung offenbar nicht um eine Verbrennung der ganzen Moleküle, sondern um eine Veränderung sehr beschränkten Umfanges, um eine auswählende Wrkg. auf gewisse labile, leicht veränderbare Gruppen, von denen die spezifische Wrkg. abhängt. — Die Zers. von Jodkalium durch zerstreutes Tageslicht ist nur fluoreszierenden Stoffen eigen, sie fehlt allen nicht fluoreszierenden. Die Wahrscheinlichkeit, daß sie mit der Fluoreszenzfähigkeit zusammenhängt, ist daher eine große. Mehrere fluoreszierende Stoffe, darunter solche, welche auf Zellen u. Enzyme sehr stark wirken, geben die Jodkaliumrk. nur sehr schwach oder gar nicht. Besonders hervorzuheben sind Phenosafranin, Azokarmin und  $\gamma$ -Phenylchinaldin. Ferner gehören hierher  $\alpha$ -Naphtholtrisulfosäure,  $\beta$ -Naphthylamindisulfosäure, Naphtionsäure. Einige fluoreszierende Stoffe, welche auf Zellen u. Enzyme unwirksam sind, wirken auf Jodkalium sehr intensiv, dies gilt besonders für Fluorindindisulfosäure und Äskulin. Danach geht die Jodkaliumrk. mit der photodynamischen Erscheinung nicht immer parallel. Sie kann daher nur mit Einschränkung u. unter steter Kontrolle durch die qualitativ ihr weit überlegene Paramäcienrk. und die quantitativ ebenso

scharf meßbare und empfindliche Enzymrk. zu photodynamischen Unterss. herangezogen werden. Die Jodkaliumrk. ist ferner vielen Fehlerquellen ausgesetzt.

Es folgen alsdann Erklärungsverss. für die O-Wrkg. durch die „Peroxydtheorie“. Die darauf bezüglichen Unterss. haben für die Anwendbarkeit der BACH-ENGLER-SCHEN Peroxydtheorie auf die photodynamischen Vorgänge keine experimentellen Stützpunkte bisher auffinden lassen. Die von STRAUB (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 51. 388; C. 1904. II. 655) hierfür angeführten Tatsachen sind auf tiefergehende Zers. der fluoreszierenden Substanz infolge der Bleichung zurückzuführen. Vf. berühren schließlic die Rk., welche durch fluoreszierende Stoffe beschleunigt, bei Ggw. von O<sub>2</sub> aber gehemmt wird; es ist dies die nur im Lichte stattfindende, zu photometrischen Zwecken benutzte Rk. zwischen HgCl<sub>2</sub> und Ammoniumoxalat, die nach EDER nach der Gleichung:



verläuft. Die Beförderung war bei allen fluoreszierenden Stoffen, die bisher untersucht wurden, nachzuweisen (Fluoresceinreihe,  $\gamma$ -Phenylchinaldin, Chinin, Akridin, Anthrachinondisulfosäure und Dichloranthracendisulfosäure); nur Methylenblau, das beim Zusammenbringen mit der EDERSCHEN Lsg. ausfällt, machte eine Ausnahme. Nicht fluoreszierende Farbstoffe zeigten die Wrkg. nicht. Die Hemmung durch O<sub>2</sub> ist um so größer, je größer seine Tension ist; im Vakuum resp. O<sub>2</sub>-freien Medium ist die Rk. beschleunigt, u. zwar gilt dies sowohl für die Wrkg. des Lichtes allein, wie für die Förderung bei Zusatz von fluoreszierenden Stoffen. Eine Erklärung der Beschleunigung der Rk. durch fluoreszierende Substanzen bei O<sub>2</sub>-Abwesenheit durch die Peroxydtheorie ist nicht zu geben. Man kann vermuten, daß Ionenbildung, welche durch die absorbierte Lichtenergie hervorgerufen ist, den Wrkgg. der fluoreszierenden Substanzen zu Grunde liegt. (Arch. f. klin. Med. 82. 520—46. München. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Trembur, *Untersuchungen über die im „Clayton-Apparat“ erzeugten Schwefel-dämpfe*. Der Claytonapp. dient zur Erzeugung großer Mengen trocknen SO<sub>2</sub> für die Desinfektion und Entrattung von Schiffen. Die Erzeugung von SO<sub>2</sub> geschieht durch Verbrennen von Schwefel in dem nach Art der Generatoren konstruierten App.; zur Entfernung von Feuchtigkeit wird das Claytongas in einer Kühlvorrichtung (mittels W.) gekühlt. Aufser zu genannten Zwecken dient der App. auch für die Feuerlöschung.

Durch Verss. in einem 110 cbm betragenden Raume wurde festgestellt, daß die Menge SO<sub>2</sub>, welche im Claytonapp. entwickelt werden kann, ausreicht, um an Gegenständen oberflächlich gelegene pathogene Keime zu vernichten. Die Penetrationsfähigkeit des Claytongases ist größer als die des Formaldehyds, aber nicht so groß, daß ein sicheres Eindringen in tiefere Schichten festverpackter Warenbündel zu erwarten ist. Ratten und Insekten werden sicher getötet, erstere bei einer Konzentration von annähernd 3% SO<sub>2</sub> nach einigen Sekunden. Durch hohen Wassergehalt wird die bakterizide Wrkg. des SO<sub>2</sub> erheblich gesteigert. Das Claytongas schädigt eine Reihe von Gegenständen, während andere intakt bleiben; durch Lüftung läßt sich ein Teil des SO<sub>2</sub> wieder entfernen und der Schaden ausgleichen. Nur wo chemische Bindung des SO<sub>2</sub> stattfindet, bleibt dauernder Schaden bestehen. (Arch. f. Hyg. 52. 255—71. Berlin. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

A. Robertson und A. J. Wijnne, *Blausäurevergiftung nach Genuß von Kratok-*

*bohnen.* Nach Genuß gekochter sog. Kratokbohnen starben von 7 erkrankten Personen 4, 1 Mann und 3 Kinder, innerhalb 12 Stunden. Die 3 Personen, die sich wieder erholten, hatten Ausleerungen gehabt. Bei 2 Kindern schien Gehirnhyperämie eingetreten zu sein, bei allen Verstorbenen fand sich in den Luftröhrenkanälen Magenfl.

In dem Destillat des sauer reagierenden Erbrochenen waren höchstens Spuren HCN anwesend. Das Blut der 4 Leichen war HCN-frei. Die infolge retentio urinae beträchtliche Urinmenge, bezw. 300, 30, 50 und 70 ccm, hatte einen Gehalt von bezw. 31,9, 5,7, 5,06, 14,8 mg HCN, deren Nachweis auch noch nach 14 Tagen gelang. Der Mageninhalt gab bei der Dest. keine HCN, zeigte nur in einem Fall die SCHÖNBEINsche Rk. Das Destillat von der Niere des Erwachsenen gab schwache Berlinerblaurk., die Leber schien HCN-frei. Der Darminhalt des Erwachsenen enthielt nur Spuren HCN, der der Kinder bezw. 6,7, 4,9, 3,6 mg. Zum HCN-Nachweis hat sich die von F. WEEHUIZEN S. 1191 angegebene Rk. als höchst empfindlich erwiesen.

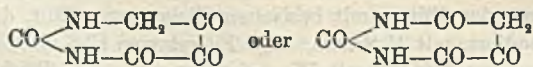
*Die Untersuchung der Bohnen* ergab, daß Samen von Phaseolus lunatus, gemischt mit 0,23% Samen von Ricinus communis, vorlagen. Die Vergiftung konnte nur von den ersteren herrühren. 100 Bohnen wogen 39,6 g, die schwerste 0,61 g, die leichteste 0,175 g. Die Farbe variierte von hellgelb, hellbraun, mit schwarzen Flecken, violett, dunkelbraun, schwarz u. weiß marmoriert, bis beinahe schwarz. Durch 24stündiges Digerieren feingestampfter Bohnen mit W. und Dest. nach Zusatz von schwach schwefelsaurem W. wurden Aceton und 0,21% HCN erhalten, woraus hervorgeht, daß der Genuß von 31 g = 78 Stück Bohnen den Tod herbeiführen konnte. Die gekochten Bohnen enthielten noch bis 0,0308% HCN. Weitere Unters. zeigte, daß das Kochen der Bohnen zwar das Emulsin zerstört, nicht aber das Glucosid zerlegt, und daß neu zugesetztes Emulsin nur in neutraler, nicht in saurer Lsg. auf das Glucosid zerlegend wirkt. Zum Schlusse spricht sich Vf. dahin aus, daß der Gebrauch der Bohnen als Nahrungsmittel für Mensch und Vieh eine große Gefahr bedeutet, und empfiehlt Vorsicht oder Enthaltung. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 393—99. 13/5. [17/4.] Rotterdam.)

LEIMBACH.

G. Biscaro und E. Belloni, *Über einen neuen Bestandteil der Milch.* Erste Mitteilung. Veranlaßt durch das Auftreten feiner Kristalle einer organischen Verb. in den Mutterlaugen von Milchzucker, haben Vf. die Milch näher untersucht und in ihr als normalen Bestandteil eine neue organische S., *Orotsäure* (ὄρος = Milchmolke), nachgewiesen. Zu ihrer Isolierung wurde je 1 l Milch bei 35° mit 4—5 Tropfen Lab versetzt, die Molke durch Leinwand abfiltriert, nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zum Kochen erhitzt, über Papier filtriert, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert bis zur schwach sauren Rk., nach Zusatz von Marmorpulver von neuem filtriert, das Filtrat mit basischem Bleiacetat gefällt, der Nd. gewaschen und, in W. suspendiert, mit H<sub>2</sub>S zers. Das Filtrat vom PbS wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit W. aufgenommen, über Tierkohle filtriert, mit KOH bis zur schwach sauren Rk. versetzt, der kristallinische Rückstand zur Befreiung von Chloriden 48 Stunden mit 55%ig. A. stehen gelassen, nochmals mit wenig A. 24 Stunden dekantiert und schließlich aus sd. W. kristallisieren gelassen. — Daß die Orotsäure, die sich durchaus nicht in so minimaler Menge in der Milch vorfindet, bisher darin nicht entdeckt worden, beruht nach Vf. wohl auf der Löslichkeit ihres zu ihrer Abscheidung dienenden Pb-Salzes in W. Die Ggw. der Orotsäure in der Milch ist die Ursache, daß in dieser, im Gegensatz zum Blut, Urin, Schleim, Schweiß etc., das Kalium vorherrscht, weil Orotsäure bei ihrer starken Affinität zu K dieses den betreffenden Geweben entzieht. — *Orotsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. B. aus dem aus der Milch isolierten entsprechenden K-Salz durch

überschüssige  $H_2SO_4$ . Kristalle, bei  $260^\circ$  sich zers., wl. in W., unl. oder wl. in den organischen Solvenzien. Liefert mit  $KMnO_4$  *Harnstoff*, so daß die S., im Hinblick auf das analoge Verhalten von Harnsäure (vgl. JOLLES, Ztschr. f. physiol. Ch. 29. 222; C. 1900. I. 1105), als ein Monoureid erscheint, und gibt bei der Reduktion mit HJ ein Keton mit der Gruppe  $-CH_3-CO-$ . Salze der Säure. K-Salz,  $C_6H_5O_4N_2K$ , Kristalle, wl. in k. W., unl. in A., Ä., Chlf. Na-Salz,  $C_6H_5O_4N_2Na$ , aus der w. Lsg. der S. in NaOH farblose, lange Nadelchen, l. in W., mit K-Salzlsgg. das entsprechende K-Salz liefernd. Ag-Salz,  $C_6H_5O_4N_2Ag \cdot H_2O$ , aus der Lsg. des K-Salzes durch  $AgNO_3$ , weißes, amorphes Pulver, fast unl. in W. — Die folgenden neutralen Salze ließen sich nicht ganz analyserein erhalten. Die aus 1 g des Monokaliumsalzes, in 20 ccm W. suspendiert, durch Erhitzen mit 5,1 ccm n. KOH gewonnene alkal. Lsg. des Dikaliumsalzes liefert mit  $AgNO_3$  einen weißen Nd. des Disilbersalzes,  $C_6H_5O_4N_2Ag_2 \cdot H_2O$  (?). Pb-Salz,  $C_6H_5O_4N_2Pb$ , aus der Lsg. des K-Salzes durch überschüssiges Bleiacetat. Weißer Nd., etwas l. in W. (Estr. aus Annuario della Soc. Chimica di Milano 11. 25/5. 1905. [3/12. 1904.] 15 Seiten. Analyt. Lab. von CARLO ERBA; Sep. von den Vff.; Mon. scient. [4] 19. I. 384.) ROTH-Breslau.

G. Biscaro u. E. Belloni, *Über die Orotsäure*. II. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Die Orotsäure ist beständig gegen Milchsäurefermente und bleibt, wie Verss. erwiesen, bei der Milchgärung völlig unverändert. Derivate der Orotsäure. Ba-Salze. a) Saures,  $(C_6H_5O_4N_2)_2Ba$ . B. aus der sd. Lsg. der Orotsäure durch  $BaCl_2$ . Lange Nadelchen, wl. in W., HCl und  $HNO_3$ ; mit  $H_2SO_4$  sich zersetzend. b) Neutrales,  $C_6H_5O_4N_2Ba$ . B. durch Fälln des aus 1 g K-Salz in 30 ccm W. durch 5,1 ccm n. KOH gewonnenen Dikaliumsalzes mit  $BaCl_2$ . Nd., etwas l. in W. *Monomethylester*,  $C_6H_5O_4NNCH_3$ . B. bei 36-stdg. Erhitzen von 10 g Silberrotat mit  $CH_3J$  am Rückflußkühler und unter Druck. Weißes Kristallpulver von etwas bitterem Geschmack, F.  $248-250^\circ$ , l. in W. und A., mit schwach saurer Rk. Wird in der Kälte langsam durch KOH, sofort bei Zusatz von  $AgNO_3$  durch B. von  $Ag_2O$  verseift. — *Monöthylester*,  $C_6H_5O_4NNC_2H_5$ . B. analog wie der Methylester. Weißes Kristallpulver, F.  $200^\circ$ , ebenfalls leicht verseifbar. — *Dichlororotsäure*,  $C_6H_4O_5N_2Cl_2 + H_2O$ . B. bei 2-stdg. Erhitzen von 2 g orotsaurem Kalium mit 2 ccm  $POCl_3$  im Einschmelzrohr auf  $160-165^\circ$ . Aus sd. W. gelbe Nadelchen, F.  $115^\circ$  im Kristallwasser, schon bei  $65^\circ$  sich zers., bei höherer Temperatur unter Abspaltung von HCl schließl. Orotsäure zurückbildend, l. in Ä. — Aus den bisherigen Unterss. geht hervor, daß die Orotsäure die Gruppe  $CO(NH)_2$ , d. h. 2 N mit sekundärer Aminfunktion, besitzt, denen die Orotsäure ihren sauren Charakter verdankt. Da die S. ferner auch die Gruppe  $-CH_3-CO-$  nach ihrem Verhalten enthält, schlagen Vff. für die Orotsäure eine der folgenden beiden Formeln:



vor. (Estr. aus Annuario della Soc. Chimica di Milano 11. 25/5. [18/3.\*] 11 Seiten. Analyt. Lab. von CARLO ERBA; Sep. von den Vff.) ROTH-Breslau.

Paul Sommerfeld, *Über Formalinmilch und das Verhalten von Formalin gegenüber einigen Bakterienarten*. Formalin 1:5000 und 1:10000 frisch gemolkener Milch zugesetzt, beeinträchtigt die Vermehrung der Keime und vermindert den Keimgehalt auf ein Minimum. Die keimtötende Kraft des Formalins macht sich erfolgreich nur dann geltend, wenn die Aufbewahrung der Formalinmilch zwischen  $10-15^\circ$  stattfindet. Bei  $20^\circ$  und darüber ist nach 24 Stunden der Keimgehalt solcher Milchproben gewöhnlich schon bedeutend und nicht erheblich geringer, wie



derjenige nicht mit Formalin versetzter Kontrollproben. Bei 37° zeigt der Formalinzusatz keine nennenswerte Wrkg. Formalin ist daher, wie zuerst von THOMPSON nachgewiesen, ein vorzügliches Konservierungsmittel für Milchproben, welche aus irgend einem Grunde (z. B. für analytische Zwecke) aufbewahrt werden sollen. Für die zu Genuszzwecken zu konservierende Milch kann Formalin ebensowenig in Frage kommen, wie irgend ein anderes chemisches Präparat. Das einzige Mittel, rohe Milch für Genuszzwecke zu konservieren und die Vermehrung der Keime zu verhindern, ist und bleibt saubere Gewinnung, unmittelbar darauf folgende Kühlung (am besten Tiefkühlung) und Aufbewahrung bei Temperaturen von nicht über 10°.

Weitere Verss. erstreckten sich auf die bakterizide Eigenschaft des Formalins gegenüber Diphtherie-, Typhus-, Colibazillen und saprophytären Bakterienarten, die in Bouillon und Milch geimpft waren. (Z. f. Hyg. 50. 153—64. Lab. Städt. Kaiser u. Kaiserin Friedrich-Kinderkrankenhaus Berlin.) PROSKAUER.

G. Fendler, *Zur Kenntnis des Pottwaltrans*. Vf. hat eine größere Menge reinen Pottwaltrans, von Physeter macrocephalus, untersuchen können. Aus dem Tran wurden 15% rohes Walrat erhalten, F. 42°, D. 150,942, VZ. 134,0, Jodzahl 9,3, Gehalt an unverseifbarer Substanz 51,1%, F. dieser Alkohole 45°. Der fl. Anteil des Trans, das Walrat- oder Spermacetiöl hat D<sup>20</sup>. 8781, E. 15,5°, F. 18,0°, RMZ. 0,60, VZ. 150,3, Jodzahl 62,2, Unverseifbares 39,2%, Säurezahl 13,2 = 6,6% Ölsäure. Zur völligen Verseifung mußte die Erhitzung mit alkoh. KOH auf dem Wasserbade gegen 6 Stunden ausgedehnt werden. Die k. Verseifung nach HENRIQUES ist beim Spermacetiöl vorzuziehen. Die abgeschiedenen Alkohole hatten D<sup>40</sup>. 8379, F. 32,5°, E. 30,5°, Jodzahl 46,7, Acetylzahl 200,4, F. der acetylierten Alkohole 15°. Die Fettsäuren, eine braungelbe ölige Fl., hatten D<sup>16</sup>. 8999, F. 18,8°, E. 12,4°, VZ. 236,2, Jodzahl 68,64, Acetylsäurezahl 222,5, Acetylverseifungszahl 240,4, Acetylzahl 17,9, mittleres Mol.-Gew. 237,7, Gehalt an fl. Fettsäuren 85,8, an festen Fettsäuren 14,2%. Im Öle wurde Glycerin mit Sicherheit nachgewiesen, so daß die diesbezügliche Angabe von HOFSTÄDTER (LIEBIG'S ANN. 91. 177), deren Richtigkeit von ALLEN u. LEWKOWITSCH angezweifelt worden ist, bestätigt wurde. Der Glyceringehalt wurde zu 1,32% ermittelt, so daß fortan die Ggw. von Glycerin nicht mehr als Anzeichen einer Verfälschung des Walratöls angesehen werden kann. (Chem.-Ztg. 29. 555—56. 20/5. Berlin. Pharm. Inst. der Univ.) WOY.

P. Van der Wielen, *Honig und Wachs von St. Eustatius, und einiges über die Bienen, welche Honig und Wachs liefern*. Nach einer Übersicht über europäische und aufsureuropäische Bienenarten und die Qualität ihres Honigs stellt Vf. die für Honig und Wachs einer unbekanntten zahmen Bienenart von der Insel St. Eustatius gefundenen Daten zusammen. — *Der Honig*: D. 1,36. Optische Drehung einer 20%ig. wss. Lsg. im 200 mm-Rohr -4°, nach Inversion -3,96°. Vor der Inversion 75,8% reduzierender Zucker, 22% W., 0,14% Asche, Spuren freie S. (0,06% als HCOOH ber.). Durchsichtig, bis Glucose auskristallisierte, honiggelb. Geruch und Geschmack angenehm. — *Das Wachs*: D. 0,9556. F. 63,8°. SZ. 17,6. VZ. 91,0. EZ. 73,4. Verhältniszahl 4,2. Die Löslichkeit in Chlf. und das Verhalten gegen Sodalsg. und alkoh. NaOH waren normal. (Pharmaceutisch Weckblad 42. 409—12. 20/5. 1905 [Dez. 1904]. Amsterdam. Pharm. Galen. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

Balland, *Die als Nahrungsmittel dienenden Labiaten*. Vf. teilt die von ihm ausgeführten Analysen einer Reihe von Labiatenknollen mit, die zum Teil (Nr. I. bis V.) von CHEVALIER und PERROT auf der Chari-Tchadsee-Expedition gesammelt worden sind, zum Teil (Nr. VI. und VII.) aus Guinea (Pariser Ausstellung 1902) stammen. Nr. I. sind die Knollen von Coleus Dazo, Nr. II. diejenigen von Coleus

langouassiensis, Nr. III., IV. und V. diejenigen von *Coleus rotundifolius*, Var. *alba*, *nigra* und *rubra*, Nr. VI. und VII. diejenigen von *Plectranthus ternatus*, bezw. *Plectranthus tuberosus*:

		W.	N-Sub- stanz	Fett	Stärke	Zellu- lose	Asche	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
I.	frisch . . . .	77,30	1,72	0,54	18,29	1,34	0,81	0,134
	trocken . . . .	0	7,56	2,40	80,59	5,90	3,55	0,59
II.	frisch . . . .	87,10	1,59	0,09	10,07	0,52	0,63	0,134
	trocken . . . .	0	12,32	0,70	70,02	4,06	4,90	1,04
III.	frisch . . . .	76,40	2,08	0,33	19,45	0,83	0,91	0,165
	trocken . . . .	0	8,82	1,40	82,42	3,50	3,80	0,70
IV.	frisch . . . .	72,90	1,46	0,30	23,40	0,87	1,07	0,133
	trocken . . . .	0	5,40	1,10	86,35	3,20	3,95	0,49
V.	frisch . . . .	78,20	1,31	0,20	18,57	0,85	0,89	0,157
	trocken . . . .	0	6,02	0,40	85,18	3,90	4,00	0,72
VI.	frisch . . . .	71,30	2,74	0,39	22,69	1,26	1,62	—
	trocken . . . .	0	9,56	1,35	79,04	4,40	5,65	—
VII.	frisch . . . .	77,00	1,52	0,26	18,90	1,05	1,27	—
	trocken . . . .	0	6,62	1,15	82,18	4,56	5,49	—

Die chemische Zus. dieser Labiatenknollen nähert sich also sehr derjenigen der Kartoffel. (J. Pharm. Chim. [6] 21. 491—96. 16/5.) DÜSTERBEHN.

**A. Reinsch**, Bericht des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für das Jahr 1904. Untersucht wurden 7942 Proben. Zwei Proben rohes Fleisch in ganzen Stücken erwiesen sich als Pferdefleisch. Das aus ihnen abgetrennte Fett hatte Jodzahl 80,3 und 86,8, die Refraktion bei 40° 52,8 und 54,4. Das aus einer Probe Würstchen ausgezogene Fett hatte die Refraktion bei 40° 53,0, Jodzahl 70,1, so daß die Würstchen auch aus Pferdefleisch hergestellt waren. 3 Fleischkonservierungsmittel waren „Spierit“ (Hersteller SPIER) NaCl und benzoesaures Natron, „Zeolith“ NaCl, Na-phosphat und -acetat, „Hacksalz“ der Firma tho Seth in Hamburg“ Na-benzoat u. -phosphat mit etwas Ca-phosphat. Von 1335 Proben Schweine-schmalz, die aus Anlaß der Auslandsfleischschau untersucht wurden, hatten 206 eine über 64 liegende Jodzahl, ohne Pflanzenöle zu enthalten. Von 500 Proben Oleo-Margarin gaben 189 die WELMANSsche Phosphormolybdänsäurerk., ohne Pflanzenöle zu enthalten. Ebenso gaben 42 Proben Rindertalg die WELMANSsche Rk., ohne Ggw. von Pflanzenölen. Es wurden ganze Waggonladungen ägyptischer Aale importiert, in ihnen waren Konservierungsmittel, insbesondere Formalin, nicht nachweisbar. Es wurde eine Butterpackerei überführt, Kokosfett zu Butter beigemischt zu haben. Grüne Erbsen waren mit einem Teerfarbstoff stark grün gefärbt, ebenso wurden auch aufgefärbte gelbe Erbsen angetroffen. Eine Probe Doppelkümnel enthielt eine Branntweinschärfe. 2 Proben Brauselimonade enthielten Saccharin. Violette Zeichenkreiden und eine braunrote Ölkreide enthielten Arsen in nicht unerheblichen Mengen. 3 gelbe Zeichenkreiden und eine gelbe Fettkreide enthielten Bleichromat, eine rote Zeichenkreide war ebenfalls stark bleihaltig. „Puff“, ein Ungeziefervertilgungsmittel, bestand im wesentlichen aus einer grüngefärbten Mischung von Petroleum und Amylacetat. (Sep. vom Vf.) Woy.

**H. Lührig**, Bericht über die Tätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Chemnitz im Jahre 1904. Untersucht wurden 8839 Proben. Von 7138 in wohlfahrtspolizeilichem Interesse untersuchten Proben wurden 887 = 12,4% beanstandet. In 18 Proben Hackfleisch wurde SO<sub>2</sub>, bis über 0,1%, gefunden. In einem Falle war dem Fleische Paprika zur Erhaltung der roten Farbe beigegeben.

Eine Probe *Pökelfleisch* enthielt 0,06% Borsäure. Drei Proben *Trüffelleberwurst* wurden als nachgemacht beanstandet, weil Trüffeln bei ihrer Herstellung nicht verwendet waren. Eine Probe *Krabben* hatte 1,05% Borsäure, *Krebsschwänze* in der Krebssubstanz 0,06%, in der Lake 0,54% Borsäure. „*Wittenberger Hackfleischschutz*“ enthielt 1,05% Feuchtigkeit, 89,5% NaCl, 5,13% Benzoesäure, 3,25%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Von 5115 *Milch*proben waren 550 zu beanstanden. Der Jahresdurchschnitt des Fettgehaltes war 3,15%. Von 675 *Butter*proben enthielten 5 fremde Fette. Bei einer Butter mit RMZ. 24,4, VZ 231,8, Polenskezahl 2,1 waren die Kühe stark mit Kokoskuchen gefüttert worden. Konservierungsmittel wie Borsäure und Beschwerungsmittel wurden in den Butterproben nicht angetroffen. 122 Proben enthielten über 3% NaCl. Ein als garantiert rein angebotenes Butterschmalz enthielt Kokos- oder Palmfett. In 53 Proben *Margarine* wurden Konservierungsmittel weder in der Margarine, noch in deren Umhüllungen angetroffen. 5 Proben *Palmin* hatten RMZ. 7,08—7,75, VZ. 257,9—261,0, Jodzahl 7,45—8,05. Bei *Gewürzen* werden die groben Fälschungen, die früher an der Tagesordnung waren, nur noch sehr selten angetroffen. Zu *Marmeladen* mit Fruchtbezeichnung z. B. Himbeermarmeladen, wird Äpfelmark anscheinend in großen Mengen als Füllmaterial benutzt. Eine Probe *Pflaumenmufs* enthielt 30% Stärkesirup. Eine Probe *Pfeffergurken* enthielt 0,015% Cu. Von 244 auf künstliche *Süßstoffe* geprüften Proben enthielt nur ein Erfrischungsgetränk Saccharin. Eine Probe „*Honigsirup*“ bestand zum weitaus größten Teil aus Stärkesirup. Auch ein Präparat, „*Zuckerhonig, Marke Meltose*“, enthielt Stärkesirup. In zwei Fällen enthielten *Liköre* Stärkesirup, der hier jedoch nicht als Zuckersparer, sondern als Verdickungsmittel benutzt wird. Die ausschließliche Verwendung von Rohrzucker zur Erzielung der gewünschten Konsistenz ist wegen seiner Süßkraft nicht möglich. Burgunder- oder Rotwein-*Punschessenzen* wurden wegen eines Gehaltes an Teerfarbstoffen beanstandet, sie sind als weinhaltige Getränke anzusehen. Im Leitungswasser stieg in den Monaten August bis Oktober in Folge der außergewöhnlichen Dürre der Gesamtückstand von sonst durchschnittlich 0,085 g bis auf 0,165 g im Liter. Eine Probe künstliches *Sellerwasser* hatte 4,4 mg Blei im Liter. 2 Proben *Emaillegeschrir* gaben an 4%ige Essigsäure 0,217 u. 0,118 g Borsäure ab. In einer roten *Farbkreide* wurden 5,2, in einer gelben 23,8, in einer orangenen 33,3% Blei gefunden.

Für Zahntechniker bestimmte Geheimmittel waren „*Causticum*“ und „*Schallmüllers Causticum*“ Kreosot u. Arsen in wasserl. Form, „*Painless*“ Pflanzenextrakt in Chlf., „*Potassococaine*“ Cocain in A.—Ae., „*Nervempasta*“ Nelkenöl u. Arsen in wasserl. Form. *Tierkörpermehle* der Städt. Fleischzeretzungsanstalt hatten im Durchschnitt 7,18% W., 13,32% Fett, 56,53% Rohprotein, 4,92% N-freie Extraktstoffe, 18,04% Mineralbestandteile, in diesen 6,10%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . „*Montanin*“, zur Trockenlegung feuchter Wände bestimmt, hatte D<sup>16</sup>. 2798 und enthielt 21,1% Kieselfluorwasserstoffsäure, 1,04%  $\text{SO}_3$ , 6,33% ZnO, 1,05%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,72%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 17,74% Trockenrückstand nach Behandlung mit HCl. (Sep. vom Vf.) Woy.

## Medizinische Chemie.

S. P. Beebe, *Chemie der malignen Geschwülste*. — III. *Nukleohiston als Bestandteil von Geschwülsten*. Vf. suchte in Fortsetzung seiner Studien über maligne Geschwülste (Amer. Journ. of Physiology 12. 167; C. 1905. I. 281) aus verschiedenartigen Geschwülsten (Carcinom, Sarkom, Epitheliom etc.) Nukleohiston zu isolieren durch Fällung mit  $\text{CaCl}_2$ . Nur aus Geschwülsten der Lymphdrüsen liefs sich mit Sicherheit Nukleohiston gewinnen. (Amer. Journ. of Physiology 13. 341—49. 1/5. New-York. Cornell Univ.)

ABDERHALDEN.

A. Austregésilo, *Über die Diazoreaktion bei den tropischen Krankheiten*. Zur Anstellung der EHRLICH'schen Diazork. soll man sich folgender Lsgg. bedienen: A) 50 g HCl, 5 g Sulfanilsäure im l. dest. W.; B) einer 0,2%ig. Natriumnitritlsg. — 6 ccm der Lsg. A. werden mit 2—3 Tropfen der Lsg. versetzt; nach 5 Minuten wird das gleiche Volumen des zu untersuchenden Harns und ein Überschuss von  $\text{NH}_3$  zugefügt. Beim positiven Ausfall der Rk. wird die Mischung kirschrot; der beim Schütteln der Fl. entstehende Schaum muß die gleiche Färbung annehmen. Vf. hat die Rk. an verschiedenen in warmen Ländern vorkommenden Krankheiten (Pest, Gelbes Fieber, Beriberi, Lepra, Variola, Skorbut, Ankylostomiasis, Malaria, Typhus abdom., Tuberkulose) studiert und ist dabei zu dem Ergebnis gelangt, daß sie bei der Beulenpest fast konstant eintritt, namentlich in schweren Fällen; wenn sie bei letzteren verschwindet, ist dies ein schlechtes Vorzeichen. Arzneien stören sie manchmal, ohne Einfluß dagegen ist die Behandlung des Kranken mit Pestserum. Beim Gelbfieber, bei Malaria und bei fieberlosen Krankheiten blieb sie in der Regel aus. (Arch. f. Schiffs- u. Trop.-Hyg. 9. 226—29. Rio de Janeiro.)

PROSKAUER.

Eduard Pflüger, *Ein Beitrag zur Frage nach dem Ursprung des im Pankreas-Diabetes ausgeschiedenen Zuckers*. Nach kritischer Würdigung der vorliegenden Verss. über die B. von Zucker aus anderen Quellen als aus Kohlehydraten teilt Vf. eigene Unters. mit, denen folgender Gedankengang zu Grunde lag. An SANDMEYER'schem Diabetes (partielle Pankreasextirpation) leidende Hunde können Monate lang am Leben erhalten werden. Bei ausschließlicher Eiweißkost müssen derartig operierte Tiere, falls der ausgeschiedene Zucker aus Fett stammt, völlig an Fett verarmen. Nach völliger Fettfreiheit mußte der Zucker im Harn verschwinden. Wurde jedoch weiterer Zucker ausgeschieden, so mußte man annehmen, daß das Eiweiß der Mutterstoff des Zuckers ist. Als am besten geeignete, so gut wie zuckerfreie Eiweißnahrung ergab sich Kabliaufleisch. Bei einem mit solchem Fleisch gefütterten, an SANDMEYER'schem Diabetes leidenden Hunde beobachtete Vf., daß unzweifelhaft die Magenverdauung erheblich gestört war. Während man normalerweise jenseits des Magen, d. h. im Dünndarm, keine geformten Nahrungsbestandteile vorfindet, war dies hier der Fall. Bei der Sektion des Versuchstieres wurde außer einem völligen Mangel an makroskopisch sichtbarem Fettgewebe nur eine unbedeutende Vergrößerung der Leber und feine gelbliche Streifen in der Grenzzone zwischen Mark und Rinde der Niere gefunden. Die Leber betrug 4,77% des Körpergewichtes. Während bei gewöhnlicher Inanition das Gewicht der Leber stark abnimmt, war dies hier nicht der Fall. Offenbar hält die Leber im Diabetes wegen ihrer starken Arbeit ihre Ernährung aufrecht. Vf. folgert daraus, daß sie wenigstens die wesentlichste Bildungsstätte des diabetischen Zuckers darstellt. Die Zus. des Gehirns, speziell was den Fettgehalt anbetrifft, erwies sich als ganz normal. Die Muskeln wichen nur insofern von den normalen Verhältnissen ab, als sie außerordentlich wasserreich waren. Mit dieser Beobachtung fallen diejenigen Diabetes-theorien, welche sich auf eine Denaturierung der Eiweißstoffe der Gewebe stützten. — Im Ganzen hatte das Versuchstier vom 24/12. 1904 bis 26/2. 1905 3097,1 g Traubenzucker ausgeschieden. Beim Beginn des Vers. konnte der 10,3 kg schwere Hund in maximo 422,3 g Zucker aus Restglykogen liefern. In der Nahrung wurden 91,5 g Fett = 175,75 g Zucker geliefert. Somit stammen 2499,1 g Zucker aus einer anderen Quelle: Körperfett oder eingeführtes Eiweiß! Verfasser unterwirft letztere Annahme einer eingehenden Kritik. Namentlich weist Verfasser darauf hin, daß in seinem sehr lange dauernden Vers. die Proportionalität zwischen ausgeschiedenem Zucker und N nicht bestand. Wenn man annimmt, daß aus Aminosäuren Traubenzucker, bezw. Glykogen entsteht, so muß der Desamidierung die B. einer Oxymethylengruppe etc. folgen. Nun vermag aber der Organismus vielfach

ihm zu Gebote stehende Oxymethylengruppen gar nicht zu verwenden (z. B. Rohrzucker, Milchsucker, Pentosen). Vf. geht auf alle gegen eine Zuckerbildung aus Fett erhobenen Bedenken ein. Verss. an zwei weiteren Hunden lassen sehr wohl die Deutung zu, daß die ausgeschiedene Zuckermenge aus Fett stammt. Respirationsverss. müssen die endgültige Entscheidung liefern. (PFLÜGERS Arch. 108. 115 bis 188. 15/5. Bonn. Physiol. Lab.)  
ABDERHALDEN.

Beslier, *Sterilisierung der Katguts durch Benzol*. Vf. verfährt in der Weise, daß er das auf gläserne Spulen gewickelte Katgut zunächst in einem verschlossenen kupfernen Gefäß durch sd. Bzl. 20—25 Minuten lang entfettet, sodann in einem zweiten Kupfergefäß durch langsames Erhitzen im Benzolbad bis auf 2 Atmosphären Druck austrocknet und nach Entfernung des Bzl. in 70%ig. A. bringt. (J. Pharm. Chim. [6] 21. 497—99. 16/5.)  
DÜSTERBEHN.

## Agrikulturchemie.

J. D. Kobus, *Chemische Auslese von Zuckerrohr*. Vf. haben in mehrjähriger Unters. festgestellt, daß bei dem sich ungeschlechtlich fortpflanzenden Zuckerrohr Verschiedenheiten des Zuckergehaltes vorkommen u. auch auf die Setzlingsgeneration übergehen. Eine gut ausgeführte Auswahl, die anfangs nur nach dem aus spez. Gew. und Polarisation berechneten Zuckergehalt, später nach dem damit übereinstimmend gefundenen größeren oder kleineren Gewicht der Pflanzen (nicht der Stengel allein) getroffen wurde, führte während 4 Jahren zu immer wachsender Zuckerproduktion u. dies umso mehr, als sich ergab, daß die schwereren Pflanzen auch viel weniger von Krankheiten ergriffen werden als die leichten. Vf. haben ein großes Material verarbeitet und die Resultate in mehreren Tabellen zusammengestellt. (Chemisch Weekblad 2. 293—306. 20/5. [Jan.] Passeroean.)  
LEIMBACH.

Carlo Montanari, *Verschiedenes Absorptionsvermögen der Böden gegenüber Knochen- und Mineralsuperphosphaten*. Vorläufige Mitteilung. Bei den Landwirten gelten im allgemeinen heute die Knochenperphosphate bei gleichem Gehalt an in W. und Ammoniumcitrat l.  $P_2O_5$  für wirksamer als die Mineralperphosphate. Laboratoriumsverss. mit verschiedenen Bodenproben (6) ergaben, daß bei Zusatz gleicher Mengen von Superphosphaten mit gleichem Gehalt an  $P_2O_5$  bei Behandlung mit gleichen Mengen destilliertem W. stets mehr  $P_2O_5$  im Filtrat der Mineralperphosphate als in dem der Knochenperphosphate gefunden wurde. Danach hält der Boden mehr  $P_2O_5$  aus den Knochen- als aus den Mineralperphosphaten zurück, worüber weitere Verss. folgen sollen. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 253—58. 15/3. Pisa. Agrikulturchem. Univ.-Lab.)  
ROTH-Breslau.

Edward B. Voorhees und Jacob G. Lipman, *Versuche über die Anhäufung und Verwertung des atmosphärischen Stickstoffs im Boden*. Vff. haben umfassende Unters. ausgeführt, um festzustellen, welchen Einfluß der Anbau von Leguminosen (Saubohnen) auf den Stickstoffgehalt des Bodens ausübt, und um festzustellen, ob ein solcher Anbau von Leguminosen für den folgenden Anbau von Nichtleguminosen als Stickstoffquelle Wert besitzt. Aus den Resultaten der eigenen Verss. und den bisherigen Veröffentlichungen über diesen Gegenstand glauben Vff. für die Praxis folgende Nutzenwendungen ziehen zu müssen.

Bei dem gegenwärtigen Stand der Kenntnisse über die bakteriellen Vorgänge im Boden steht im allgemeinen eine erfolgreiche Impfung mit nicht-symbiotischen (außerhalb der Leguminosenknöllchen lebenden) stickstofffixierenden Bakterien, mit Fäulnisbakterien oder mit nitrifizierenden Bakterien noch vollkommen außer Frage.

Nur die Impfung mit Kulturen verschiedener Knöllchenbakterien hat sich in gewisser Beziehung als nutzbringend erwiesen. Eine solche Impfung ist aber ausschließlich bei Hülsenfrüchten anwendbar. Es kann dadurch die B. von Knöllchen herbeigeführt und deshalb durch den Anbau von Leguminosen Stickstoff in solchen Böden fixiert werden, in denen von Natur aus die charakteristischen Bakterien fehlen. In den meisten Böden, in denen sich Leguminosen nicht in befriedigender Weise entwickeln, wird dies jedoch nicht durch die Abwesenheit der charakteristischen Bakterien, sondern durch allgemein ungünstige Bodenverhältnisse bedingt, durch Kalkmangel, Mangel an Humus oder ungenügende Lüftung. Die Impfung solcher Böden ohne vorherige Prüfung wäre Verschwendung an Mühe und Kosten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 556—59. Mai.) ALEXANDER.

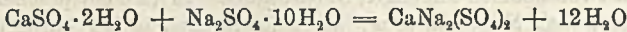
Marin Molliard, *Kultur der Morchel*. In Anlehnung an frühere Arbeiten (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 516) gibt Vf. an, daß man am besten im Herbst gärungsfähigen Zucker, z. B. in Form fauler Äpfel, in den Boden einführt, diesen hernach mit der Reinkultur der gewünschten Morchelart besetzt und im darauffolgenden Frühling aberntet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1146—48. [25/4.\*]) BLOCH.

Ch. Répin, *Die Kultur der Morchel*. Während nach den Beobachtungen von MOLLARD (s. vorst. Ref.) gärungsfähige Zucker für die Ernährung der Morcheln notwendig sind, ist Vf. der Ansicht, daß hierfür ausschließlich Verbb. der Zellulosegruppe in Frage kommen. Da indessen die Verss., von der Zellulose ausgehend, nach rein chemischen Methoden ein für die Morchel spezifisches Nährmedium herzustellen, bis jetzt nur unvollständig geglückt sind, so glaubt Vf. annehmen zu müssen, daß bei der Morchel, wie auch beim Champignon die Mithilfe einer Mikrobe erforderlich ist, um den Pilzen die für ihre Entw. nötige Nahrung zuführen zu können. Dieser Umstand würde auch erklären, weshalb das Auftreten der Morcheln und anderer höherer Pilze streng an eine bestimmte Jahreszeit gebunden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1274—75. [8/5.\*]) DÜSTERBEHN.

Gustav Fingerling, *Untersuchungen über den Einfluß von Reizstoffen auf die Futteraufnahme, Verdaulichkeit und Milchsekretion bei reizlosem und normalem Futter*. Vf. gibt einen ausführlichen Bericht über seine 1902—1904 ausgeführten zahlreichen Verss., deren Ergebnisse z. T. schon früher veröffentlicht wurden (J. f. Landw. 51. 287 u. 52. 145; C. 1904. I. 208 u. 1617. Vgl. auch MORGEN, BEGER u. FINGERLING: Landw. Ver.-Stat. 61. 1; C. 1904. II. 1159). Die Verss., deren Einzelheiten nicht wiedergegeben werden können, haben der Hauptsache nach folgendes ergeben: 1. Die geprüften Reizstoffträger (Bockshorn, Anis, Fenchel, Heudestillat, Malzkeime) wirkten teils günstig auf die Futteraufnahme, so daß mehr Nahrung verzehrt wurde, teils auf die Tätigkeit der Milchdrüse in der Weise, daß nach ihrer Beigabe der Ertrag an Milch und Milchbestandteilen, vorzugsweise an Fett, gesteigert wurde. Doch trat diese günstige Wrkg. nur bei einem Futter ein, das an Reizstoffen extrem arm bzw. frei von ihnen war. Bei einem n., an sich reizstoffreichen Futter, wie es in der natürlichen Nahrung vorliegt, bleibt eine weitere künstliche Zufuhr von Reizstoffen im günstigsten Falle wirkungslos und kann unter Umständen die Tiere gesundheitlich schädigen. — 2. Die geprüften Reizstoffe waren ferner weder bei einem reizstoffarmen noch bei einem reizstoffreichen Futter in stande, eine bessere Verdaulichkeit der einzelnen Nährstoffe hervorzurufen. — 3. Eine Beigabe von Gewürzstoffen wird in der Praxis nur dann angezeigt sein, wenn es sich um ein abnormes Futter, wie z. B. beregnetes Heu etc. handelt. Von der Verwendung der Vieh-, Milch- u. Mastpulver ist aber in Rücksicht auf ihren zu hohen Preis abzuraten. (Landw. Ver.-Stat. 62. 11—180. 12/5. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

## Mineralogische und geologische Chemie.

J. H. Van't Hoff, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XLII. Die Bildung von Glauberit.* A. Bei der umkehrbaren B. von Glauberit aus Ca- u. Na-Sulfat nach der Gleichung:



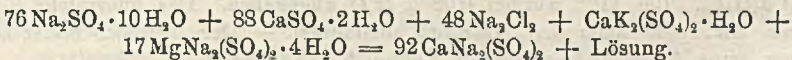
wird das Auftreten von feinen, asbestglänzenden Nadeln oder Fasern eines instabilen Salzes beobachtet, das Vf. für  $\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$  mit 1 Molekül Kristallwasser hält und Na-Syngenit nennt. Na-Syngenit bildet sich aus dem bei  $32,4^\circ$  unter Thenarditbildung W. verlierenden Glaubersalz und aus Gips nach Erwärmen auf  $60^\circ$  bei  $30,2^\circ$  wandelt sich aber nach Erhitzen der Fasern auf ca.  $100^\circ$  allmählich in Glauberit um. Als Umwandlungstemperatur hierfür wurde  $29^\circ$  gefunden.

B. Der Einfluss fremder Salze wie NaCl, Glaserit, Astrakanit auf die Bildungstemperaturen des Thenardits, Na-Syngenits u. Glauberits wird untersucht u. in einer Tabelle wiedergegeben:

Bildung von:	In Anwesenheit von:			
	NaCl, Glas. od. Syng.	NaCl, Astrakan.	NaCl, Glas od. Syng.	NaCl, Astr. Glas od. Syng.
Thenardit . . . $32,4^\circ$	$17,9^\circ$	$16,3^\circ$	$15,3^\circ$	$13,7^\circ$
Na-Syngenit . . . $30,2^\circ$	$15,8^\circ$	$(14,2^\circ)$	$(13,2^\circ)$	$(11,6^\circ)$
Glauberit . . . $29^\circ$	$(14,8^\circ)$	$(13^\circ)$	$(12^\circ)$	$(10,4^\circ)$

Die nicht eingeklammerten Werte der Tabelle sind experimentell gefunden, zur Aufstellung der eingeklammerten Temperaturen führte die Annahme, daß sowohl die Differenz zwischen den Bildungstemperaturen des Thenardits u. des Na-Syngenits, wie sie in zwei Fällen gefunden wurde, als auch die Differenz zwischen den Bildungstemperaturen des Na-Syngenits und des Glauberits in allen Mischungen konstant bleibt. Auch hatte sich bei Unters. der Thenarditbildung gezeigt, daß Zusatz desselben Salzes in verschiedenen Fällen dieselbe Erniedrigung der Bildungstemperatur veranlasste, Zusatz des Glaserits um  $1,6^\circ$ , des Astrakanits um  $2,6^\circ$ .

Die erwartete untere Grenze von  $10^\circ$  für die Bildung des Glauberits wurde durch einen Dilatometersvers. bestätigt, zu dem eine den natürlichen Verhältnissen nahe kommende Mischung:  $1000\text{H}_2\text{O}$ ,  $44\text{Na}_2\text{Cl}_2$ ,  $4\text{K}_2\text{Cl}_2$ ,  $17\text{MgSO}_4$ ,  $5\text{Na}_2\text{SO}_4$  verwendet wurde und nach folgender Gleichung reagierte:



(Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1895. 478—83. 18/5. [11/5.\*].) LEIMBACH.

F. Wallerant, *Polymorphe Umgestaltung durch Druck.* Mischkristalle mit 1 g Thalliumnitrat auf 7 g Ammoniumnitrat (nicht höher!) besitzen bei gewöhnlicher Temperatur zwei stabile Ausbildungsformen, 1. pseudoquadratisch, positiv, sich nach den Ebenen  $b^1$  u.  $h^1$  verzwilligend, 2. wie das Ammoniumnitrat pseudohexagonal, negativ, stark doppelbrechend, ohne Zwillingbildung. Bei hoher Temperatur ist nur 1 stabil und entsteht aus dem Schmelzfluß, drückt man aber mit der Nadelspitze auf ein solches Plättchen 1, so wird daraus ein solches der Modifikation 2. Merkwürdig ist, daß man durch einen weiteren Druck auf 2 daraus wieder 1 erhalten kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1268—70. 8/5.) HAZARD.

A. Lacroix, *Die basischen Magnesiumcarbonate der Eruption auf Santorin im*

*Jahre 1866.* Unter den Fumarolenprodd. des Jahres 1866 beschrieb FOUQUÉ kristalline Krusten, welche aus Chlornatrium mit wenig Natriumsulfat, Natriumcarbonat u. Magnesiumcarbonat bestanden. Vf. suchte die mineralische Natur des letzteren festzustellen. Dasselbe tritt in Gestalt einer weissen flockigen M. oder eines sehr feinen Pulvers auf u. besteht aus basischem Magnesiumcarbonat. Die Flocken sind isotrop und schwach doppelbrechend, das feine Pulver besteht aus doppelbrechenden, oft vollkommen kugeligem Sphärolithen. Erstere entsprechen vollständig der pharmazeutischen Magnesia alba, die beim Kochen in der Mutterlauge gleichfalls die sphärolithische Gestalt annimmt  $[4\text{MgCO}_3, \text{Mg}(\text{OH})_2, 4\text{H}_2\text{O}]$ . Da das sphärolithische basische Magnesiumcarbonat hier zum ersten Male als natürliches Mineral gefunden worden ist, erhält es vom Vf. den Namen *Giorgiosit*. Bezüglich der Entstehung ist zu bemerken, daß das Salz sekundär entstanden ist, als der Wasserdampf u. das Regenwasser auf den erkaltenden Laven die Wechselwirkung zwischen dem Natriumcarbonat und den l. Mg-Salzen einleiten konnten, und zwar bildeten sich zuerst die Sphärolithe bei ca. 100°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1308 bis 1311. [15/5.\*]) HAZARD.

**Pierre Weiss**, *Eigenschaften des Pyrrhotins im magnetischen Felde.* Pyrrhotin (magnetischer Pyrit) kann, wie Vf. früher nachgewiesen hat, nur parallel zur Grundfläche seines hexagonalen Prismas magnetisiert werden (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1099). Die Messungen geben mit verschiedenen Proben variable Zahlen. Es zeigt sich, daß der Pyrrhotin nicht einheitlich, sondern komplexer Natur ist. Die magnetische Unters. wirft also Licht auf die Konstitution von Kristallen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1332—34. [15/5.\*]) SACKUR.

**G. Melzer**, *Daten zur genaueren Kenntnis des Albits.* Aus der Literatur ergibt sich, daß die Messungen der optischen Konstanten des Albits nicht gut übereinstimmen. Vf. bestimmte an sorgfältig auf seine Reinheit geprüfem Materiale von Nadabula 0,6350 : 1 : 0,5578,  $\alpha = 94^\circ 6'$ ,  $\beta = 116^\circ 36' 20''$ ,  $\gamma = 87^\circ 52'$ . (Z. f. Kristall. 40. 571—87. 16/5.) ETZOLD

**A. Pelikan**, *Beiträge zur Kenntnis der Zeolithe Böhmens.* Fundort: Basalt von Grospriefsen. *Zeophyllit* bildet halbkugelige auf dem Gestein oder kugelige auf Natrolith sitzende Aggregate radialgestellter Blättchen mit undeutlichen rundlichen Rhomboederflächen. Vollkommene Spaltbarkeit nach {111}. Härte 3. D. 2,764. Negative Doppelbrechung. ZDAREKS analytische Resultate (1) führen auf die Formel  $\text{Si}_3\text{O}_{11}\text{Ca}_4\text{H}_4\text{F}_2$ . Bei 110° werden 0,98%  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben. Das fluorreiche Silikat ist teils vor, teils nach dem Natrolith entstanden. — Der *Natrolith* bildet lange Prismen, seine Analyse (2) ergibt die Formel  $\text{Si}_3\text{O}_{11}\text{Al}_2\text{Na}_2\text{H}_2$ .

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	F	Summe	—O	Summe
1.	38,84	1,73	0,10	0,17	44,32	0,38	0,24	8,98	8,23	102,99	3,47	99,52
1.	46,95	26,79	—	—	0,27	16,23	1,38	9,46	—	—	—	101,08

(Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien 111. (I). 334—47; Z. f. Kristall. 40. 618—19. Ref. GROTH.) ETZOLD.

**Albert Fernau**, *Eine bemerkenswerte Mineralquelle Serbiens.* Das angeblich mit bestem Erfolge als Heilmittel gegen Lungen- und Magenleiden benutzte, grün gefärbte, nach Alaun schmeckende W. einer Quelle im Dorfe Mirosewatz bei Kragujewatz war mit Gips fast gesättigt (1,9 g im l) und enthielt neben anderen, ihr Kristallwasser selbst bei 120° hartnäckig zurückhaltenden Sulfaten auch Nickelsulfat, so daß es kaum zu Arzneizwecken geeignet erscheint. (Z. Österr. Apoth.-V. 43. 541—42. 3/6. Lab. d. Allg. österr. Apoth.-Vereins.) HAHN.



## Analytische Chemie.

**Gust. Schöler, Ein schnellwirkender Kaliapparat.** Im App. (Fig. 1) vollzieht sich die Absorption über der Fl. im Raume *a* durch Schaumbildung (Oberflächenvergrößerung der Absorptionsfl.), welche durch Zusatz von Seife zur Kalilauge im Gefäß *I* erreicht wird (in 150 ccm dest. W. 5 g gelbe Kernseife und 50 g KOH unter Erhitzen bis fast zum Kochen gel., filtriert u. die gelbe Fl. gut verschlossen aufbewahrt). Im Gefäß *II* ist KOH in hartem W. gel. (100 ccm W. + 0,02–0,04 g  $\text{CaCl}_2$  + 100 g KOH), um Schaumbildung hier zu vermeiden. Die Verbrennungsgase dürfen sehr schnell (bis zu 10 Blasen per Sekunde) durch den App. getrieben werden. Dauer der Verbrennung 25 Min. bis eine Stunde. — Zur Füllung von *I* nimmt man das Einschliffrohr ab, setzt dafür einen Schlauch an und saugt durch den Ansatz an der Kugel Lösung *I* an, bis das innere obere Gefäß etwa halb gefüllt ist. Zur Füllung von *II* neigt man den App. so, daß der größte Teil der Seifenlsg. in das innere obere Gefäß fließt, und nur der kleine im mittleren Rohr befindliche Teil der Fl. in die obere äußere Kugel gelangt, saugt dann am Ansatzrohr der Kugel, bis durch den Ansatz für das angeschliffene Rohr aus einer flachen Schale so viel Lösung *II* eingetreten ist, daß sie 10–15 mm hoch steht. Die Fl. können viermal verwendet werden. Beim Entleeren

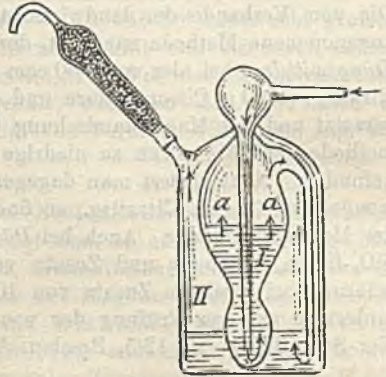


Fig. 1.

werden beide Lsgg. zugleich herausgedrückt. — Das angeschliffene Rohr ist mit Calciumchloridkörnern von höchstens 1 mm Größe anzufüllen. Nach Schluß der Verbrennung muß der Sauerstoff, welcher sich in der Absorptionsfl. erheblich löst, stets durch Luft verdrängt werden. — Das Chlorcalcium-U-Rohr, das mit feinkörnigem  $\text{CaCl}_2$  gefüllt wird, muß vorn eine Kondensationskugel haben. — Vf. führt eine Reihe Beleganalysen von leicht flüchtigen bis zu schwer verbrennlichen Körpern an. — Zu beziehen von H. ALOIS SCHMIDT, Breslau, Gebrauchsmuster. (Chem.-Ztg. 29. 569–70. 24/5.)

BLOCH.

**Chas. Lamb, Der Nachweis von Verfälschungen des Sumachs durch mikroskopische Untersuchung.** Vf. beschreibt an der Hand von 4 Mikrophotographien den mkr. Bau der Blattcuticula des echten Sumachs und seiner hauptsächlichsten Verfälschungen, wie *Pistacia lentiscus* u. *Tamarix africana*. Die Herst. der Präparate erfolgt in der Weise, daß man 1–2 g der Probe in einem langen Probierröhrchen mit verd.  $\text{HNO}_3$  (1 + 1) erwärmt, bis sich nitrose Dämpfe zu entwickeln beginnen, 15–30 Minuten beiseite stellt, sodann von neuem erhitzt, bis die Fl. klar geworden ist, mit W. verd., abfiltriert und auswäscht. Man färbt leicht mit Bismarckbraun, Safranin oder Methylengrün und prüft u. Mkr. auf die Ggw. von Verfälschungen. (Collegium 1905. 151–56. 13/5.)

DÜSTERBEHN.

**S. Dickson, Zur Bestimmung des Sauerstoffs in Kupfer.** Bei der Best. des O im Kupfer durch Erhitzung im H-Strome ist eine möglichst weitgehende Zerkleinerung der Substanz erforderlich. Man kann diese aber umgehen, wenn man, wie Vf. gefunden hat, dem Kupfer ein Metall von niedrigem F. zugibt. Vf. nimmt

10 g Kupfer in einem Stück und 20 g Zinn, das zuvor im H-Strome geschmolzen war, und erhitzt sie zusammen im H-Strome. Der O-Gehalt wird so sehr genau erhalten. (The Analyst 30. 145—49. Mai [1/3.\*]) Woy.

W. P. Mason, *Bestimmung von Nitriten in Wässern*. Vf. weist darauf hin, daß destilliertes W. immer Spuren Nitrit enthält, wenn es mit der Luft des Laboratoriums in Berührung kommt. Veranlassung dazu geben die im Laboratorium brennenden Bunsenbrenner. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 614. Mai. Troy. New-York. Rensselaer Polytechnic Inst.) ALEXANDER.

V. Schenke, *Beitrag zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode; eine bisher übersehene Fehlerquelle und eine Modifikation zur Vermeidung derselben*. Die vom Verbands der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reich angenommene Methode zur Best. der Gesamt- $P_2O_5$  in Thomasmehlen und sonstigen Düngemitteln, bei der man 50 ccm der sauren Phosphatlg. mit 100 ccm Ammoncitratlg. (1100 g Citronensäure und 400 g 24% ig.  $NH_3$  mit W. zu 10 l aufgefüllt) versetzt und mit Magnesiamischung fällt, liefert nach Vf. gegenüber der Molybdänmethode nach MÄRCKER zu niedrige Werte; im Mittel wurden 0,38%  $P_2O_5$  weniger gefunden. Neutralisiert man dagegen die saure Lsg. annähernd mit  $NH_3$  und verwendet nur 50 ccm Citratlg., so findet man fast genau dieselben Zahlen wie nach der Molybdänmethode. Auch bei Böden erhält man durch Neutralisation des sauren,  $SiO_2$ -freien Auszuges und Zusatz von 50 ccm Citratlg. übereinstimmende Werte, während bei direktem Zusatz von 100 ccm meistens gar kein Nd. entsteht. Vf. fordert zu weiterer Prüfung der von ihm angegebenen Modifikation auf. (Landw. Ver.-Stat. 62. 3—10. 12/5. Breslau. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Piñerúa Alvarez, *Über eine neue Osmioverbindung und eine Osmiumreaktion*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1254—56. [8/5\*]. — C. 1905. I. 1483.) DÜSTERBEHN.

Ernst Deussen, *Quantitative Bestimmung von Eisen und Aluminium in einem stark geglühten Gemisch von wenig  $Fe_2O_3$  und viel  $Al_2O_3$* . (Z. f. angew. Ch. 18. 815—16. — C. 1905. I. 1299.) MEUSSER.

Fr. Croner, *Über eine Methode, geringe Mengen Mangan neben Eisen im Grundwasser nachzuweisen*. Obwohl das V. von Mn im W. schon sehr lange bekannt ist, wurde doch erst durch PROSKAUER 1894 festgestellt, daß ebenso, wie durch Eisen-, auch durch Manganverbindungen Mißstände in Wasserleitungen auftreten können. Damals handelte es sich um Verstopfungen von Röhren in einigen umfangreichen Berliner Fabrikgrundstücken, die ihren Wasserbedarf aus eigenen Brunnen deckten. Die hier aufgetretenen Rohrverstopfungen waren durch Manganoxyd, dem nur wenig Eisenoxyd beigemischt war, und zugleich durch Wucherungen von Crenothrix hervorgerufen. Die seit dieser Zeit angestellten Erhebungen zeigten, daß Verschlämmungen von Wasserleitungsrohren durch Manganabsätze sehr häufig vorkommen, und ist darüber von PROSKAUER auf der Hauptversammlung preussischer Medizinalbeamter 1901 berichtet worden. Weiter haben die Ermittlungen ergeben, daß sich das Eisen aus dem Wasser leichter und schneller durch Lüftung ausscheiden läßt, als das Mangan. Es werden über das V. und Verhalten des Mn, sowie über die Verss. zu seiner Beseitigung aus dem W. später Mitteilungen gemacht werden.

Für den praktischen Betrieb von Wasserwerken kommt es darauf an, schnell und auf einfache Weise Mn neben Eisen im unbehandelten Grundwasser nachzuweisen und ferner auch festzustellen, ob durch die Behandlung des W. in Lüftern

und Filtern das Mn in einer für die praktischen Zwecke der Wasserversorgung ausreichenden Menge entfernt worden ist. Die bisher bekannt gewordenen, für vorliegenden Zweck passend erscheinenden Methoden lassen sich in Wasserwerken von den Betriebsleitern nicht ausführen. Dagegen eignet sich eine Rk. dafür, welche BLUM (Z. f. anal. Ch. 25. 519; C. 87. 97) angegeben, und Vf. in geeigneter Weise modifiziert hat. 100 ccm des zu untersuchenden W. werden mit HCl angesäuert, u. falls dadurch keine klare Lsg. entsteht, in einen Kolorimeterzylinder von 40 cm Höhe hineinfiltriert. Man setzt 2 ccm konz. Weinsäurelsg. und so viel  $\text{NH}_3$  hinzu, bis das W. deutlich danach riecht. Auf Zusatz von 2 ccm gesättigter Lsg. von  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  bildet sich je nach der Menge des anwesenden Mn sofort oder erst nach einigem Stehen ein weißer Nd. oder eine Trübung. Selbst eine durch Spuren von Mn hervorgerufene Trübung ist in der Probe noch erkennbar. Andere im W. vorkommende Bestandteile stören die Rk. nicht. — Vf. hat bei einer sehr großen Anzahl von Wasserunterss. die Rk. mit Vorteil angewandt und sie durch andere charakteristische Rkk. auf Mn (Schmelze) kontrolliert. Vor der Schmelzmethode hat das Verf., namentlich bei einem Eisengehalt, wie man ihn gewöhnlich in unserem Grundwasser zu finden pflegt, mannigfache Vorteile. (Gesundh. Ing. 28. 197—98. 30/4. Inst. f. Infekt.-Krankh. Berlin.)

PROSKAUER.

M. Dittrich u. A. Reise, *Über quantitative Bleibestimmungen durch Persulfate in saurer Lösung.* (Vorläufige Mitteilung.) Fügt man zu einer Bleinitratlsg. eine 10%ig. Ammoniumpersulfatlsg., so fällt weißes, kristallinisches  $\text{PbSO}_4$  aus, das bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade oder bei längerer Einw. des Persulfats dunkel wird und unvollständig in  $\text{PbO}_2$  übergeht. Die Fällung ist nach 5 Stunden beendigt, der Nd. läßt sich mit verd.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. auswaschen, ohne daß eine Spur Pb in Lsg. geht, u. nach dem Veraschen unter Zugabe eines Tropfens  $\text{H}_2\text{SO}_4$  quantitativ in Sulfat überführen. Die Fällung ist bequemer als die übliche durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und A.; rascher erfolgt sie, bezw. die Umwandlung in  $\text{PbO}_2$ , bei  $80^\circ$  in Ggw. von etwas  $\text{AgNO}_3$  (Verstärkung der Oxydationswrkg. der sauren Persulfatlsg. durch katalytisch wirkendes Silbersuperoxyd?). Mit HCl entwickelt der Nd. Cl, es lassen sich aber immer noch nachweisbare Mengen  $\text{PbSO}_4$  mit W. ausziehen; der Nd. besteht offenbar aus einem Gemisch von PbO und  $\text{PbO}_2$ , mit geringen Mengen  $\text{PbSO}_4$ . Vf. geben gut stimmende Analysen an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1829—31. 20/5. [12/4.] Heidelberg. Lab. von M. DITTRICH.)

BLOCH.

P. Truchot, *Die Bestimmung der Titansäure in Mineralien.* Vf. gibt eine Zusammenstellung der bisher für Auffindung und Best. der Titansäure in Mineralien vorliegenden Methoden. Von qualitativen Proben empfehlen sich die von LEVY, WELLER und JORISSEN angegebenen Rkk. Zur Best. empfiehlt Vf. 2 g Substanz mit 12 g Natronkalicarbonat zu schmelzen, die Schmelze mit W. aufzunehmen und k. W. auszuwaschen. Das unl. zurückbleibende Kaliumtitanat l. man in HCl, neutralisiert mit  $\text{NH}_3$ , säuert mit Ameisensäure oder Essigsäure, reduziert mit  $\text{SO}_2$  und kocht gelinde 1 Stunde lang. Es ist dies eine kleine Abänderung des Verf. von TAUREL. Auch das ARNOLDSche Verf. in der Abänderung von MORGAN ist gut brauchbar. Verss. vom Vf. bestätigten die Angaben von RILEY, daß Titansäure mit HF als  $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{HF}$  sehr beträchtlich flüchtig ist. Man muß daher die Lsg. zur Trennung von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Sandbade behandeln und dann erst glühen. Auf diese Weise geht  $\text{TiO}_2$  nicht fort. Die titrimetrischen Methoden von WELLS und MITCHELL, PISANI und BAUD können nicht empfohlen werden, da sich schwer feststellen läßt, wenn die Reduktion der  $\text{TiO}_2$  im Sesquioxid vollzogen ist und letzteres sich wieder leicht oxydiert. (Revue générale de Chimie pure et appl. 8. 173—76. 14/5.)

Woy.

E. Gutzeit, *Zur Aschenbestimmung pflanzlicher Substanzen*. Vf. weist auf ein Hilfsmittel zur Erleichterung der Veraschung pflanzlicher Substanzen hin, das schon RITTHAUSEN 1872 mitgeteilt hat, Zusatz von frisch ausgeglühtem, basisch phosphorsaurem Kalk. Bei dieser Methode erfordert nur das Wägen des Kalkphosphates eine gewisse Schnelligkeit, da es W. anzieht. Das Ca-Phosphat erhält man durch Fällung von  $\text{CaCl}_2$  mit Na-Phosphat im Verhältnis  $3\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ . In der Asche wird weder fein verteilte Kohle, noch  $\text{CO}_2$  zurückgehalten. (Chem.-Ztg. 29. 556. 20/5.)

Woy.

R. H. Williams, *Vergleich der Methoden zur Bestimmung von Formaldehyd*.

Die am häufigsten empfohlenen Methoden zur *Bestimmung von Formaldehyd* sind die LEGLERSche Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 1333), die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Methode (BLANK und FINKENBEINER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2979; C. 99. I. 153), die jodometrische Methode (ROMIJN, Z. f. anal. Ch. 36. 18; C. 97. I. 310) u. die KCN-Methode (ROMIJN l. c.). Ein Vergleich dieser Methoden führte den Vf. zu folgenden Resultaten: 1. Die jodometrische Methode ist schnell und genau und bei reinen verdünnten Lsgg. anderen Methoden vorzuziehen. 2. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Methode ist bei starken konzentrierten Lsgg. die am meisten befriedigende. Die zur vollständigen Oxydation nötige Zeit variiert stark, sie hängt von der Temperatur und der Konzentration ab. 3. Die KCN-Methode ist für verdünnte unreine Lsgg. zu empfehlen. Die Resultate sind niedriger als bei der Oxydationsmethode. 4. Der Endpunkt bei der LEGLERSchen Methode ist nicht deutlich, eine Tatsache, die, ebenso wie die niedrigen Resultate, auf andere Ursachen zurückzuführen ist, als auf den Einfluss starker SS. auf Hexamethylentetramin. 5. Vorhandener Paraformaldehyd verhält sich wie Formaldehyd. 6. Die Abweichungen der Resultate, die bei den beiden verschiedenen Arten von Methoden erhalten werden, sind durch Ursachen veranlaßt, die in den Methoden selbst liegen, nicht durch die Ggw. von Verunreinigungen oder durch eine polymerisierte Form des Formaldehyds. Es scheinen entweder die Kondensationsrkk. nicht vollständig zu sein, oder ein kleiner Teil der bei den Oxydationsrkk. entstehenden Ameisensäure wird weiter oxydiert, so daß die Resultate zu hoch werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 596—601. Mai. 1/3. Columbia-Univ. HAVEMEYER Lab.)

ALEXANDER.

Frederic Bonnet jr., *Eine kolorimetrische Methode für den Nachweis und die Bestimmung von Formaldehyd*. GRÜNHUT (Z. f. anal. Chem. 39. 329) hat darauf hingewiesen, daß gewisse Alkaloide mit Formaldehyd sehr charakteristische Farbrkk. geben. Vf. zeigt, daß diese Rkk. nicht nur für den qualitativen Nachweis, sondern in einigen Fällen auch zur quantitativen *Bestimmung von Formaldehyd* benutzt werden können. Wird auf eine Formaldehyd enthaltende Substanz ein Uhrglas mit 1 ccm schwefelsaurer Morphinslg. gestellt, bzw. auf ihr schwimmen gelassen u. die Schale mit einem größeren Uhrglas bedeckt, so wird die Morphinslg., je nach dem Formaldehydgehalt mehr oder weniger schnell und mehr oder weniger stark gefärbt, u. zwar von rosa bis dunkelblau. Die Färbung wird durch die Einw. der Formaldehyddämpfe auf das Morphin veranlaßt. Es kann nach dieser Methode noch ein Gehalt von 4:1 Million nachgewiesen werden. Die Morphinsulfatlsg wird dargestellt durch Auflösen von 0,35 g weißem kristallisierten Morphinsulfat in 100 ccm kalter konz., chemisch reiner  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,84). Diese Lsg. ist auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht haltbar und muß deshalb beim Gebrauch frisch bereitet werden. Durch Vergleich mit Normallsgg. konnte Vf. den Formaldehydgehalt von Milch nach dieser Methode quantitativ bestimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 601—5. Mai. Worcester Polytechnic Inst.)

ALEXANDER.

Paul Bourcet, *Ermittlung eines Gemisches von Antipyrin mit Dimethylamino-*

*antipyrin.* Eine Verfälschung von Pyramidon mit Antipyrin läßt sich wie folgt nachweisen. 1—2 cg des fraglichen Pyramidons löst man in 4—5 ccm k. W., versetzt die Lsg. nacheinander mit 2 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  und 2 Tropfen einer gesättigten  $NaNO_2$ -Lsg. und schüttelt um. Liegt reines Pyramidon vor, so erhält man augenblicklich eine intensiv blauviolette Färbung, die, hauptsächlich in Ggw. eines Nitritüberschusses, rasch verschwindet und einer völlig farblosen Fl. Platz macht. Enthält dagegen das Pyramidon Antipyrin, so entsteht zunächst ebenfalls eine blauviolette Färbung, die aber beim Schütteln langsam, vor allem auf Zusatz einer neuen Menge Nitrit, in eine sehr beständige grünblaue Färbung übergeht, deren Intensität von dem Antipyringehalt des fraglichen Präparates abhängt. Unter den angegebenen Bedingungen sind 2% Antipyrin noch mit Sicherheit zu erkennen. Die Schwerlöslichkeit des Nitrosoantipyrins kann unter bestimmten Versuchsbedingungen für eine annähernde gewichtsanalytische Best. des Antipyrins verwertet werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 572—73. 5/5.) DÜSTERBEHN.

G. Cornalba, *Die neue Methode zur Bestimmung des Fettes in der Milch mit dem Sinacidbutyrometer von Sichler.* Das Institut SICHLER in Leipzig gibt als Ersatz, besonders des GERBERSchen Verf. eine neue Methode, *Sinacidbutyrometrie* genannt, an, bei der zum Lösen des Kaseins und zum Abscheiden des Laktalbumins als eine fettfreie alkal. Verb. eine konz. Lsg. von  $Na_3PO_4 + 12H_2O$  und kleiner Mengen von Natriumtricitrat oder Citronenborsäure und als Lösungsmittel des Fettes ein A. der Formel  $(CH_3)_2CHCH_2OH$  dient. Dieser Isobutylalkohol, *Sinol* genannt, dessen Darst. SICHLER sich hat patentlich schützen lassen, vermag das Butterfett in eine durchscheinende, leicht trenn- u. meßbare Lsg. zu verwandeln (vgl. SICHLER und RICHTER, Milch-Ztg. 33. 790; C. 1905. I. 408 u. Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 71; C. 1905. I. 835). Bei einem Vergleich der SICHLERSchen Methode mit der Gewichts- u. der GERBERSchen Methode erhielt Vf. übereinstimmende Zahlen; die Differenzen der SICHLERSchen Methode betragen gegenüber der Gewichtsmethode im Mittel — 0,1 und gegenüber der GERBERSchen — 0,04. Da die sinacidbutyrometrische Methode auch bei centrifugierter Milch, beim Serum etc. verlässliche Resultate gibt und die Kosten derselben nur gering sind, zumal auch ohne Centrifugieren die Trennung des Fettes in 2 Stunden vollständig gelingt, so bezeichnet Vf. die Sinacidbutyrometrie als einen wirklichen Fortschritt in der Milchunters. Alle die beim GERBERSchen Verf. gerügten Übelstände u. Unbequemlichkeiten, die z. T. von der Benutzung von  $H_2SO_4$  und Amylalkohol herrühren, sind bei dem SICHLERSchen Verf. vermieden. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 227—40. Lodi. Käserei-versuchsstation.) ROTH-Breslau.

A. Trillat und Sauton, *Über eine neue Art der Charakterisierung einer reinen Milch, beruhend auf dem Nachweis von Ammoniak.* Zum Nachweis von  $NH_3$  in der Milch haben Vf. das kürzlich von TRILLAT u. TURCHET (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 374; C. 1905. I. 832) aufgefundene Verf. in der Weise abgeändert, daß sie 10 ccm Milch in einem Reagenrohr mit 10 ccm einer 10% ig. Lsg. von Jodtrichlorid versetzen, die Fl. filtrieren und dem Filtrat vorsichtig so lange Kalkmilch (aus 3 Tln Kalk und 100 Tln W.) zusetzen, bis der intensiv schwarze Jodstickstoffnd. erscheint, der durch einen Überschuf von Kalkmilch wieder zum Verschwinden gebracht wird. Auf diese Weise ist  $NH_3$  noch in einer Verdünnung von 1 : 100000 nachzuweisen und kolorimetrisch zu bestimmen. — Vf. haben dann in reiner Milch verschiedene Enzyme und Bakterien kultiviert, um deren Einfluß auf die Ammoniakb. zu studieren. Ammoniak wurde nicht gebildet durch Essigsäure-, Buttersäure- u. Milchsäureferment, durch Typhus-, Diphtherie- u. Cholera Bazillen, durch *Bacillus coli communis*, durch den Kohlebazillus, Streptokokken u. Staphylokokken.

Dagegen wurde Ammoniakb. hervorgerufen durch *Micrococcus ureae*, verschiedene Tyrothrixarten, durch FLÜGGE'S Bazillen, menschlichen Speichel, in Fäulnis übergegangenem Harn und Kloakenwasser.

Die Milch von gesunden Kühen, die mit der genügenden Sauberkeit in gut gelüfteten Ställen gewonnen wird, darf kein Ammoniak enthalten. Die Abwesenheit von  $\text{NH}_3$  ist kein Beweis dafür, daß die Milch nicht verunreinigt ist, die Ggw. von  $\text{NH}_3$  vor allem von größeren Mengen, deutet, wenn auch nicht mit absoluter Sicherheit, so doch mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Verunreinigung oder Wässerung der Milch hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1266—68. [8/5\*.]

DÜSTERBEHN.

E. Seligmann, *Das Verhalten der Kuhmilch zu fuchsinschwefliger Säure und ein Nachweis des Formalins in der Milch*. Der bisher vielfach geübte Nachweis von Formaldehyd in der Milch mit dem SCHIFF'schen Reagens mufs, um eindeutige Resultate zu erhalten, am Milchdestillate ausgeführt werden, da Milch allein schon die Fähigkeit hat, die durch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  entfärbte Fuchsinlg. zu röten. Gekochte und wieder gekühlte Milch gibt die Rk. genau so, wie rohe, in der Hitze noch schneller und stärker. Das hier wirksame Agens geht nicht in Ä., Chlf., PAe., Essigester Aceton und Lg. über. Mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ausgesalzene Milch reagiert unfiltriert stärker, als ohne Salzzusatz; gesättigte  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. allein gibt die Rotfärbung nicht. Das Filtrat der Aussalzung ist, sobald es klar wird, reaktionslos, der Nd. reagiert deutlich. Die meisten Salze sind von geringem Einflufs auf die Rk., dagegen unterdrücken sie Mineralsäuren und Oxalsäure bei geeignetem Zusatz völlig. Von schwacher Wrkg. sind Essig- und Milchsäure, von etwas hemmender Wrkg.  $\text{NH}_3$  und verd.  $\text{NaOH}$ . Die Rk. wird nicht durch die saure oder alkal. Rk. bedingt. Wahrscheinlich bilden die Eiweifskörper das aktive Agens oder reifen dieses beim Aussalzen der Milch mit nieder. Reines, ungelöstes Kasein gibt mit fuchsinschwefliger S. eine sehr deutliche Rk., die ebenso wie bei der Milch durch Säurezusatz unterdrückt wird; auch Alkalbuminat liefert sie, schwächer Serum- und Laktalbumin. In W. aufgeschwemmte Albumosen und sog. Peptone geben zunächst mit dem Reagens eine Gelbfärbung mit rötlichen Flecken an einzelnen Stellen, dann wird die Lsg. rötlich-gelb. Es scheint demnach den höher konstituierten Eiweifsmolekeln eine stärkere Rk. zuzukommen.

Um geringere Mengen von Formaldehyd in Milch nachzuweisen, benutzt man die Tatsache, daß die Wrkg. der Milch auf das Reagens durch Säurezusatz unterdrückt wird, wenn die Milch frei von Formaldehyd ist, wohingegen die Rk. bei Ggw. des letzteren auch in saurer Lsg. eintritt. Versetzt man einerseits 5 ccm gewöhnliche Rohmilch, andererseits Milch mit wenig Formalinzusatz mit 2—3 Tropfen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und fügt zu beiden Proben je 1 ccm durch wenig Natriumsulfit gerade entfärbtes Fuchsin hinzu, so erscheint die formaldehydhaltige Milch nach 1—2 Minuten rötlich-violett, die formaldehydfreie bleibt ungefärbt. An Stelle der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  können die anderen Mineralsäuren, auch Oxalsäure benutzt werden. Selbst bei 1 : 40000 Verdünnung ist Formaldehyd mittels der beschriebenen Rk. noch nachweisbar; bei dieser Verdünnung vergeht allerdings oft fast 1 Stunde, ehe eine violette Tönung auftritt. Kontrollproben sind stets empfehlenswert. (Z. f. Hyg. 49. 325—28. Inst. f. Infekt.-Krankh. Berlin.)

PROSKAUER.

H. Sprinkmeyer u. H. Wagner, *Zum Nachweis fremder Farbstoffe in Fetten*. In letzter Zeit ist mehrfach der Vers. gemacht worden, zubereitete Fette, besonders Talg, mit einem Zusatz fremder Farbstoffe in das Zollinland einzuführen. Bei der Prüfung auf Farbstoffe befriedigten die bisherigen Methoden ihres Nachweises nicht. Auch das amtliche Verf. ist nur zum Nachweis gewisser Azofarbstoffe brauchbar. Zum sicheren Nachweis lösen Vf. 10 ccm des geschmolzenen Fettes in einem kleinen

Schütteltrichter in 10 ccm PAe. und schütteln die Lsg. kräftig mit 15 ccm Eg. durch. Ein Farbstoffzusatz ist an der Gelb- oder Rosafärbung des sich als untere Schicht absetzenden Eg. erkennbar. Bei nur geringer Farbstoffanwesenheit empfiehlt es sich, die Eg.-Farbstofflg. in eine Porzellanschale zu bringen u. sie auf den Wasserbade einzulegen. Die Brauchbarkeit dieses Verf. haben Vf. an gefärbter Butter, Margarine und Speisefetten erprobt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 9. 598—99. 15/5. Goch. Staatl. chem. Unters. Amt f. d. Auslandfleischschau.) Woy.

**A. Olig und J. Tillmans, Beiträge zur Kenntnis gewisser Verfälschungen von Schweineschmalz.** OLIG hatte beobachtet, daß bei Schmalzproben gewisser holländischer Firmen beim Auskochen der Fette mit W. nach der amtlichen Methode zum Nachweis von Alkali- u. Erdalkali-Hydroxyden u. Carbonaten trübe wss. Lsgg. entstehen, die selbst durch wiederholte Filtration nach stärkster Abkühlung nicht klar zu erhalten sind. Es wurde die Vermutung ausgesprochen, daß diese Schmalzsorten durch alkal. Reinigungsmittel eine partielle Verseifung erfahren hätten. Vf. haben nunmehr die Ggw. von Seifen in derartigen Schmalzsorten festgestellt. Gewisse holländische Firmen verwenden offenbar verdorbene Fette, entweder verdorbenes Schmalz selbst oder verdorbenen Talg, der zur Verfälschung dient. Diese verdorbenen Fette werden nun anscheinend durch Behandlung mit roher Soda von ihrem schlechten Geruch und Geschmack befreit, so daß der Nachweis der Verdorbenheit durch die Sinnesprüfung nicht mehr erbracht werden kann.

In 16 Fällen gaben Schmalzproben eine schwache HALPHENSche Rk., ohne daß sich in ihnen mittels der Phytosterinacetatprobe Pflanzenfette nachweisen ließen. In diesen Proben wurde die Ggw. von Paraffin nachgewiesen bis 2%, das augenscheinlich von den Fälschern zugesetzt wurde, um den Nachweis der Pflanzenfette mit der Phytosterinacetatprobe unmöglich zu machen. Die Schmalze waren offenbar mit Cottonöl und Talg unter gleichzeitigem Zusatz von Paraffin verfälscht. Sie hatten normale Jodzahl, gaben deutliche WELMANSsche Rk., hatten die Refraktion 2,3—2,6. Es dürfte sich empfehlen, bevor man in derartig verdächtigen Schmalzproben die Phytosterinacetatprobe ausführt, vorher die Best. der unverseifbaren Bestandteile vorzunehmen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 9. 595—97. 15/5. Emmerich. Staatl. Unters. Amt f. d. Auslandfleischschau.) Woy.

**L. M. Tolman, Prüfung des Schmalzes mit Baumwollsamemehl gefütterter Schweine mittels der Phytosterinacetatmethode von Bömer.** 15 Proben Schmalz, die von FULMER (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 837; C. 1904. II. 918) aus verschiedenen Körperteilen mit Baumwollsamemehl gefütterter Schweine hergestellt worden sind, hat Vf. nach den von BÖMER (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 1. 38. 4. 1070; C. 98. I. 466. 1902. I. 225) angegebenen Methoden weiter untersucht. Diese Proben gaben die HALPHENSche Rk. in einer Stärke, die einem Gehalte von 0,5—15% Baumwollsamemehl entsprach. Der unverseifbare Rückstand derselben wurde mkr. untersucht, das Acetat dargestellt und dessen Farbe bestimmt. Vf. fand, daß ein Zusatz von 6—8% Baumwollsamemehl zu Schmalz oder Talg die Kristallform des Cholesterins so stark beeinflusst, daß er leicht erkannt werden kann. Es werden die charakteristischen, fernrohrartigen Kristalle gebildet. Bei Zusatz von 5% entstehen die fernrohrartigen Kristalle nicht, aber die Kristallform wird in deutlich erkennbarer Weise beeinflusst. Ein Zusatz von weniger als 5% kann aus der Veränderung der reinen Cholesterinkristalle nicht sicher erkannt werden. Solche geringeren Zusätze können aber mittels der Phytosterinacetatprobe erkannt werden. Der F. des Acetats, der bei reinem Cholesterin (dreimal umkristallisiert) nie höher als 114° gefunden wurde, wurde durch 5% Baumwollsamemehl auf 118—119°, durch 2% auf 115,8° erhöht. Bei den Schmalzproben der mit Baumwollsamemehl ge-

fütterten Schweine dagegen konnte in keinem Falle eine Veränderung der Kristallform des reinen Cholesterins ermittelt werden. Die FF. des Acetats wurden nie höher gefunden als beim reinen Schmalz (114°). Sie lagen mit Ausnahme zweier Fälle zwischen 113 und 114°. Bei 2 Proben wurde der F. durch schwer zu entfernende Verunreinigungen etwas erniedrigt. Die Verss. des Vf. bestätigten die Angabe SOLTSIENS, dafs das Schmalz mit Baumwollsamemehl gefütterter Schweine kein Phytosterin enthält (vgl. dagegen EMMET u. GRINDLAY, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 263; C. 1905. I. 1178). Sie bestätigen fernerhin, dafs der Zusatz von Baumwollsamemöl im Schmalz mittels der von BÖMER (l. c.) angegebenen Methoden nachgewiesen werden kann, u. dafs auch erhitztes Baumwollsamemöl, das die HALPHENSche Rk. nicht gibt, durch die Phytosterinacetatprobe ermittelt werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 589—96. Mai. U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Chemistry.)

ALEXANDER.

H. C. Sherman und M. J. Falk, *Der Einfluss der atmosphärischen Oxydation auf die analytischen Konstanten fetter Öle. 2. Mitteilung.* Vff. haben früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 711; C. 1903. II. 688) gezeigt, dafs sich die Veränderungen, welche D.D. und Jodzahlen nicht trocknender und halb trocknender Öle bei atmosphärischer Oxydation erleiden, entsprechen, und zwar verhält sich die prozentuale Erhöhung der D. zur Erniedrigung der Jodzahl wie OH:J, d. h. wie 1:7,46. Vff. bringen weitere Belege für die Richtigkeit dieser Annahme bei und zeigen, dafs sich mit gleicher Genauigkeit die Berechnung der ursprünglichen Konstanten auch bei Ölen ausführen läfst, die durch länger andauernde Oxydation verändert sind. Bei einer Anzahl Proben wurden auch Säuregehalt und Brechungsindex bestimmt. Es zeigte sich, dafs in jedem Falle mit der D. auch der Brechungsindex erhöht wird,

aber nicht in gleichem Umfange. Das nach der LANDOLTSchen Formel  $\left(\frac{N-1}{D}\right)$

berechnete spezifische Brechungsvermögen ist deshalb in jedem Falle beträchtlich verringert. Ein Öl von unbekanntem Alter, bei dem Jodzahl und spezifisches Brechungsvermögen niedrig, D., Brechungsindex und MAUMENÉ-Zahl hoch sind, kann als teilweise oxydiert (durch Einfluss der Luft oder durch „Blasen“) angesehen werden. Werden die Jodzahlen oxydierter Öle in der angegebenen Weise korrigiert, so liegen die erhaltenen Resultate immer innerhalb der normalen Grenzen von Ölen derselben Art, aber die Übereinstimmung mit den ursprünglichen Jodzahlen entspricht nicht immer der Genauigkeit der analytischen Methoden. Eine gleich befriedigende Übereinstimmung wird erreicht, wenn zur Best. der ursprünglichen Jodzahl eines durch atmosphärische Oxydation veränderten nicht trocknenden oder halb trocknenden Öles die Jodzahl der veränderten Probe um 0,8 für je 0,001 Erhöhung der (ursprünglichen oder durchschnittlichen) D. gesteigert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 605—8. Mai. 1/3. Columbia-Univ. HAVEMEYER Lab.)

ALEXANDER.

Filippo Suzzi, *Über die Anwendung von Mineralöl zur Bestimmung des Erhitzungsgrades von Ölen.* Bei der MAUMENÉ-Probe wird es sich stets empfehlen, Öle, die sich zu stark erhitzen, statt mit Mineralöl, wie von BISHOP und anderen vorgeschlagen, mit Olivenöl zu verdünnen, da dieses, das ja auch zu diesem Zweck bereits angewandt worden ist, sich nach seinen Eigenschaften dazu weit mehr eignet. Verss. mit Erdnufs-, Cotton-, Lein-, Curcas-, Oliven-, Sesamöl und anderen Ölen im TORTELLISchen App. (vgl. TORTELLI, Boll. Chim. Farm. 43. 193; C. 1904. I. 1424) ergaben, dafs bei Verdünnung mit Olivenöl, unabhängig von den angewandten Verhältnismengen, die betreffenden Öle immer die richtigen, mit den Ölen allein gefundenen Zahlen lieferten, dafs dagegen bei Ggw. von Mineralöl höhere Werte erhalten wurden, die je nach der angewandten Menge Mineralöl verschieden aus-



fielen. Die schon von TORTELLI nachgewiesenen Beziehungen des Erhitzungsgrades zur Jodzahl finden sich natürlich auch bei den indirekten, bei Ggw. von Olivenöl gefundenen Werten, aber nicht bei den mit Mineralöl verd. Ölen. — Zur Umrechnung der mit Mineralöl ermittelten MAUMENÉ-Zahlen stellt Vf. die Formel  $g = \frac{i}{r} \times v$  auf, in der  $g$  den gesuchten Erhitzungsgrad,  $i$  die beobachtete Temperaturerhöhung,  $r$  das Volumen der Mischung minus dem Volumen des Mineralöles und  $v$  das Gesamtvolumen der Mischung bedeutet. Mit trocknenden Ölen, wie z. B. mit Leinöl, lassen sich aber mit Mineralöl in keinem Falle regelmäßige Zahlen erhalten. (Boll. Chim. Farm. 44. 301—8. 22/5. [Februar]. Asmara. Chem. Lab. des Militärhospitals.)  
ROTH-Breslau.

G. Halphen, *Nachweis von Leinöl im Nufsöl.* (Vgl. J. Pharm. Chim. [6] 14. 359 u. 391; C. 1901. II. 1097 u. 1323). Es gelingt, einen Leinölgehalt des Nufsöles von weniger als 5% in einigen Minuten qualitativ wie folgt nachzuweisen. Man bereitet sich einerseits, und zwar jedesmal frisch, eine Lsg. von 1 Vol. Brom in 2 Vol.  $\text{CCl}_4$ . Andererseits bringt man in ein Reagenzrohr  $\frac{1}{2}$  ccm des betreffenden Öles, setzt 10 ccm Ä. hinzu, mischt die Fl., läßt aus einer graduierten Bürette 1 ccm der Bromlsg. hinzufliessen, verkorkt die Röhre, kehrt sie zur Erzielung einer gleichmäßigen Mischung einmal um und stellt sie in ein Wasserbad von 25°. Bei Ggw. von Leinöl trübt sich das Gemisch in weniger als 2 Minuten, während reines Nufsöl erst nach weit längerer Zeit eine Trübung zeigt. Mohnöl beeinflusst die Rk. nicht. — Eine Trübung trat auf bei altem Nufsöl erster Pressung nach 7 Minuten, bei Nufsöl zweiter Pressung nach 11 Minuten, bei Nufsöl zweiter Pressung + 6% Leinöl sofort, bei Nufsöl + 12% Mohnöl nach 9 Minuten, bei Nufsöl + 12% Mohnöl + 6% Leinöl nach weniger als 2 Minuten, bei Nufsöl + 20% Mohnöl nach 11 Minuten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 571—72. 5/5.)  
DÜSTERBEHN.

Ahmed Hussain, *Praktischer Nachweis von Natriumsilikat in den Seifen.* Zum Nachweis von Natriumsilikat in Seife verfährt Vf. zunächst in üblicher Weise, indem er eine bestimmte Menge der geraspelten Seife mit h. A. behandelt, den Rückstand auf einem tarierten Filter abfiltriert, mit h. A. wäscht, trocknet und wägt. Infolge der Beobachtung, daß dieses Silikat unter dem Einfluss der Hitze in W. nahezu unl. wird, kocht er jetzt einen kleinen Teil des Rückstandes mit einigen ccm destilliertem W., bringt ihn, wenn die Fl. auf Lakmuspapier alkal. reagiert, durch ein Stückchen NaOH in Lsg., filtriert, säuert das Filtrat durch HCl an und macht es durch  $\text{NH}_3$  wieder alkal. Die  $\text{SiO}_2$  fällt dann in charakteristischer Weise aus. (J. Pharm. Chim. [6] 21. 496—97. 16/5. Konstantinopel.)  
DÜSTERBEHN.

Philip Schidrowitz u. Frederick Kaye, *Einige Umstände, die eine Änderung der Esterzahl von Brantwein bewirken.* Die Esterzahl gibt Ester auf 100 l absol. A. berechnet. In einem Falle zeigte ein Brantwein nach Verdünnung mit einem Flußwasser eine wesentlich geringere Esterzahl, als der stattgehabten Verdünnung entsprach, offenbar als Folge der Alkalität des W. Auch das aus leicht angreifbarem Flaschenglase in die Fl. übergehende Alkali vermindert die Esterzahl. Gleichzeitig leidet auch die Färbung des Brantweins. Auch beim Verschnitt verschiedener Brantweine ändert sich der Säuregehalt und die Esterzahl in vorher nicht absehbarer Weise. (The Analyst. 30. 149—55. Mai. [1/3\*.] )  
Woy.

Eduard Spaeth, *Zur Prüfung und Beurteilung des gemahlene schwarzen Pfeffers.* Nach Deutschland sind im Jahre 1903 46316 Doppelzentner Pfeffer im Werte von  $6\frac{1}{2}$  Millionen Mark eingeführt worden, im Jahre 1904 sogar 57662  
IX. 2.

Doppelzentner. Während dieses Gewürz in Form ganzer Körner meist in sehr guter Beschaffenheit zum Verkauf gelangt, ist gemahlener Pfeffer vielfachen Verfälschungen ausgesetzt, unter denen der Zusatz von Pfefferschalen oder die Mitverarbeitung der wertlosen Pfefferabfälle die erste Stelle einnimmt. Wie Vf. durch Zusammenstellung der vorliegenden Literatur zeigt, bewegen sich die in weit über 100 analysierten Pfefferproben gefundenen Zahlen für Rohfaser zwischen 8,74 bis 16,08%, auf lufttrockene Substanz berechnet. Vf. zeigt an weiteren selbst untersuchten 39 Handelssorten ganzer Pfeffer, daß der Rohfasergehalt 16% nicht erreicht. Da die Best. des Rohfasergehaltes sich nach dem WEENDER Verf. leicht u. mit bester Übereinstimmung ausführen läßt, so sieht Vf. in der Best. der Rohfaser das zuverlässigste Mittel, um einen Schalenzusatz mit Sicherheit nachzuweisen. 3 g der feingepulverten, durch ein Sieb von 0,5 mm gesiebten Pfefferprobe werden in ein Erlenneyerkölbchen gebracht, mit 50 cem A. u. mit 25 cem Ä. versetzt u. am Rückfluskkühler in Wasserbade eine Stunde lang extrahiert. Nach dieser Zeit wird die A.-Ä.-Lsg. vorsichtig von dem abgesetzten Pulver durch ein Asbestfilter abgossen, der Rückstand noch einige Male mit A.-Ä. nachgespült und nach dem WEENDER Verf., wie in den Vereinbarungen angegeben wird, behandelt. Zur Filtration dienen Asbestfilter im Goochtiegel. Man wäscht die Rohfaser schließlichsch mit h. A., zuletzt mit Ä. aus, bringt sie mit dem Asbestfilter in eine Platinschale, trocknet eine Stunde bei 105–110°, wägt, verascht, wägt nochmals u. hat in der Differenz der Wägungen die in 3 g Pfeffer vorhandenen Rohfasern. Die Heranziehung des Aschengehaltes zur Beurteilung eines Schalenzusatzes versagt vollständig. Andere Nachweise, wie die Best. der Bleizahl, des Piperins, der Stärke sind wesentlich umständlicher, ohne die gleiche Sicherheit in der Beurteilung zu gewähren. Für reine Schalen ist ein Gehalt von 30% Rohfaser der Rechnung zugrunde zu legen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 9. 577–95. 15/5. Erlangen.) Woy.

**O. v. Czadek, Beiträge zur Beurteilung des Paprika.** Eine Probe gemahlener Paprikas, die durch ihre braunrote Farbe auffiel, hatte 9,0% W., 20,0% Alkohol-extrakt, 12,7% Ätherextrakt, 10,7% Asche, darunter 2,55% in HCl unl. Die Probe enthielt erhebliche Mengen Fruchstiele und Fruchtboden. Der Hauptsache nach bestand nur aus solchen eine Probe von lichtbrauner Farbe mit 9,0% W., 7,3% Alkohol-extrakt, 2,8% Ätherextrakt, 11,74% Asche mit 2,79% in HCl unl. Vf. fand in den einzelnen Teilen der Paprikafrucht folgende Aschengehalte: Fruchtschale 4,53%, Samenträger 5,83%, Samen 2,73%, Fruchtboden 9,48%, Fruchstiele 10,94%. Vf. sieht in der Zugabe von Fruchstielen und -böden zum Paprika eine Fälschung desselben. Er wendet sich gegen die von WINDISCH verlangte Heraufsetzung der Sandgehaltgrenze auf 1,50%, da in reiner Ware 1% Sand niemals erreicht werde. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. 8. 560–64. Mai. K. K. landw. bakter. und Pflanzenschutzstation.) Woy.

**A. Tschirch, Ein einfaches Mittel, Rhapontic von Rhabarber zu unterscheiden.** Die Möglichkeit, gepulverte Rhaponticwurzel (*Rad. rhei austriaci*) von gepulvertem Rhabarber (*Rad. rhei chinensis*) zu unterscheiden, beruht auf der Tatsache, daß nur die Rhaponticwurzel das in Ä. unl., sehr gut kristallisierende Glucosid *Rhaponticin* (Rhapontin-Hesse, Ponticin-Gilson),  $C_{21}H_{24}O_6$ , enthält. Man kocht 10 g der fraglichen Wurzel 15 Minuten mit 50 cem verd. A., filtriert, dampft das Filtrat auf 10 cem ein u. schüttelt es nach dem Erkalten mit 10–15 cem Ä. Der Auszug aus echtem Rhabarber ist auch nach 24 Stunden noch klar, während sich aus dem Rhabarberauszug in dieser Zeit ein beträchtlicher, aus prismatischen Nadeln bestehender Nd. abgesetzt hat. Diese Kristalle färben sich mit konz.  $H_2SO_4$  purpurrot, welche Farbe bald in Orange übergeht. — Die untersuchte Rhaponticwurzel enthielt

1,42% Rhaponticin. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 43. 253—54. 13/5. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Roethlisberger, *Zur quantitativen Bestimmung von Alloxurkörpern und Harnsäure im Harn.* Vf. bespricht an der Hand vergleichender Verss. die bisher für die Best. von Harnsäure und Alloxurkörpern im Harn vorgeschlagenen Methoden. Für den Arzt erscheinen ihm das Verf. von FOLIN u. SCHAFFER (Ztschr. f. physiol. Ch. 32. 567; C. 1901. II. 507) und die von DENIGÈS modifizierte HOPKINSSCHE Methode (Harnsäurebest.), sowie die Verff. von DENIGÈS, HAYCRAFT und CAMERER (Best. der Alloxurkörper) am geeignetsten zu sein. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 43. 244—47. 6/5. 254—57. 13/5. Baden [Schweiz.].) DÜSTERBEHN.

P. Van Leersum, *Mikrochemische Untersuchung von Chinarinde.* Zur Alkaloidbest. kleiner Mengen Chinarinde hat Vf. eine Methode ausgearbeitet, die auf der Löslichkeit der durch  $\text{NH}_3$  freigemachten Alkaloide in Bzl. oder Chlf. beruht. 1 mg fein zerstampfte Rinde, mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  befeuchtet, erwärmt man einige Minuten mit 2 ccm u. noch einmal mit 1 ccm Bzl., nimmt den Verdampfungsrückstand der Bzl.-Lsg. mit Essigsäure auf, verdampft wieder und weist dann in wss. Lsg. das Chinin mit Na-Tartrat, K-Oxalat u. -Chromat nach. Zur Kontrolle dient die Herapathitrk. für die am besten eine Mischung von  $\frac{1}{3}$  W.,  $\frac{1}{3}$  A. u.  $\frac{1}{3}$  Essigsäure, mit Jodjodkalium hellgelb gefärbt, verwendet wird. In Ledgerianarinde wurden gefunden: 5,31, bezw. 4,62% Chinin, 0,60, bezw. 0,68% Cinchonidin, 1,35, bezw. 4,58% Cinchonin + amorph. Alk. Bei der Unters. von Succirubra- oder pharmazeutischer Rinde, die viel die Herapathitrk. hinderndes Nebenalkaloid enthält, muß man aus der wss. Lsg. des Essigsäureverdampfungsrückstandes mit sehr verd.  $\text{NaHCO}_3$  das Chinin fraktioniert fällen und mit Ä. aufnehmen. Auf diese Weise wurde in Succirubarinden gefunden: 1,95, bezw. 1,68, 1,62, 1,44% Chinin, 1,10, bezw. 1,96, 0,89, 2,36% Cinchonidin, 4,94, bezw. 3,48, 4,05, 3,02% Cinchonin u. amorphes Alkaloid. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 432—35. 27/5. [April.] Amsterdam. Pharm.-Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

J. H. Lester, *Wasserbestimmung im Holzstoff.* (Forts. v. J. Soc. Chem. Ind. 21. 380.) Vf. berichtet über vergleichende Wasserbest., die an derselben Partie Holzstoff in der Norwegischen Fabrik und bei der Warenabnahme in Lancashire vorgenommen wurden. Bei den Best. in Norwegen wurde festgestellt, daß die Probenahme in der Form *D* (Fig. 2) den Trockengehalt der Holzstoffplatten 43,4% mit 43,7% richtig finden liefs. In den Probestücken *B* wurde 48,8%, in den Stücken *C* 48,5% Trockensubstanz gefunden. Wie Vf. schon früher behauptet hat, liefert also nur die Probenahme in Keilform von der Mitte der Platte her richtige Zahlen. In zwei anderen Fällen betrug der Unterschied gegen die Keilformprobenahme 1,2 u. 1,4% Trockensubstanz. Die geprobten Holzstoffplatten bekannten Gewichts wurden nun wie üblich verpackt u. nach England verladen, bei der Überfahrt aber vor besonderen Witterungseinflüssen und Benässung mit Seewasser geschützt. Die Ballen wurden nach 1 Monat wieder untersucht, schliesslich nach weiteren fünf Monaten im Lagerschuppen liegen gelassen u. abermals untersucht. Bei normaler Verfrachtung verliert Holzstoff mit 50% W. innerhalb eines Monats nicht mehr als 2% W., innerhalb 6 Monaten nicht mehr als

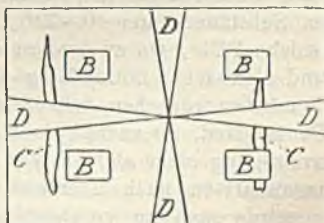


Fig. 2.

6%. Die Innenpartien der aus der Ballenmitte entnommenen Holzstoffplatten sind auch bei so langem Lagern auffällig trockener, als die Außenpartien. Der Trockenprozess innerhalb eines Ballens verläuft offenbar nicht von Lage zu Lage, sondern von dem Innern jeder Lage nach außen. Die Außenlagen trocknen dabei außerdem naturgemäß schneller, als die inneren Lagen. Für den Ausfall der Probe- nahme ist daher auch die Wahl der geprobten Lagen von großer Bedeutung.

Auf Grund seiner Erfahrungen empfiehlt Vf. folgende Art der Probenahme: Bei etwa 24 Zoll Dicke der Ballen, schneidet man aus einer Holzstofflage der Ballen- mitte Keile von der Form *D* der Figur so, daß die Grundlinie des Keils 6 Zoll breit ist. Von je einer Lage in  $1\frac{1}{2}$  Zoll Abstand von Ober- und Unterseite des Ballens schneidet man ebensolche Keile, aber nur von 1 Zoll Breite. Sind sehr viel Ballen zu proben, so schneidet man aus jeder Lage nur 2 oder selbst nur einen Keil aus. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 171—75. 28/2. [13/1.] Manchester.) Woy.

## Technische Chemie.

**Dunbar**, *Zur Beurteilung der Wirkung von Abwasserreinigungsanlagen.* (Nach einem auf dem Kongress des Sanitary Inst. in Glasgow gehaltenen Vortrage.) Die absoluten Zahlen, zu denen man unter Benutzung selbst der besten Methoden zur Best. fäulnisfähiger Stoffe im Abwasser gelangt, geben häufig keinen sicheren Aufschluß über die Fäulnisfähigkeit einer vorliegenden Probe. Abflüsse von Reinigungs- anlagen können im Aussehen und Geruch, sowie in ihrer Haltbarkeit sehr zufrieden- stellend sein und doch unter gewissen Umständen gleich hohe oder gar noch größere Mengen von organischem C, organischem N, Albuminoid-NH<sub>3</sub>, eine gleich- hohe Oxydierbarkeit und gleichgroßen Glühverlust aufweisen, wie Proben von Roh- abwässern, welche in hohem Maße der stinkenden Fäulnis zugänglich sind. Man sollte es deshalb aufgeben, nach allgemein anwendbaren schematischen Standard- forderungen zu suchen, denen absolute Zahlenwerte zu Grunde liegen. Ein weit sichereres Urteil über Fäulnisfähigkeit von Abflüssen aus Reinigungsanlagen kann man erhalten durch Berechnung des prozentualen Reinigungseffektes. Einfache Methoden, wie die KUBELsche Best. der Oxydierbarkeit, geben für die Bedürfnisse der Praxis völlig ausreichende Resultate, sofern man sich darauf beschränkt, sie für die Berechnung des prozentualen Reinigungseffektes zu verwenden.

Daß die Abflüsse aus den Reinigungsanlagen der stinkenden Fäulnis nicht mehr zugänglich sind, muß nur in solchen Fällen gefordert werden, wo die Vor- flutverhältnisse ungünstig liegen. Häufig genügt es, wenn nur alle groben suspen- dierten Stoffe aus dem Abwasser entfernt werden, in anderen Fällen ist eine mög- lichst durchgreifende Entfernung auch der feineren suspendierten Stoffe zu verlangen. Es kommen auch Fälle vor, wo die Aufsichtsbehörde darauf bestehen muß, daß nicht nur die suspendierten, sondern auch der Gehalt der Abwässer an gel. fäulnis- fähigen Substanzen um 40—50% herabgesetzt wird. Endlich gibt es sicherlich auch solche Fälle, wo zu fordern ist, daß die Abflüsse nach der Reinigung völlig klar und nicht mehr fäulnisfähig sind.

Es wäre zu wünschen, daß die maßgebenden Sachverständigen in Großbritannien und Deutschland, wo zurzeit die wichtigen Fragen der Flusssverunreinigung und Ab- wasserreinigung mehr als je zuvor bearbeitet werden, sich dahin verständigten, die Abwasseranalysen nach übereinstimmenden Grundsätzen auszuführen. Auf diese Weise würde man zu vergleichbaren Ergebnissen gelangen. (Gesundh. Ing. 28. 157—59. 193—203. 10/4. u. 30/4. Hyg. Inst. Hamburg.) PROSKAUER.

**F. Janda**, *Pyrometallurgisch-chemische Prozesse bei oxydierendem Rösten.* Rösten

bedeutet das Erhitzen von Erzen oder Hüttenprodd. bis zu einem Temperaturgrade, der groß genug ist, um sie in einem darüber geleiteten Strome von reiner oder mit anderen Gasen ( $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_3$  +  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  etc.) gemengter Luft chemische, auch physische Veränderungen erfahren zu lassen. Vf. bespricht speziell das oxydierende Rösten, den Zweck, die Technik, Apparatur, Temperatur des Röstgutes, Einfluss des Brennmaterials und des Sinterns oder Schmelzens des Röstgutes. Ausführlicher behandelt er die Theorie des Röstprozesses, besonders für sulfidische Erze, den Einfluss der Luftfeuchtigkeit, der natürlich beigemengten und absichtlich zugesetzten Körper, das Glühen schwefelsaurer Metallsalze im H-Strom, den Zusatz von das Rösten befördernden Mitteln, die Wichtigkeit einer geregelten Lufterneuerung und die Endergebnisse. Für die folgenden Erze und Hüttenprodd. bespricht er einzeln die chemischen Vorgänge und gibt technische Ratschläge, worüber man das Original nachlesen wolle: Eisenkies, Pyrit, Strahlkies, Wasserkies, Magnetkies, Bleiglanz, Zinkblende, Schwefelkadmium, Silberglanz, Goldsulfid, Arsenkies, Realgar, Aürpigment, Antimonglanz, Speiskobalt, Rot- und Weisnickelkies, Nickelsulfid, Kobaltsulfid, Wismutglanz, Selenwismutglanz, Zinnober, Kupferkies, Arsen- und Antimonblende, Fahlerze, Dürreze, Selenmetalle, Kupferstein, Lech, Zinnstein, Rutil, Braunstein, Brauneisenerz, Bohnerz, Nadeleisenerz, Eisenspat, Zinkspat, kohlen-sauren Kalk, schwefelsaures Magnesium, Schwerspat, Gips, Uranpecherz, Kieselzinkerz, Zinkocker, Kupfergrün, Phosphormetalle, Flussspat. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 223—25 u. 234—36. 29/4. u. 6/5.)

BLOCH.

Fr. Schraml, *Die Vorwärmzone des Hochofens*. Vf. erörtert die möglichen Vorteile und Nachteile, die durch die Aufsenheizung des Hochofenschachtes in seinem obersten Teil entstehen können. Besonders geeignet erscheint diese Aufsenheizung bei Betrieben mit häufigem Oberfeuer oder größeren Mengen von Gichtschwamm oder schliesslich bei der Verschmelzung von feinkörnigen, leicht reduzierbaren Erzen zur Vermeidung der regelmässigen massenhaften Abscheidung von Kohlenstoff. (Stahl u. Eisen 25. 581—85. 15/5. Pribram.)

ROTH-Breslau.

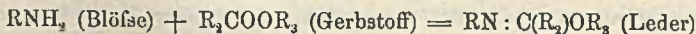
Wilder D. Bancroft, *Chemie der Galvanoplastik*. Um gute elektrolytische Metallniederschläge zu erhalten, muss man zunächst dafür sorgen, dass keine Fremdstoffe, wie z. B. Oxyde oder basische Salze, mit abgeschieden werden. Dies erreicht man durch Zusatz solcher Stoffe zum Bade, welche die Oxyde lösen. Die hierzu notwendigen Zusätze werden für die einzelnen Metalle besprochen. Auch die Entw. von  $\text{H}_2$  muss vermieden werden. Zur Herst. eines für den Galvanoplastiker geeigneten Nd. muss man eine möglichst feinkristallinische Abscheidung des Metalls herbeiführen. Allgemeine Regeln hierfür gibt es jedoch nicht, vielmehr müssen die günstigsten Bedingungen, was Konzentration, Stromdichte und Temperatur betrifft, bei jedem Bade und bei jedem Metall empirisch erprobt werden. Vf. teilt einige Verss. für Zn, Cu und Ag mit. Im allgemeinen werden die abgesetzten Kristalle mit wachsender Stromdichte kleiner; dasselbe ist häufig der Fall, wenn die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Lsg. vergrößert wird. Auch der Zusatz von Kolloiden wirkt günstig, z. B. von Gelatine zu einem Bade von kiesel-fluorwasserstoffsaurom Blei. Bei Anwendung rotierender Kathoden erhält man glänzende Ndd.; dies beruht auf der polierenden Wrkg. der Reibung an der Fl. Die Ggw. von Salzen edlerer Metalle ist zu vermeiden. Denn diese werden zuerst niedergeschlagen, bilden dann mit dem später ausfallenden Metall Lokalelemente und oxydieren es. Soll ein edles Metall auf einem unedlen niedergeschlagen werden, so muss durch geeignete Wahl des Bades die Potentialdifferenz zwischen beiden möglichst klein gemacht werden, damit keine direkte chemische Ausfällung eintritt. Zur Verbesserung der Adhäsion des Nd. auf seiner Unterlage muss diese sorgfältig

gereinigt werden. An Unebenheiten der Oberfläche können sich leicht Kristallbäume ansetzen; auch Oberflächenspannungen mögen hier mitspielen. (The Journ. of Physical Chem. 9. 277—96. April. CORNELL-University.) SACKUR.

Oscar Molenda, *Über die Rohzucker der Kampagne 1904/05*. Bei der Unters. zahlreicher Proben von Rohzuckern aus böhmischen und mährischen Fabriken hat sich gezeigt, daß im Zusammenhang mit der Witterung, die 1904 in Böhmen ungewöhnlich trocken, in Mähren weniger abweichend war, die böhmischen Zucker an organischem Nichtzucker bedeutend mehr enthielten als die mährischen (2,2 gegen 1,7 auf 1 Teil Asche). Die böhmischen Rohzucker wiesen eine *Pluspolarisation* (direkte Polarisation minus Polarisation nach CLERGET) von 0,12%, die mährischen eine solche von etwa 0,2% auf. Weitere vielfach beobachtete Kennzeichen der Kampagne 1904/05 waren das Schwinden der Phenolphthaleinalkalität in böhmischen Fabriken und der gegenüber anderen Jahrgängen beträchtlich niedrigere Reinheitsquotient der verschiedenen Grünslirupe und Abläufe, der sich durch den höheren Gehalt an organischem Nichtzucker erklärt. Vf. erörtert im Anschluß hieran die Bewertung der Rohzucker für technische Kalkulationen, auf deren Einzelheiten hier nicht weiter eingegangen werden kann. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. 34. 198—224. Skřivan.) MACH.

A. und L. Lumière und A. A. Seyewetz, *Über die Zersetzlichkeit der Diaminophenolentwickler und deren Haltbarmachung*. Die Zersetzlichkeit der Diaminophenolentwickler wird nicht durch Oxydation des Na-Sulfit, sondern durch diejenige des Diaminophenols veranlaßt. Das Sulfit oxydiert sich in Ggw. von Diaminophenol wesentlich weniger stark als in wss. Lsg. Durch einen Überschuss des Sulfit wird die Zersetzlichkeit des Diaminophenols gesteigert. In konz. Lsg. ist die Oxydation des Diaminophenols am lebhaftesten, auch bei Aufbewahrung in voller geschlossener Flasche. Dagegen hält sich der Entwickler in n. Verdünnung sehr lange, wenn er in ganz voller und gut verschlossener Flasche aufbewahrt wird. (Revue générale de Chimie pure et appl. 8. 176—78. 14/5; Mon. scient. [4] 19. I. 413—15. Lyon.) Woy.

M. Nierenstein, *Chemismus der Lederbildung*. Vorläufige Mitteilung. Extrahiert man allen physikalisch an Leder gebundenen *Formaldehyd* durch mehrmaliges Kochen mit W., d. h. so lange, bis jede Formaldehydrk. ausbleibt, u. kocht hierauf dasselbe Leder 3 Stunden mit 25 ccm W. und 5 ccm  $\frac{1}{25}$ -n.  $H_2SO_4$ , so treten die charakteristischen Färbungen des Formaldehyds auf. Man muß darnach folgern, daß der Aldehyd chemisch an die Haut gebunden war und durch die  $H_2SO_4$  verseift wurde. Nimmt man die HC:O-Gruppe als *Tannophor* an und legt dem fertigen Leder eine der SCHIFFSchen Base ähnliche Formel  $RNH_2$  (Blöfse) +  $OCH_2$  (Aldehyd) =  $RN:CH_2$  (Leder) zu Grunde, so läßt sich diese Beobachtung leicht erklären. Faßt man die vegetabilischen Gerbstoffe als Tannocarbonensäuren auf, in denen entweder die —CO— oder —CO—O-Gruppe als *Tannophor* fungiert, so könnte man das Leder vielleicht als:



ansprechen. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Collegium 1905. 159—60. 20/5. Leeds. Leather Industries Dep. der Univ.) ROTH-Breslau.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

**Kl. 1b. Nr. 161573** vom 10/11. 1903. [24/6. 1905].

Gustav Gröndel, Djursholm (Schweden). *Verfahren und Einrichtung zur Ausscheidung der unmagnetischen Bestandteile aus fein gepulvertem Eisenerz auf nassem Wege.* Magnetische Felder werden bereits benutzt, um in Schlammapparaten, bezw. bei der nassen Aufbereitung in Wasserbehältern überhaupt den Einfluß der Schwere bei der Scheidung magnetisch empfindlicher von unmagnetischen Teilen zu unterstützen. Dies soll nun derart geschehen, daß man das in W. aufgeschlämte, fein zermahlte Gut über einen gewöhnlichen Spitzkasten hinweggehen läßt u. unmittelbar über der Oberfläche des W. in dem Kasten quer zur Richtung des Flüssigkeitsstromes ein Polstück eines schwachen Elektromagneten, welches in eine Kante ausläuft, anordnet. Wenn der Schlammstrom unter diesem Polstück herfließt, werden die magnetischen Teilchen durch den Magneten in der Fließbewegung aufgehoben, so daß sie sich unter der oben erwähnten Kante des Polstückes sammeln und nunmehr, wo sie der Schwerkraft mehr gehorchen können, nach Überwindung der schwachen magnetischen Anziehung allmählich im Spitzkasten herabsinken. Die magnetischen Teilchen dagegen fließen mit nahezu unveränderter Geschwindigkeit weiter über den Überfall des Spitzkastens ab, was noch unterstützt wird durch einen aufsteigenden Klarwasserstrom, dessen Geschwindigkeit derart geregelt wird, daß das magnetische Pulver, welches vom Magneten zurückgehalten worden ist, nach unten bis zum Boden des Spitzkastens sinken kann und von dort durch einen Teil des Klarwasserstroms abgeleitet wird.

**Kl. 2b. Nr. 161232** vom 23/12. 1903. [15/6. 1905].

Peter Bergell, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer kohlehydratarmen Backware von Brotgeschmack.* Diese Backware für Zuckerkrankte wird erhalten durch Verbacken der Rückstände von Getreidekleie oder Getreideschrot, die durch Behandeln mit stärkelösenden Fermenten (Diastase) und Auswaschen in bekannter Weise von ihrem Stärkegehalt befreit sind, mit Kleber oder anderen geeigneten Eiweißstoffen. Die von Stärke befreiten Kleien, bezw. anderen Getreidebestandteile dienen dabei als Füll- oder Verdünnungsmittel für den Kleber oder dergl., mit dem man allein nicht backen kann.

**Kl. 6b. Nr. 161089** vom 6/3. 1904. [13/6. 1905].

Grove Johnson u. Percy Richard Hare, Bromley (Kent, Engl.), *Verfahren zum Vergären von Lösungen, insbesondere von Bierwürze, mittels des Pilzes Saccharomyces Thermantionum.* Der von Eukalyptusblättern mittels zuckerhaltiger Lsgg. gewonnene, bisher nicht bekannte Saccharomyces Thermantionum vermag zuckerhaltige Lsgg., insbesondere Bierwürze, bei Temperaturen zwischen 30 und 80° zu vergären. Die Vorteile, die die Möglichkeit, eine alkoh. Gärung selbst unter Kohlendruck bei Temperaturen bis zu 80° durchzuführen, gewährt, liegen auf der Hand.

**Kl. 8a. Nr. 161353** vom 4/8. 1903. [15/6. 1905].

Otto Venter, Chemnitz, *Verfahren zum Bleichen von Geweben.* Das Bleichen geschieht dadurch, daß die Gewebe in vollkommen ausgebreitetem, längsfaltenfreiem Zustande der Einw. der Bleichflüssigkeit in einem Vakuumbehälter unterworfen werden, um eine möglichst gleichmäßige Einw. starkwirkender Bleichmittel auf das Gewebe zu erreichen und dadurch den Bleichvorgang ohne

Nachteile für die Güte der Bleichung beliebig, z. B. durch Beigabe von *Ozon* oder *flüssiger Luft* zum Chlor beschleunigen zu können.

**Kl. 8m. Nr. 159691** vom 18/6. 1902. [29/5. 1905].

**Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zum Färben von Leder mit direkt färbenden Schwefelfarbstoffen.** Um auch Leder, wie *Chromleder*, *Semischleder* und schwedisches *Glacéleder* unter Beibehaltung ihrer Fülle und Weichheit mit *Schwefelfarbstoffen* färben zu können, wird den Schwefelalkali enthaltenden Farbbädern *Glykose* oder *Tannin* zugesetzt, welches die tierische Faser, wie in anderen Fällen, auch hier vor der zerstörenden Einw. des Schwefelalkalis schützen (vgl. nachst. Pat. 161190).

**Kl. 8m. Nr. 161190** vom 14/11. 1901. [17/6. 1905].

**Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zum Färben von tierischer Faser mit Schwefelfarbstoffen.** Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß gewisse organische Körper, insbesondere *Glykose* u. *Tannin*, der zerstörenden Wrkg. von Schwefelnatrium auf tierische Faserstoffe kräftig entgegenwirken, u. besteht demgemäß darin, daß beim Färben von tierischen Faserstoffen, für sich allein oder in Mischung mit vegetabilischer Faser, den Schwefelalkali enthaltenden Farbbädern *Glykose* oder *Tannin* zugesetzt worden (vergl. vorst. Pat. 159691).

**Kl. 8m. Nr. 161263** vom 14/11. 1902. [15/6. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 130309 vom 18/11. 1900.)

**Georg Bethmann, Leipzig, Verfahren zur Erhöhung der Echtheit der gemäß Pat. 130309 auf Wolle erzeugten Oxydationsschwarzfärbungen.** Die nach dem Verf. des Hauptpat. mit Oxydationsschwarz gefäbte Wolle hält vom Färbeprozess her S. chemisch gebunden, welche unter dem Einfluss von Licht u. Feuchtigkeit in Wrkg. tritt und die Farbe vergrünt. Dies wird nun dadurch vermieden, daß diese S. durch Behandlung der anilinschwarzgefärbten Wolle mit einer Lag. von etwa 5% *Alkalicarbonat* abgestumpft wird.

**Kl. 10c. Nr. 160938** vom 2/7. 1903. [26/5. 1905].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren der mechanischen Entwässerung nassen Rohtorfs.** *Torf* läßt sich durch Pressen nur in geringem Maße entwässern; dies gelingt nun aber, wenn man der fein zerkleinerten Torfmasse einen Zusatz von *Salzen*, wie *Kochsalz*, *Natriumsulfat*, *Ferrosulfat*, *Ferri-sulfat* u. dgl. oder *SS.* (*Schwefelsäure*, *Salzsäure* etc.) gibt und darauf preßt. Die Wrkg. dieser Zusätze beruht vermutlich darauf, daß durch diese Substanzen die im *Torf* vorhandenen kolloidalen Stoffe (kolloidale *Huminsäuren*, *Pentosane* etc.) gefällt werden u. hierbei ihren schleimigen Charakter verlieren, wodurch die Torfteilchen, welche vorher durch die Kolloide eingehüllt waren, nunmehr frei im W. suspendiert sind (vgl. nachst. Pat. 161676).

**Kl. 10c. Nr. 161676** vom 27/9. 1902. [23/6. 1905].

**Martin Ekenberg, Stockholm, Verfahren, nassen Torf zur Herstellung von Torfbriketts mittels Erhitzens in geschlossenen Gefäßen leicht entwässerbar zu machen.** Um das Abpressen des W. aus *Torf* (nassem Rohtorf, plastischem Torf älterer Torfmoore) zu ermöglichen, wird die nasse Torfmasse in geschlossenen Gefäßen auf 150—250° erhitzt. Dadurch werden besonders die schleimigen Stoffe zerstört oder doch insoweit verändert, daß sie das W. bei den nachfolgenden Pressen oder Formen nicht mehr zurückhalten (vgl. vorst. Pat. 160938).



Kl. 12a. Nr. 161025 vom 17/3. 1903. [17/6. 1905].

**Akt.-Ges. Fabrik für Brauerei-Einrichtungen vorm. Heinr. Gehrke & Comp., Berlin,** *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von, besonders kohlenwasserstoffhaltigen, Flüssigkeiten.* Die Reinigung kohlenwasserstoffhaltiger Fl. geschieht durch Hindurchleiten derselben durch eine Scheidecentrifuge, in welche Filterelemente etwa parallel dem Deckel eingesetzt sind. Die Fl. dringt unter Druck in die Centrifugentrommel ein, die schweren Verunreinigungen schlagen sich an der Innenwand der Trommel nieder, während die Fl. durch die unter dem Deckel angeordneten Filterelemente hindurch nach außen abgeführt wird.

Kl. 12a. Nr. 160709 vom 5/6. 1903. [26/5. 1905].

**Oscar Guttman, London,** *Einrichtung zum selbsttätigen Einführen von Luft in Destillationsgase.* Bei dieser Einrichtung zum selbsttätigen Einführen geringer Mengen Luft in einen Gasstrom (wie dies z. B. bei der *Destillation von Salpetersäure* erforderlich wird, um die meist noch darin enthaltene salpetrige S. zu oxydieren), kommen besondere mechanische Lufteinsaugungsmittel oder eine Saugwrg. durch Kaminzug überhaupt nicht zur Anwendung. Über das Ende des von der Destillationsblase herkommenden Leitungsrohres ist ein konisches Rohr (eine Art Vorstofs) geschoben, welches an seiner erweiterten, mit verschließbaren Luftöffnungen versehenen Bodenseite gegen die Gasleitung abgedichtet, am anderen wieder an die weitere Gasleitung anschließenden Ende jedoch mittels Anschlagzapfen in gleichbleibendem Abstand von dem Rande des Gasableitungsrohres gehalten wird, so daß durch den hier gebildeten Ringspalt ohne Mitwrg. besonderer mechanischer Lufteinsaugemittel, wie Luftpumpen oder Injektoren, die Luft, welche durch die genannten Öffnungen in der Bodenseite des konischen Rohres in den Zwischenraum zwischen diesem und dem Gasableitungsrohr eintritt, aus diesem in den Gasstrom eingeführt wird.

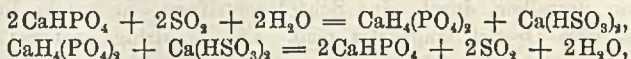
Kl. 12h. Nr. 160750 vom 24/9. 1902. [7/6. 1905].

**C. Arzano, Forest b. Brüssel,** *Verfahren zur elektrolytischen Behandlung von Flüssigkeiten jeder Art.* Dieses Verf. zur elektrolytischen Behandlung von Fl. jeder Art bezweckt einen Austausch der Fl. durch Diaphragmen hindurch, sowie eine Polarisation der Elektroden möglichst zu verhüten und dadurch die Vorbedingungen für die Erzielung chemisch reiner Prodd. und die Konstanterhaltung der elektromotorischen Kraft, sowie auch für Unterdrückung der elektrolytischen Nebenprozesse zu schaffen. Diese Zwecke werden dadurch erreicht, daß die beiden Seiten eines aufrecht stehenden Diaphragmas mittels dünner Elektrolytschichten in der Art berieselt werden, daß den letzteren zwar von den nahe an das Diaphragma heranreichenden Elektroden Gelegenheit zur Stromaufnahme geboten wird, daß aber die Fl. weder auf das Diaphragma, noch auf die Elektroden einen wesentlichen Druck ausüben können. Letztere sind seitlich durchbrochen und bestehen aus jalousieartig übereinanderliegenden, zu dem Diaphragma geneigten und bis nahe an letzteres heranreichenden Elementen, deren untere Enden die wirksamen Teile der Elektroden bilden; zum Zwecke, die Berieselungsflüssigkeiten gegen die Diaphragmaflächen zu halten, nur in deren Nähe den elektrischen Strom überzuführen und das Entweichen der Gase nach der Seite zu gestatten.

Kl. 12i. Nr. 160940 vom 28/10. 1902. [26/5. 1905].

**Eugen Bergmann, Calbe a. S., und Theodor Berliner, Berlin,** *Verfahren zur Isolierung von schwefliger Säure aus Gasgemischen unter chemischer Bindung der schwefligen Säure an die Absorptionsmittel und darauffolgender Austreibung durch Erwärnung.* Das Verf. beruht auf der von GERLAND (J. f. pr. Chem. [2] 4. 123

bis 124) gemachten Beobachtung, daß *Dicalciumphosphat* bei Ggw. von W. reines schwefligsaures Gas absorbiert, um es beim Erhitzen wieder abzugeben. Unbekannt blieb ihm aber, daß die Absorption u. die nachfolgende Austreibung durch Hitze auf chemischen Vorgängen, die nach folgenden Gleichungen verlaufen:



beruhen, und daß *Dicalciumphosphat* die schweflige S. auch in sehr großer Verdünnung mit anderen Gasen zu absorbieren vermag, weil es die schweflige S. chemisch bindet und eine in der Hitze leicht zersetzbare chemische Verb. mit ihr eingeht, daß dieses Verf. also geeignet ist, die schweflige S. aus Gasgemischen, auch aus solchen, die nur sehr wenig schweflige S. enthalten, wie Rauchgase und Endgase von Schwefelsäurefabriken, zu absorbieren und durch Erwärmen des Absorptionsmittels rein zu gewinnen.

**Kl. 121. Nr. 161017** vom 12/8. 1902. [29/5. 1905].

**Metallurgische Gesellschaft, A.-G., Frankfurt a. M., Turm zur ununterbrochenen, gleichzeitig mechanischen und chemischen Reinigung und Kühlung von Röstgasen.** Bei diesem Turm wird das bekannte Prinzip einer mehrmaligen Benutzung des Waschwassers dadurch zur Anwendung gebracht, daß in dem Turm an einer Stelle, wo Schwefelsäure noch nicht in erheblichen Mengen in dem Waschwasser gel. ist, ein in der Mitte mit einem überdeckten Überlauf versehener Auffangbehälter angeordnet ist, durch welchen das die gereinigten, im Turm von unten aufsteigenden Gase zuerst nur kühlende W. aufzufangen, und aus welchem es zum Teil mittels Zurückpumpens und Brause oberhalb dieses Behälters in den Turm zurückgeführt wird, um von neuem kühlend und mechanisch reinigend auf die Röstgase einzuwirken, während der andere Teil durch den Überlauf des Auffangbehälters nach unten in den Turm abläuft. In diesem unteren Teil des Turmes geht dann in bekannter Weise die Absorption der Schwefelsäure unter weiterer Erhitzung des Waschwassers vor sich, während die etwa im oberen Teile des Turmes aufgenommene schweflige S. bei der Erhitzung wieder abgegeben wird. Unterhalb wird das h. Waschwasser aufgefange und abgelassen. Dieser untere Teil des Turmes ist noch in einem mit Kühlwasser gefüllten Behälter eingestellt. Das oben auf dem Turme eingeleitete Wasserquantum kann nun so klein genommen werden, daß es durch Berührung mit den h. Gasen zu etwa 70° angewärmt wird. Bei dieser Temperatur wird beinahe keine schweflige S. absorbiert, so daß das weglauende W. weiter nichts enthält als die Schwefelsäure und den Eisenoxystaub. Eigentlich wäre es am nächstliegenden, das Zirkulationswasser ganz unten am Fusse des Turmes zu entnehmen, aber es hat sich gezeigt, daß das schwefelsäurehaltige W. bei der hier herrschenden hohen Temperatur das Pumpenmetall und die Stopfbüchsenpackungen in für regulären Betrieb höchst ungünstigem Grade angreift. Nimmt man aber die Zirkulation weiter oben vor, so vermeidet man sowohl, daß das W. mit zu hoher Temperatur durch die Pumpe zirkuliert, und außerdem ist dieses Zirkulationswasser schwefelsäurefrei, denn die Schwefelsäure ist schon in dem unteren Teile des Turmes absorbiert worden. Man hat deshalb nur darauf achtzugeben, daß eben nicht mehr frisches W. zugeführt wird, als daß es mit einer die Absorption von schwefliger S. ausschließenden Temperatur abläuft. Man kann selbstredend eventuell mehrere solcher Brausen gleichzeitig verwenden.

**Kl. 121. Nr. 160967** vom 12/7. 1903. [13/6. 1905].

**Joseph Heibling, Fos (Ober-Garonne), Verfahren zur Herstellung von Ätz-**

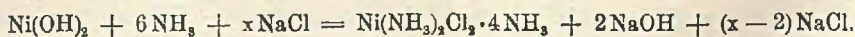
natron und Ätzkali, Chlor und Wasserstoff durch Elektrolyse wässriger Lösungen von Alkalichloriden. In eine Anzahl Behälter, welche eine Lsg. des zu elektrolysierenden Chloralkalis enthalten, taucht eine bestimmte Anzahl paralleler Platten-elektroden. Die einen bestehen aus Kohle, während die anderen aus versilberten, massivem Blei, das mit zahlreichen, von porösem Silber ausgefüllten Öffnungen versehen ist, gebildet sind. Die Kohlenplatten wechseln mit den versilberten Platten ab, und sämtliche Elektroden sind nicht durch irgend ein Diaphragma voneinander getrennt, d. h. alle Platten desselben Behälters tauchen unmittelbar nebeneinander in dieselbe Lsg. Wenn man durch die Behälter den elektrischen Strom in der Weise gehen läßt, daß die Kohlenplatten mit dem negativen Pol verbunden sind, wird sämtliches Chlor als *Chlorsilber* an den versilberten Platten gebunden, und die Alkalichloridlsg. wird erfahrungsgemäß bis zu einem Salzgehalt von 95% in Ätznatron oder Ätzkali unter Entw. von Wasserstoff umgewandelt. Bei verschlossenen Behältern kann der Wasserstoff gesammelt und in einen Gasometer geleitet werden, um späterhin zur Konzentration der alkal. Laugen zu dienen. Nachdem diese erste Operation beendet ist, werden die Ätzlaugen aus den Behältern entfernt und letztere mit einer neuen Chloridlsg. gefüllt. Alsdann kehrt man den Strom um, indem die Kohlenelektroden mit dem positiven Pol und die versilberten Elektroden mit dem negativen Pol verbunden werden. Der Wasserstoff, welcher sich nun entwickelt, reduziert das an den Silberelektroden haftende Chlorsilber zu porösem Metallsilber; es bildet sich ferner Salzsäure, die während ihrer B. elektrolysiert wird. Das Chlor entwickelt sich an der positiven Kohlenelektrode, und der in der Entw. begriffene Wasserstoff verbleibt in gebundenem Zustande bis zur vollständigen Reduktion des Chlorsilbers. Bei diesem zweiten Vorgang unterliegt das Salz keiner Elektrolyse. Sind hierbei die Behälter ebenfalls geschlossen, dann kann das sich entwickelnde Chlor gesammelt und in einen Gasometer für irgend einen Verwendungszweck geleitet werden. — Nachdem die Entw. des Chlors beendet ist, kann die Anlage zwecks Herst. von Ätzalkalilsg. von neuem zur ersten Operation benutzt werden.

Kl. 12m. Nr. 161662 vom 7/3. 1903. [23/6. 1905].

Salzbergwerk Neu-Stafsfurt, Neu-Stafsfurt, *Verfahren zur Entwässerung des Magnesiumchlorids*. Die Entwässerung des Magnesiumchlorids im Vakuum, von der man bisher annahm, daß sie nur bei Temperaturen unter, bezw. bis 100° vorgenommen werden dürfte, um eine Abspaltung von Salzsäure zu vermeiden, läßt sich nun schneller u. besser erreichen, wenn die Temperatur über 100°, ja bis 175° gesteigert wird; es hat sich somit gezeigt, daß die älteren entgegengesetzten Angaben unrichtig sind. Eine nennenswerte Abspaltung von Salzsäure findet nicht einmal bei 175° statt.

Kl. 12n. Nr. 161119 vom 24/9. 1901. [30/5. 1905].

Hans Albert Frasch, Hamilton (Canada), *Verfahren zur Herstellung eines Chlornickelammoniakdoppelsalzes*. Wenn man bei dem Verf. gemäß Pat. 146363 (vgl. C. 1903. II. 1224, auch amerik. Pat. 669899) an Stelle einer Nickelsalzlsg. Nickeloxydul, bezw. Nickelhydroxydul mit Ammoniak im Überschufs behandelt und die sich ergebende ammoniakalische Lsg. mit Alkalichlorid im Überschufs versetzt, wird ein ähnliches, in ammoniakalischer Salzlsg. unl. Chlornickelammoniakdoppelsalz von der Formel  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  erhalten. Die beiden vorhandenen Chlorammoniummoleküle, die in diesem Chlornickelammoniaksalz enthalten sind, sind wohl ursprünglich eine Folge der Ggw. von Natronhydrat u. W., indem das Verf. nach folgender Gleichung verläuft:



Dieses Doppelsalz von Chlornickelammoniak erleidet in Ggw. des Natronhydrats und W. eine sekundäre Rk., nämlich:



Die Ggw. eines Überschusses von Ammoniak und Salz verhindert in diesem Fall eine Rk. zwischen Alkali und Ammoniumchlorid. Auf weiteren Zusatz von Ammoniak und Salz wird das Endprod. erhalten, welches in ammoniakalischer Salzlauge unl. ist. Die Eigenschaften dieses Chlornickelammoniumsulfates sind im wesentlichen identisch mit denen des in den genannten Patentschriften beschriebenen Salzes. Wie dieses kann es zur Trennung des Nickels von anderen Metallen, deren Hydroxyde in Ammoniak l. sind, etwa wie folgt benutzt werden: Man versetzt eine auch andere Metallsalze enthaltende Nickelsalzlsg. mit einem geeigneten Reagens, Alkali oder Erdalkali, und trennt die dadurch ausgeschiedenen Hydroxyde von der Lsg. durch Filtrieren oder in anderer Weise. Diese Hydroxyde behandelt man sodann mit einer Ammoniaklsg., um alle Metalle, deren Hydroxyde in Ammoniak l. sind, in Lsg. zu bringen. Die ammoniakalische Lsg. wird von dem unl. Rückstand, wie Eisen, durch Filtrieren abgetrennt und hierauf das in dieser Lsg. enthaltene Nickel als Chlornickelammoniakdoppelsalz durch Zusatz von z. B. Kochsalz gefällt.

**Kl. 22b. Nr. 159129** vom 13/3. 1901. [25/5. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 107730 vom 21/10. 1898; vgl. C. 1900. I. 1180.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung blauer bis grüner Farbstoffe der Anthracenreihe.** Die in der britischen Patentschrift 22583/1901 beschriebenen *Halogenderivate sekundärer Alkylaminoanthrachinone oder deren Sulfosäuren* lassen sich nun auch nach dem Verf. des Hauptpatents mit primären, aromatischen Aminen unter B. wertvoller blauer bis grüner Farbstoffe kondensieren. Letztere zeigen, in Form ihrer Sulfosäuren, grünere Nuancen und ein bedeutend besseres Egalisierungsvermögen als die entsprechenden nicht alkylierten Farbstoffe. Das vorliegende Verf. unterscheidet sich von demjenigen des Pat. 139581 (vgl. C. 1903. I. 679), nach welchem aus halogenisierten Dialkylaminoanthrachinonen und aromatischen Monaminen die gleichen blauen bis grünen Farbstoffe entstehen, vorteilhaft dadurch, daß hier eine Abspaltung von Alkylgruppen nicht stattfindet, und daher die Kondensation glatter u. einheitlicher verläuft. Der Farbstoff aus *p*-Brommethylaminoanthrachinon und *p*-Toluidin ist ll. in Chlf. und Pyridin mit rein grünlichblauer Farbe, etwas schwerer l. in A. Seine Sulfosäure färbt ungebeizte Wolle in außerordentlich klaren, grünblauen Nuancen von großer Lichtechtheit sehr egal an. Ähnliche Farbstoffe erhält man, wenn das *p*-Toluidin durch Anilin, *o*-Toluidin, Xylidin, Naphtylamin etc. ersetzt wird. — Das aus *Methylamino-4-brom-β-methylantrachinon* und *p*-Toluidin erhaltene *β-Methyl-1-methylamino-4-p-toluidoanthrachinon* kristallisiert aus Methylalkohol, l. in Pyridin grünblau, in Eg. blau, in konz. Schwefelsäure mifsfarbig. Der Farbstoff aus *Dibrom-1,5-dimethyldiaminoanthrachinon* (aus *symm. 1,5-Dimethyldiaminoanthrachinon*) u. *p*-Toluidin, bildet aus A. dunkelgrüne, glänzende Kristalle, zwl. in organischen Solvenzien; die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist gelb, wird beim Erhitzen violett. — Der Farbstoff aus *Brom-α-methylaminoanthrachinonsulfosäure* und *p*-Toluidin färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade in schön grünblauen Nuancen an.