

Apparate.

R. Gaedicke, Schnellfilter. Das Filter, Fig. 14, besteht aus einem Glastrichter mit gebogenem Ablaufrohr und eingesetztem, luftdicht aufgeschliffenem Porzellansiebkonus. Das aus dem Konus in den Glastrichter, von da in das Ablaufrohr fließende Filtrat wirkt kontinuierlich saugend, auch wenn der Filterkegel keine Fl. mehr enthält. Gesetzlich geschützt. — Zu beziehen vom Universitätsmechaniker FRITZ KÖHLER, Leipzig. (Chem.-Ztg. 29. 692. 28/6.)
BLOCH.



Fig. 14.

K. Voigt, Röhrentrockenapparat, hauptsächlich für Trocknung im Kohlensäurestrom. Der Apparat ist eine speziell zum Trocknen im inerten Gasstrom, bezw. Vakuum geeignete Modifikation der von ULSCH (Chem.-Ztg. 19. 1183; C. 95. II. 331) angegebenen Konstruktion. Gefertigt von FRANZ HUGERSHOFF-Leipzig. (Chem.-Ztg. 29. 691—92. 28/6.)
BLOCH.

D. Albert Kreider, Jodtitrationvoltameter. Der Grundgedanke des Voltameters beruht auf der Elektrolyse von Jodkali und der Titration des in Freiheit gesetzten Jods durch Natriumthiosulfat. Unterss. HERROUNs, DANNEELs und KISTIAKOWSKYs über ein derartiges und solche der beiden letzteren über ein entsprechendes Ag-Voltameter sind anscheinend nicht allgemein bekannt geworden. Vf. hält es für praktisch, Jodkali und nicht Jodzink zu benutzen, und zwar, indem eine starke Lsg. unter verd. HCl. als Kathodenfl. geschichtet wird. Wenn nämlich die Anode unter der Kathode angeordnet ist, dann diffundiert das freie J wegen der Schwere und der leichten Löslichkeit in der KJ-Lsg. nur langsam zum kathodisch abgeschiedenen H₂. Vf. benutzte zwei in Dimensionen, nicht in Form verschiedene Gefäße. Sie bestanden aus Pipetten mit oben abgeschnittener Ansaugröhre, die dafür seitlich angesetzt war. Die entstandene obere Öffnung war mit dreifach durchbohrten Gummistopfen geschlossen. Der Glasstab, welcher die mittlere Bohrung durchsetzte, schloß die untere Ausflußröhre. Durch die beiden anderen Öffnungen gingen die Elektrodenzuführungen. Kathode und Anode befanden sich übereinander, waren zylindrisch und konaxial zur Röhre. Der Inhalt des größeren Gefäßes war 60, der des kleineren 30 ccm. Zuerst wurde die verd. HCl langsam durch die untere Öffnung eingesaugt und dann die KJ-Lsg. Bedingung ist, daß die Stromdichte nicht zu groß wird, weil sonst O₂ gebildet und das Resultat beeinträchtigt wird. Mit 0,015 Amp: qcm erhielt er in drei Parallelverss. (3 g KJ: 7,5 ccm W.) mit je zwei kleineren Zellen folgende Werte, ausgedrückt in ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfat: a) 31,55 (31,58), b) 28,60 (28,66), c) 16,62 (16,60). Noch bessere Resultate erzielte Vf. bei noch sorgfältigerer Messung und erhielt bei zwei hintereinandergeschalteten Zellen (0,058

Amp. : qcm) nach obigem Ausdruck 130,84 (130,67), 128,49 (128,55), 127,36 (127,46) in ca. 45 Minuten. Bei einem Vers. mit Silbervoltmeter betrug die Differenz für drei verschiedene Konzentrationen der KJ-Lsg. 5:7,5, 5:8,5, 5:10, entsprechend +0,092, 0,085, 0,078%, ausgedrückt in Grammen Ag, die Werte stimmen aber untereinander auf 1:10000 überein. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 1—10. Juli [5/6.]. Yale Univ. Sloane Physic. Lab.) MEUSSER.

F. Monpillard, *Methode zur Darstellung farbiger Schirme zur Isolierung gewisser Gruppen besonderer Strahlen*. Durch Auftragen farbiger Gelatinelsgg. auf Glas kann man Schirme herstellen, welche für bestimmte Wellenlängen das Maximum der Durchlässigkeit besitzen, für andere völlig undurchlässig sind. Diese Schirme kann man zur Isolierung von Strahlensorten benutzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 31—33. [3/7.*.]) SACKUR.

G. Contremoulins, *Apparat zur Messung der Durchdringungsfähigkeit und Quantität der X-Strahlen*. Vf. beschreibt Verbesserungen an einem schon früher veröffentlichten App. (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 649). Derselbe registriert die Gesamtheit der während der Verss. durch die X-Strahlen erzeugten Wrkgg.; er besitzt besondere Bedeutung für die Radiotherapie. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 26—29. [3/7.*.]) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

B. Abegg, *Zur periodischen Anordnung der Elemente*. Replik gegen WERNER (cf. S. 190). Bei der Einordnung der Elemente kommt es darauf an, auf die Periodizität welcher der unendlich vielen Eigenschaften der Elemente man das Hauptgewicht legt; daher die vielen „Systeme“, von denen jedes etwas Einseitiges hat. Die sich regelmässig ändernden Löslichkeiten, die Zersetzlichkeit der Hydroxyde, Sulfate, Carbonate etc. in der Be-Ba-Gruppe weist darauf hin, daß Be, Mg dem Ca, Sr, Ba verwandter sind als dem Hg, Cd, Zn. WERNERS Anordnung stört also die Kontinuität. Daß die ersten Glieder einer Reihe gegen die höheren viel stärker abgestuft sind, als die höheren unter sich, ist aus der organischen Chemie bekannt.

Als Kriterien für die Zugehörigkeit einer Teilgruppe muß man nicht so sehr das Vorhandensein analoger Verbb. schlechthin, sondern die gesetzmässige Abstufung in ihren Eigenschaften betrachten. Wenn auch die Achtwertigkeit der Glieder der Fe-Gruppe nicht erwiesen ist, so folgt sie doch logisch, wenn man überhaupt eine Kontinuität des Systems annimmt. Man sollte, solange nicht zwingende Gegenbeweise vorliegen, die Valenz so deuten, daß sie mit dem System im Einklang steht, sollte also die Vierwertigkeit des Ba im BaO₂ und die Siebenwertigkeit des Cr nicht akzeptieren, sondern lieber den Sauerstoff als höherwertig annehmen. Gibt man die Achterperioden, die allerdings an manchen Stellen des Systems zu Unbequemlichkeiten zwingen, auf, so opfert man dafür die Darst. der interessanten Periodizität, die für die Zugehörigkeit der beiden Anfangsglieder jeder Gruppe zu der einen oder anderen Teilgruppe besteht. Legt man auf die Valenz Wert, so muß man acht Gruppen annehmen. ORME MASSON hat in einer Mon. 1896 einen Vorschlag gemacht, der ein Kompromiß zwischen den Valenzperioden und den Atomvolumenperioden darstellt. Doch wird dort H in die Halogenreihe gestellt, während es sicher in die Alkalimetallreihe gehört, wenn dadurch auch zwischen H und He eine schwer auszufüllende Lücke klappt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2330—34. 8/7. [19/6.] Chem. Univ.-Lab. Breslau.) W. A. ROTH-Berlin.

A. W. Visser, *Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht in homogenen Systemen und deren Anwendung auf Enzymwirkungen*. Die gebräuchlichen Formeln geben den Verlauf der Enzymrkk. nicht wieder. Die Rkk. scheinen reversibel zu sein. Vf. stellt für mono-, bi- und trimolekulare Rkk., die bei konstanter Temperatur homogen verlaufen, Formeln auf, in die er die mit der Zeit erfolgenden Konzentrationsänderungen des sich umwandelnden Stoffes einführt. Die Formeln für eine monomolekulare Rk. enthalten außer der Anfangskonzentration und der sich auf die Geschwindigkeit beziehenden Konstanten noch die Endkonzentration; die Formeln für die Rkk. höherer Ordnung enthalten noch ein, bzw. zwei Konstanten, die sich in der Endkonzentration ausdrücken lassen.

Vf. studiert die 1901 von SCHOORL untersuchte (Rec. trav. chim. Pays-Bas 22. 31; C. 1903. I. 1079) B. und den Zerfall von Ureiden der Glucose, Galaktose und Mannose. Letztere Rk. sollte trimolekular sein, doch erhält man auch dann Konstanten, wenn man sie als bimolekular ansieht. Das Gleiche findet der Vf. bei eigenen Verss. Die B. der beiden anderen Ureide verläuft streng bimolekular.

Berücksichtigt man in der Aufstellung der Formeln für die Enzymwrkg. die Herat. eines Gleichgewichts, so erhält man Formeln, die mit den empirischen von HENRI (Z. f. physik. Ch. 39. 194; C. 1902. I. 92) übereinstimmen. Doch geben die Formeln keine befriedigenden Werte für die Reaktionskoeffizienten.

Invertiert man Rohrzucker einmal durch eine S., einmal durch Invertase, so zeigt stets die letztere Lsg. eine geringere Linksdrehung. Setzt man Invertase zu einem Fruktose-Glucosegemisch, so nimmt die Linksdrehung ebenfalls ab: Es stellt sich also ein Gleichgewicht zwischen den drei Zuckerarten her. Das Gleiche gilt — mutatis mutandis — für Salicin + Emulsin, wo die B. von Salicin auch qualitativ gezeigt wird. Die Rückbildung des ursprünglichen Stoffes aus den Zersetzungsprodd. durch das Enzym erfolgt außerordentlich langsam. Das Studium der Rk. macht weitgehende Sterilisation aller Gefäße nötig. — Die Formeln von HENRI und HERZOG geben beinahe konstante Werte; aber sie sind empirisch u. enthalten eine aus einigen Beobachtungen zu berechnende Konstante, die auf andere Beobachtungen angewendet wird! Die bimolekulare Formel des Vfs. stimmt ebensowenig wie die monomolekulare. Auf eine Veränderung der Enzyme kann die Diskrepanz nicht geschoben werden, da ihre Aktivität in sterilisierten Lsgg. während einiger Wochen konstant bleibt. Man muß also eine Einw. der reagierenden Substanzen, bzw. des sich verändernden Mediums auf das Enzym annehmen. Vf. setzt die zeitliche Konzentrationsänderung der Enzymintensität proportional u. sucht die Änderung der Intensität mit der Änderung der Konzentration der reagierenden Substanzen mittels plausibler Annahmen zu finden. Die Intensität des Enzyms nimmt ab, wenn die Anfangskonzentration zunimmt. Zusatz von Invertzucker ruft ebenfalls Intensitätsabnahme hervor, und zwar um so mehr, je weniger Saccharose in der Lsg. enthalten ist. Vf. stellt empirische Gleichungen auf, die vor dem Experiment stich halten. Da beide Rkk. (Zers. der Saccharose u. des Salicins) sehr stark nach der Seite der Spaltungsprodd. verschoben sind (99% Saccharose und 95,4% Salicin werden zers.), kann man mit Hilfe der Intensitätsformeln einfachere Gleichungen, die das Gleichgewicht vernachlässigen, ableiten; auch diese Formeln stellen die Verss. befriedigend dar. Das chemische Gleichgewicht wird völlig durch die Formel $K_1 C_\infty = K_2 (C_0 - C_\infty)^2$ bestimmt und ist von der Intensität und Konzentration der Enzyme vollständig unabhängig. Die Gleichgewichtskonstante wird also, dem Massenwirkungsgesetz entsprechend, einzig u. allein durch den Anfangs- und Endzustand bestimmt. Die Wrkg. der Enzyme Invertase u. Emulsin schließt sich dem Massenwirkungsgesetz vollständig an. HENRIS Hypothesen sind unrichtig.

Der Einfluß der Temperatur (0—25°) auf den Gleichgewichtszustand zwischen den drei Zuckerarten ist gering, was mit der geringen Wärmetönung der Rk. über-

einstimmt. Eine Erhöhung der Temperatur um 25° vervielfacht die Geschwindigkeitskonstante; eine Erhöhung um 10° würde sie verdoppeln.

Aus der Größe der Reaktionsgeschwindigkeiten folgt in Übereinstimmung mit dem Vers., daß der Aufbau der Ausgangssubstanz aus den Spaltungsprodd. erst nach Wochen bemerkbar sein kann. (Z. f. physik. Ch. 52. 257—309. 7/7. Pathol.-chem. Lab. Groningen.)
W. A. ROTH-Berlin.

A. Fleckenstein, *Salzlösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser*. Vf. bestimmt die Löslichkeit von NH_4NO_3 in A., Methylalkohol, W. und wss. Alkoholen verschiedener Zus. bei verschiedenen Temperaturen. Die Löslichkeit wird nicht analytisch, sondern synthetisch gefunden durch Einwägen und Best. der Temperaturen, bei denen gerade alles gel. ist, oder sich wieder Salz anfängt abzuscheiden. Für A. steigt die Löslichkeit mit der Temperatur sehr schwach und linear, für W. und Methylalkohol steigt die Löslichkeit stärker als die Temperatur. Zusatz von A. zum W. erniedrigt die Löslichkeit des NH_4NO_3 , Zusatz von Methylalkohol erhöht sie. Die Löslichkeit in den Gemischen läßt sich nur in höheren Temperaturen angenähert nach der Mischungsregel berechnen. In NH_4NO_3 -W.-A.-Gemischen findet Vf. Schichtenbildung innerhalb eines bestimmten Temperatur- und Konzentrationsintervalls. Die Temperatur der Entmischung ist nur abhängig vom Gehalt an A., nicht vom Salzgehalt. Die Entmischungstemperatur steigt mit wachsendem Alkoholgehalt; es muß ungel. Salz vorhanden sein. Die Volumina der Schichten sind von der Temperatur sehr abhängig. Die Zus. der unteren, wasser- und salzreicheren Schicht scheint sich mit der Temperatur erheblich zu ändern. Für das System $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -W.-A. fanden TRAUBE und NEUBERG (1887) das Gegenteil. (Physikalische Ztschr. 6. 419—22. 1/7. [5/5.] Physikal. Inst. Univ. Erlangen.)

W. A. ROTH-Berlin.

Paul Rohland, *Die Tone als semipermeable Wände*. Die kristallinen Kaoline u. die mageren Tone lassen sowohl kristalloide wie kolloide Stoffe diffundieren; die fetten, plastischen Tone lassen dagegen Kolloide nicht hindurch u. können daher als semipermeable Wände benutzt werden. Besonders geeignet zu diesem Zwecke sind die sogenannten hochplastischen Tone in lufttrockenem Zustande. Mit Na_2CO_3 -Lsg. tritt Umsetzung ein; der anodische Bestandteil wird zurückgehalten u. der basische gegen den im Ton vorhandenen Kalk ausgetauscht. Die Ursache dieser Halbdurchlässigkeit ist der Gehalt der plastischen Tone an Kolloidstoffen, die nur kristalloiden, nicht aber kolloiden Stoffen den Durchgang gestatten. (Z. f. Elektrochemie 11. 455—56. 14/7. [27/6.] Technol. Inst. Techn. Hochsch. Stuttgart.)

SACKUR.

André Brochet und Joseph Petit, *Elektrolyse mit Wechselstrom*. II. (Vgl. Z. f. Elektrochemie 10. 309; 11. 102; C. 1905. I. 135. 199. 792.) Im Gegensatz zu LE BLANC (Z. f. Elektrochemie 11. 8; C. 1905. I. 421) halten die Vf. ihre Ansicht aufrecht, daß zur Elektrolyse mit Wechselstrom die B. eines Komplexsalzes nicht erforderlich ist. Auch betreffend die Auflösung des Pt in KCN u. H_2SO_4 weisen sie die Auffassung von RUER (Z. f. Elektrochemie 11. 10; C. 1905. I. 421) zurück. Pt wird durch Gleichstrom nicht aufgelöst, auch nicht durch reinen Wechselstrom, sondern nur bei der Übereinanderlagerung von beiden. Pb löst sich in KCN nicht durch Wechselstrom, dagegen in SS. Dies ist dadurch zu erklären, daß in H_2SO_4 z. B. Oxydation u. Reduktion gleichmäßig zur B. von PbSO_4 führen. Die meisten organischen SS. erleiden bei der Elektrolyse mit Wechselstrom spezielle Rkk. Ameisensäure und Oxalsäure verhalten sich angenähert wie bei der Elektrolyse mit Gleichstrom, Essigsäure gibt nur sehr geringe Mengen von Knallgas. Zusammenfassend werden folgende durch Wechselstrom ausführbare Oxydationen aufgezählt: Die von SO_2 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, der Fe^{2+} - und Mn^{2+} -Salze, ferner die Reduktionen von

HNO_3 , H_2CrO_4 , H_3AsO_4 , HClO_3 , KBrO_3 , KJO_3 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KMnO_4 , der Nitrate und Persulfate der Alkalien. Stabil gegen Wechselstrom sind Sulfate, Chlorate, Perchlorate u. Chromate, die nur reines Knallgas geben. Im allgemeinen verlaufen die Rkk. um so vollständiger, je kleiner die Wechselzahl ist. Die Elektroden werden meistens im Laufe des Vers. schwammig und verändern dadurch die Reaktionsprodd. (Z. f. Elektrochemie 11. 441—53. 14/7. [18/5.]; Ann. Chim. Phys. [8] 5. 307—45. Juli. Elektroch. Lab. École de physique et de chimie Paris.)

SACKUR.

Julius Tafel und Bruno Emmert, *Ursache der spontanen Depression des Kathodenpotentials bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäuren.* (Cf. Z. f. physik. Ch. 50. 642; C. 1905. I. 709.) Durch eine Veränderung der Kathodenoberfläche, die durch einen von der Anode zugeführten Stoff hervorgerufen wird, erniedrigt sich das Kathodenpotential bei der H_2SO_4 -Elektrolyse häufig spontan u. sprunghaft bis um ca. 0,5 Volt. Der Erklärung der Erscheinung als Pt-Wrkg. standen Bedenken entgegen, die durch die vorliegenden Verss. zum Teil behoben werden.

Lange in Gebrauch gewesene Anodenflüssigkeit rief an einer Cd-Elektrode eine Depression hervor, ihr Destillat nicht. Nach 81-stdg. Elektrolysieren (0,007 Amp. pro qcm) zwischen Pt-Elektroden liefs sich Pt mittels der KJ-Rk. — nach Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat — nachweisen; auf einer Ag-Kathode befanden sich nach 112-stündiger Elektrolyse ohne Diaphragma ca. 0,03 mg Pt. An Cd werden Depressionen beobachtet, sobald ca. 0,01 mg zu 100 ccm Anodenflüssigkeit gegeben werden. Steigerung der Pt-Menge hat wenig Einfluss. Das Kathodenpotential hebt sich, wenn der Pt-Überzug bereits sichtbar ist, nach einiger Zeit wieder auf den n. Depressionswert des Cd. Die Depression durch Pt läfst sich auch ohne Elektrolyse hervorrufen. Wird nur sehr wenig Pt niedergeschlagen, so spielt der Sauerstoffgehalt der Lsg. eine grofse Rolle. Baden in einer Pt-freien, aber stark O_2 -haltigen Lsg. hat ebenfalls eine Depression zur Folge.

Die Empfindlichkeit der rauhen Pb-Kathode ist ca. 3mal kleiner als die der Cd-Kathode. Bei präpariertem Pb ist die (im ganzen gröfsere) Empfindlichkeit im höchsten Mafse von der Präparierung abhängig. Auch beim Pb ist Elektrolyse nicht nötig, um Depression hervorzurufen. Badet man eine Pb-Kathode öfter in derselben, schwach Pt-haltigen H_2SO_4 , so verliert das Bad allmählich sein wirksames Prinzip, das Pt. Das auf dem Pb niedergeschlagene Pt bleibt bei der Erholung aus der Depression in der Kathode, seine Wirksamkeit wird also latent. Nach dem Präparieren erscheint der Depressionswert wieder. Ag ist gegen Pt auferordentlich empfindlich: 10^{-4} mg Pt können an 10 qcm Ag-Kathode noch eine deutliche Depression auslösen. Au wirkt bei allen Metallen weit schwächer als Pt.

Die beim Ag ausreichende Menge Pt ist so gering, dafs man nicht annehmen darf, dafs die Depressionspotentiale einfach Pt-Potentiale sind. Die Vf. stellen daher folgende Hypothese auf: Die Depressionswerte des Kathodenpotentials haben ihre Ursache in einer chemischen Veränderung der Kathodenoberfläche, welche für gewöhnlich durch den Kathodenvorgang hintangehalten wird, oder, wenn sie aus irgend einem Grunde eingetreten ist, rapid wieder aufgehoben wird. Bei manchen Metallen hat Pt auf diese chemische Veränderung der Kathodenoberfläche einen starken katalytischen Einfluss, so dafs letzterer schon bei minimalster Pt-Menge unter Umständen über den Kathodenvorgang obsiegen kann. Dafür sprechen folgende Tatsachen. An einer rauhen Pb-Kathode bleibt bei Pt-Zusatz, der an der Grenze der Wirksamkeit liegt, die erwartete Depression längere Zeit aus; sie tritt abrupt ein, sobald der Strom einen Moment geöffnet wird. Taucht man eine Cd- oder Pb-Kathode 10 Minuten lang in schwach Pt-haltige verd. H_2SO_4 , so bedeckt sie sich mit H_2 -Bläschen und zeigt nach dem Reinigen den Depressionswert.

Bei allen Bestst. der Polarisation und dergl. schließt also die Benutzung von Pt-Anoden — namentlich bei starker anodischer Stromdichte u. kleinen Kathoden — eine große Gefahr in sich.

Die Kathodenpotentiale bei 0,1 Amp. müssen gegen früher erhöht werden: für poliertes u. rauhes Pb auf 1,97—1,98, für Cd auf 1,94—1,95, für Ag auf mindestens 1,7 Volt. (Z. f. physik. Ch. 52. 349—73. 7/7. [März.] Chem. Inst. Univ. Würzburg.)

W. A. ROTH-Berlin.

C. Fredenhagen, *Entwurf einer allgemeinen Theorie elektrolytischer Lösungskonstanten und Spannungsreihen, sowie der Löslichkeit und Dissociation von Säuren und Basen*. Die Werte der Lösungstensionen der einzelnen Elemente variieren von Lösungsmittel zu Lösungsmittel. Weder die Affinität der metallischen Elemente zum O_2 , noch die der nichtmetallischen zum H_2 bestimmen allein die Stellung der Elemente in der Wasserspannungsreihe. Vf. sucht nachzuweisen, daß die elektrolytische Lösungstension irgend eines Elementes gegen irgend ein Lösungsmittel durch die Differenz seiner Affinitäten zu den Komponenten des Lösungsmittels bedingt ist. Vf. erhält dabei zugleich bestimmte Ausdrücke für die Löslichkeit und Dissociation von gel. Körpern, die mit dem Lösungsmittel das Kation oder das Anion gemeinsam haben (SS. u. Basen). Der Autor faßt seine rein mathematisch-theoretischen Auseinandersetzungen etwa folgendermaßen zusammen: Die elektrolytische Dissociation ist durch eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodd., die eine besondere Form des Verteilungssalzes bedingt, charakterisiert. Die dissociierende Kraft ist die Arbeit, die man beim isothermen u. reversiblen Transport eines Moleküls der betreffenden Verb. aus der Gas- in die Flüssigkeitsphase gewinnen kann. Die Existenz dissociierender Kräfte erscheint bei der elektrolytischen Dissociation von SS. und Basen nicht notwendig zu sein. Die zwischen den Molekeln des Lösungsmittels wirksamen molekularen Anziehungskräfte wirken auf eine binär-äquivalente Koppelung der Spaltungsprodd. des Lösungsmittels hin und können indirekt auch eine solche Koppelung der Spaltungsprodd. gel. Verbb. herbeiführen.

Die Theorie befindet sich, so weit sich übersehen läßt, mit der Erfahrung in Übereinstimmung. Das FARADAYSche Gesetz ist ein Grenzesetz; es wird für verschiedene Lösungsmittel um so ungültiger, je geringer die in ihnen wirksamen Molekularkräfte sind; ferner hängt die Gültigkeit von dem Verhältnis der Affinitätskonstanten ab. Auch hierfür liefert die Erfahrung bestätigende Resultate. (Ann. der Physik [4] 17. 285—331. 4/7. [24/4.] Leipzig. Theor.-physikalisches Institut.)

W. A. ROTH-Berlin.

C. Fredenhagen, *Theorie des elektrischen und dielektrischen Verhaltens der Leiter zweiter Klasse*. (Cf. vorst. Ref.) Vf. resümiert folgendermaßen: Chemische Vorgänge, die binär-äquivalent gekoppelt verlaufen, vermögen sich unter den geeigneten Bedingungen als galvanischer Strom zu äußern. Zunehmende Molekularkräfte begünstigen einen derartigen Verlauf chemischer Vorgänge. Es besteht somit eine Parallelität zwischen dem elektrischen Verhalten der Leiter zweiter Klasse und den in ihnen wirksamen Molekularkräften. Das dielektrische Verhalten der Leiter zweiter Klasse hängt von der Vollkommenheit der binär-äquivalenten Koppelung, ihre elektrolytische Leitfähigkeit von dem absol. Betrage der gekoppelten Spaltungsprodukte und außerdem von ihren Wanderungsgeschwindigkeiten ab. (Ann. der Physik [4] 17. 332—45. 4/7. [April.] Leipzig. Theor.-physik. Inst.)

W. A. ROTH-Berlin.

Harry C. Jones, *Neue Untersuchungen über die Theorie der elektrolytischen Dissociation*. KAHLENBERG hat ausgeführt, daß die Dissociationstheorie aufgegeben werden müsse (Philos. Mag. [6] 9. 214; C. 1905. I. 712), besonders deswegen, weil die osmotischen Gesetze für konzentriertere Lsgg. völlig ungültig würden. Die Er-

klärung hierfür liegt jedoch nach den Arbeiten des Vfs. in der Hydratation der Ionen, welche die Lag. konzentrierter erscheinen läßt, als sie wirklich ist. Auch in nicht wss. Lösungsmitteln hat Vf. früher (Amer. Chem. J. 27. 16; C. 1902. I. 450) die Dissociationstheorie bestätigt gefunden, und die gegenteilige Behauptung KAHLENBERGS beruht auf einem Irrtum. (Philos. Mag. [6] 10. 157—59. Juli. [März.] JOHN HOPKINS Univ.) SACKUR.

A. Heydweiller u. P. Leppelmann, *Dielektrische Festigkeit leitender Flüssigkeiten*. Durch leitende Fl. hindurch kann man bei Anwendung genügend hoher Spannungsunterschiede eine Funkenentladung erzwingen; die erforderlichen Spannungsgefälle bestimmen die dielektrische Festigkeit der Fl., die eine charakteristische Konstante ist. Die Vff. untersuchen ihre Abhängigkeit vom Leitvermögen der Fl. Eine Zunahme des Leitvermögens ist mit einer Abnahme der dielektrischen Festigkeit des W. gegen schnelle Spannungsänderungen verbunden; die Abnahme erfolgt bei geringerem Leitvermögen schnell, bei höherem stark verzögert. Sie ist lediglich durch die Erhöhung des Leitvermögens bedingt, unabhängig von jedem spezifischen Einfluß des gel. Körpers. Die dielektrische Festigkeit des reinen W. ist ca. 9mal so groß als die der n. Luft. (Ann. der Physik [4] 17. 346—52. 4/7. [April.] Phys. Inst. Univ. Münster i. W.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Wehnelt, *Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallverbindungen*. (Philos. Mag. [6] 10. 80—90. Juli. [April.] — C. 1904. II. 580.) SACKUR.

O. W. Richardson, *Struktur der Ionen, die in Gasen bei hohen Drucken gebildet werden*. LANGEVIN hat bewiesen (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 35; C. 1905. I. 648), daß die Langsamkeit der Diffusion von Ionen nur dadurch erklärt werden kann, daß sie den zwei- bis dreifachen Durchmesser der ungeladenen Molekeln besitzen. Aus kinetischen Überlegungen u. den Verss. von LANGEVIN folgert Vf., daß die negativen Ionen bei hohen Drucken aus 3 Molekeln bestehen und eine Geschwindigkeit von 504 cm pro Sek. besitzen. Bei Atmosphärendruck tritt Dissociation ein in 2 ungeladene Molekeln und ein kleineres Ion mit der größeren Geschwindigkeit von 670 cm. Die positiven Ionen dissociieren erst bei Drucken von 7 cm. Bei sehr niedrigen Drucken sind die negativen Ionen wahrscheinlich noch weiter, u. zwar in Korpuskeln dissociiert. (Philos. Mag. [6] 10. 177—79. Juli.) SACKUR.

A. S. Eve, *Radioaktive Stoffe in der Atmosphäre*. Zur Best. des Gehaltes der Luft an Ra-Emanation wurde ein negativ geladener Draht einmal einem abgemessenen Volumen reiner Luft, ein anderes Mal einem Gemenge von Luft und Ra-Emanation, die sich aus einem bekannten Gewicht ($2 \cdot 10^{-4}$ mg) gel. RaBr₃ entwickelt hatte, ausgesetzt. Der Vergleich der Aktivitäten zeigte, daß der Emanationsgehalt von 1 ckm Luft von Montreal von 0,40 g RaBr₃ herrühren mußte. Der Gesamtgehalt der ganzen Atmosphäre an Emanation mußte demnach von $2,5 \cdot 10^9$ g RaBr₃ entwickelt werden, wenn die Emanation noch in einer Höhe von 10 km wirksam ist. Wahrscheinlich ist der Ra-Gehalt der Erde noch größer, da ja nicht alle Emanation in die Luft geht. Führt man die Messungen jedoch in freier Luft aus, so erhält man einen geringeren Emanationsgehalt, obwohl in dem benutzten Gebäude niemals radioaktive Stoffe vorhanden gewesen waren. Ein mit —10000 Volt geladener Draht scheint nur die Emanation aus einem Umkreise von 40—80 cm an sich zu ziehen. Die Anzahl der Ionen, welche in der Atmosphäre in 1 ccm pro Sek. erzeugt werden, wurde zu 9,6 bestimmt.

Zur Entscheidung der Frage, ob der Emanationsgehalt der Luft ausreicht, ihre Ionisation zu erklären, wurde folgender Vers. ausgeführt. In einem großen ge-

geschlossenen Gefäß wurde der Sättigungsstrom bestimmt und darauf mittels eines negativ geladenen Drahtes die gesamte induzierte Aktivität gesammelt u. gemessen. Der gleiche Vers. wurde mit einem bekannten Gehalt von Ra-Emanation gemacht. Das Verhältnis des Sättigungsstromes zur induzierten Aktivität mußte dann in beiden Fällen dasselbe sein. Der Vers. ergab eine geringe Abweichung (4,1 und 5,2), die möglicherweise außerhalb der Versuchsfehler liegt. Doch wäre es wünschenswert, daß diese Verss. an anderen Orten der Erde und auf dem Meere wiederholt würden. (Philos. Mag. [6] 10. 98—112. Juli. [3/4.] MCGILL Univers. Montreal.) SACKUR.

B. Walter, *Eine von den Strahlen des Radiotellurs in der atmosphärischen Luft erzeugte neue Strahlung.* (Cf. MARCKWALD u. HERRMANN S. 199.) Legt man einige cm über einer mit durchlochten Pb abgedeckte photographische Platte ein Radiotellurpräparat, so zeichnen sich die Substanzen, mit denen die Löcher bedeckt sind (Al-Folie, Glas, Pt-Folie), in der Weise ab, als ob neben den α -Strahlen noch eine lichtartige Strahlung vom Radiotellur ausgeht. Die einfachste Erklärung ist die, daß die α -Strahlen die Luft zum Fluoreszieren bringen. Aus der Durchlässigkeit verschiedener Substanzen folgt, daß es sich um ultraviolettes Licht handelt mit einem bandenartigen Emissionsspektrum (290—350 $\mu\mu$). Im Vakuum und im W. hört die Einw. auf die Platte auf. In O_2 ist die Wrkg. etwa $\frac{1}{8}$ von der in Luft beobachteten, in N_2 4—5 mal so stark wie in Luft. CO_2 , N_2O , Leuchtgas und H_2 wirken etwa wie O_2 . Vf. glaubt, daß in allen Fällen nur der N_2 wirkt. In freier Luft ist die Wrkg. bei sonst gleichen Bedingungen stärker als in einem kleinen geschlossenen Kasten (mit Quarzfenster). (Ann. der Physik [4] 17. 367—74. 4/7. [April.] Phys. Staatslab. Hamburg.) W. A. ROTH-Berlin.

Robert Pohl, *Leuchten bei Ionisation von Gasen.* (Cf. das vorst. Ref.) Vf. schreibt das vom Radiotellur in N_2 erzeugte Licht der Ionisation des N_2 zu. Er findet mit Hilfe von Gasen, die auf anderem Wege ionisiert werden, dieselben Erscheinungen wie mit Radiotellur. N_2 sendet also beim Ionisieren Licht aus dem sichtbaren und unsichtbaren Teil des Spektrums aus. Vf. verallgemeinert den Satz dahin, daß jedes Gas bei Erzeugung der Ionisation Licht emittiert. Die theoretische Möglichkeit des Auftretens von Licht ist schon früher erkannt. (Ann. der Physik [4] 17. 375—77. 4/7. [Mai.] Phys. Inst. Univ. Berlin.) W. A. ROTH-Berlin.

Richard Lucas, *Untersuchungen über die Feuerschwindung.* Die zu untersuchenden Stoffe werden mit möglichst wenig Klebstoff in kleine Stangen gepreßt und nach dem Trocknen im elektrischen Ofen bei genau bekannter Temperatur (100—2000°) verschieden lange gebrannt und ihre Volumenveränderungen ermittelt. Hauptsächlich werden CoO , MgO , Kaolin und Zirkoniumoxyd untersucht. Die Schwindung hängt von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab: sie ist um so größer, je schneller erhitzt wird. Bei sehr hohen Temperaturen verschwindet der Unterschied. Mit steigender Temperatur nimmt das Schwinden rasch zu und strebt asymptotisch einem Endwert zu. Der Prozeß ist irreversibel und der Beginn der Schwindung von der Vorgeschichte, der physikalischen Beschaffenheit etc. des Ausgangsmateriales abhängig. Die vertikale Schwindung ist von der in der Längsrichtung auftretenden verschieden, u. zwar bei horizontaler Lage des Körpers bedeutender als in vertikaler Richtung. In höheren Temperaturen ist der Unterschied am deutlichsten. Das Verhalten spricht für den amorphen Zustand der Substanzen. Die Festigkeit nimmt mit steigender Temperatur rasch zu u. nähert sich asymptotisch einem Grenzwert. Die Abhängigkeit der Schwindung von der Zeit bei konstanter Temperatur läßt sich durch eine logarithmische Formel ausdrücken; bei sehr hoher Temperatur

verschwindet der Einfluß der Zeit gegenüber der der Temperatur. Schwindung u. Porosität bedingen einander. Durch Einw. der Hitze tritt eine Abnahme des Hohl- volumens des porösen Körpers ein. Der die Feuerschwindung zeigende Körper ist amorph und besitzt eine grobe, freie Oberfläche. Die die Kontraktion hervorrufenden Kräfte dürften Kapillarkräfte sein. Polymerisation oder Umwandlung sind unwahr- scheinlich oder ausgeschlossen. — Die Schwindung des Kaolins tritt erst nach Aus- treibung des W. ein. (Z. f. physik. Ch. 52. 327—42. 7/7. [Febr.] Göttingen. Braun- schweig.)
W. A. ROTH-Berlin.

W. Timofejew, *Studien über die Bildungswärmen von Gemischen und nicht wässerigen Lösungen.* Die thermochemischen Verhältnisse der Lsgg. und Gemische sind bis jetzt nur wenig untersucht worden. Mit Ausnahme verd., wss. Lsgg., denen eine wichtige Rolle bei vielen thermochemischen Manipulationen zukommt, existieren über das Gebiet der Gemische und der nicht wss. Lsgg. nur einzelne Arbeiten von BUSSY und BUIGNET, FAVRE, ABASCHEW, WINKELMANN, GUTHRIE, ALEXEJEW, PICKERING, KONOWALOW, LINEBARGER und YOUNG. Vf. hatte seit 1890 ausgedehnte Experimentalunterss. in Richtung der thermischen Erscheinungen angestellt, über die in der vorliegenden sehr ausführlichen Abhandlung zusammen- fassend berichtet wird. Er untersuchte, ob zwischen den Bildungswärmen von Lsgg. und Gemischen und der physikalischen und chemischen Natur der Lösungs- komponenten irgend welche gesetzmäßige Beziehungen bestehen u. studierte haupt- sächlich die Lösungswärmen von Gasen und festen Stoffen in organischen Lösungs- mitteln und die Mischungswärmen verschiedener organischer Fll. Nur nebenbei, als Hilfsgrößen zur genaueren Berechnung jener Wärmeeffekte, wurden Wärmekapazitäten einheitlicher Stoffe und Lsgg. bestimmt. Vf. steht auf dem Boden der Associationshypothese, wobei er sowohl Association gleichartiger (Kohäsion) wie auch verschiedenartiger Moleküle (Adhäsion) als Äußerungen derselben chemischen Wrkgg. auffaßt. Zur Unters. gelangten meistens Stoffe, die entweder keine oder besonders starke Kohäsions- wie auch Adhäsionserscheinungen zeigten.

Bei dem großen Umfange der Abhandlung des Vf. können nur die Haupt- ergebnisse seiner Unters wiedergegeben werden. Hinsichtlich der Einzelheiten etc. muß auf das Original verwiesen werden.

Wärmekapazitäten einheitlicher Stoffe wurden teilweise nach dem BERTHELOTschen, hauptsächlich aber nach dem LOUGININschen Verf. bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt worden, in welcher neben dem Namen der betreffenden Substanz, unter C_{20} ihre Wärme- kapazität bei 20°, und unter $\frac{dc}{dt}$ deren Temperaturkoeffizient angegeben wurde:

| Substanz | C_{20} | $\frac{dc}{dt}$ | Substanz | C_{20} | $\frac{dc}{dt}$ |
|--------------------------|----------|-----------------|----------------------------|----------|-----------------|
| 1. Benzol | 0,423 | 0,001 | 10. Nitrobenzol | 0,358 | — |
| 2. Toluol | 0,412 | 0,001 | 11. Äthylacetat | 0,478 | 0,001 |
| 3. Heptan | 0,490 | 0,001(?) | 12. Aceton | 0,528 | 0,0008 |
| 4. Isobutylchlorid . . . | 0,451 | — | 13. Methylalkohol . . . | 0,600 | 0,0016 |
| 5. Äthylbromid | 0,174 | — | 14. Äthylalkohol | 0,593 | 0,0024 |
| 6. Chloroform | 0,234 | 0,0001 | 15. Propylalkohol | 0,579 | 0,0024 |
| 7. Tetrachlorkohlenstoff | 0,207 | 0,00018 | 16. Isobutylalkohol . . . | 0,579 | 0,0021 |
| 8. Anilin | 0,491 | 0,0004 | 17. Isoamylalkohol | 0,554 | 0,0024 |
| 9. Pyridin | 0,405 | 0,0006 | 18. Essigsäure | 0,487 | 0,0014 |

Wie aus dieser Tabelle zu entnehmen ist, weisen die größten Temperatur-

koeffizienten der Wärmekapazität stark associierte Stoffe auf, insbesondere die aliphatischen Alkohole.

Wärmekapazitäten der Gemische bestimmte Vf. ausschließlich zur Zwecke genauerer Berechnung der Bildungswärmen von Lsgg., weshalb er diese Frage nur nebenbei diskutiert. Bekanntlich läßt sich die Wärmekapazität einer Fl. in zwei Summanden zerlegen, die Wärmemenge, welche zur Vergrößerung der lebendigen Kraft der Moleküle, also zur reinen Temperaturerhöhung, und diejenige, welche zur Ausführung der inneren Arbeit verbraucht wird. Der Betrag dieser letzteren Wärmemenge scheint bei associierten Fl. besonders groß zu sein. Da beim Vermischen zweier Fl., deren Moleküle mehr oder weniger associiert sind, außer möglichen Volumenänderungen, im allgemeinen auch der Associationsgrad der Moleküle verändert wird, so kann von einem streng additiven Verhalten ihrer Wärmekapazitäten nicht die Rede sein. Zwischen den Abweichungen der Volumina und der Wärmekapazitäten der Lsgg. von der Additivitätsregel scheint kein direkter Zusammenhang zu bestehen. Dagegen muß den Kohäsions- u. Adhäsionswirkungen zwischen den Molekülen der reagierenden Fl. ein bestimmender Einfluß auf den Charakter der Abweichungen ihrer Wärmekapazitäten vom additiven Verhalten zuerkannt werden. Die vom Vf. auf ihre Wärmekapazitäten untersuchten Gemische ließen sich nämlich in zwei große Gruppen einteilen, in solche, die angenähert additives Verhalten zeigten, und jene, die bedeutende Abweichungen, sowohl im positiven wie im negativen Sinne von der Additivitätsregel aufwiesen. Die erste Gruppe umfaßte Gemische des Benzols mit C_2H_5Cl , $CHCl_3$, CCl_4 , CS_2 , $(CH_3)_2CO$; des Heptans mit $CHCl_3$, CS_2 , $CH_3COOC_2H_5$ u. der Essigsäure mit $C_6H_5CH_3$, C_5H_5N , C_2H_5OH . Zur zweiten Gruppe mit positiven Abweichungen gehörten Gemische des Chloroforms mit C_6H_5N , $(C_2H_5)_2O$, $(CH_3)_2CO$, CH_3COOH , der Essigsäure mit CCl_4 , $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5NH_2$, und der Fettalkohole mit allen übrigen Fl. Außerdem mit negativen Abweichungen Gemische des Benzols mit $C_6H_5NH_2$, $CH_3COOC_2H_5$, CH_3COOH und des Heptans mit $CH_3COOC_2H_5$.

Wie man sieht, kommen in den Gemischen der ersten Gruppe hauptsächlich nicht- oder nur schwach associierte Stoffe vor, die gegen einander keine chemischen Wrkgg. aufweisen. Eine merkwürdige Ausnahme hiervon bilden die Gemische der Essigsäure mit Toluol, Pyridin u. Alkohol. Nun zeigte aber Essigsäure auch einen auffallend kleinen Temperaturkoeffizienten der Wärmekapazität, was möglicherweise damit zusammenhängen kann, daß ihr Associationsgrad sowohl durch Temperaturerhöhung wie auch durch Verdünnung nur wenig verändert wird. In der zweiten Gruppe treten fast ausschließlich stark associierte Stoffe, wie Fettalkohole u. Essigsäure auf, und von nichtassociierten solche, wie Chloroform, die besonders starke chemische Wrkgg. gegen die meisten Solvenzien ausüben. Hinsichtlich der Größe der Abweichungen dieser Gemische von der Additivitätsregel ist besonders hervorzuheben, daß in der homologen Reihe der Fettalkohole die größten bei Methylalkoholgemischen und fortlaufend kleinere bei Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkoholgemischen beobachtet wurden. Diese Reihenfolge entspricht vollkommen der Abnahme der Komplexizität der Alkoholmoleküle mit wachsendem Molekulargewicht derselben.

Obiges Tatsachenmaterial genügt nicht zur Aufstellung allgemeiner Regeln über das Verhalten der Wärmekapazitäten von Gemischen, berechtigt aber zu dem Schlusse, daß bei Abwesenheit von Kohäsions- und Adhäsionswirkungen zwischen den Molekülen eines Gemenges seine Wärmekapazität sich streng additiv aus denjenigen der Komponenten zusammensetzt.

Außer den erwähnten Wärmekapazitäten von Gemengen organischer Fl. hatte Vf. noch spezifische Wärmen der Sublimatlgg. in verschiedenen Alkoholen be-

stimmt und dabei gefunden, daß ihre Werte stets größer von den additiv berechneten waren.

Lösungswärmen der Gase. Auf Veranlassung des Vfs. hatte Brylik die molekularen Lösungswärmen des Chlorwasserstoffs u. Ammoniaks in Methyl-, Äthyl-, Propyl und Isobutylalkohol bestimmt und für deren Größenänderung mit der Konzentration folgende Werte gefunden:

| | HCl-Gehalt in % | Mol. Lösungs- wärme in Kal. | NH ₃ -Gehalt in % | Mol. Lösungs- wärme in Kal. |
|---------------------------|--------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Methylalkohol | 0,26—11,03 | 16,49—11,05 | 0,17—9,94 | 8,13—15,08 |
| Äthylalkohol | 0,24— 9,88 | 17,13—11,13 | 0,30—4,23 | 7,03—12,30 |
| Propylalkohol | 0,27— 4,61 | 19,21—10,68 | 0,26—3,12 | 6,42—14,05 |
| Isobutylalkohol | 0,40— 3,49 | 17,94—11,85 | 0,20—3,81 | 6,04—14,40 |

Wie man sieht, nimmt mit steigender Konzentration des HCl seine Lösungswärme bis auf die Hälfte des ursprünglichen Betrags ab u. beim NH₃ bis auf das Doppelte zu. Eine eingehende Diskussion u. Berechnung der den Lösungsvorgang begleitenden Nebenprozesse ergab für HCl, daß seine Lösungswärme hauptsächlich durch Adhäsionswirkungen und nur zum kleinen Teil (3—4%) durch den Wärmeeffekt der elektrolytischen Dissociation bestimmt wird. Dementsprechend nimmt mit der Abnahme des chemischen Effektes mit steigenden Konzentrationen auch die Wärmetönung ab. Das Gegenteil hiervon findet beim NH₃ statt, dessen Lösungswärme hauptsächlich durch den Verdichtungs- u. Associationsprozeß seiner Molekeln bedingt wird.

Mischungswärmen der Flüssigkeiten. Vf. hatte nach dem bekannten Verf. von BERTHELOT die Mischungswärmen von 133 Flüssigkeitspaaren bei verschiedenem Mischungsverhältnis ihrer Komponenten bestimmt und die erhaltenen Resultate auf molekulare Mengen umgerechnet. Dabei versteht er unter molekularen Mischungswärmen diejenigen Wärmemengen, ausgedrückt in Kal., welche beim Vermischen einer Grammolekel der betreffenden Fl. mit X-Grammolekeln des Lösungsmittels entwickelt werden. Da nun aber diese molekularen Mischungswärmen mit wachsendem X entweder stark abnehmen oder zunehmen, so stellen sie keine Naturkonstanten dar. Um das reichhaltige, in mehr als 100 Tabellen enthaltene Zahlenmaterial kurz wiederzugeben, wurden aus den graphischen Tafeln des Originals die molekularen Mischungswärmen der betreffenden Fl. für unendlich große Verdd. extrapoliert und in der Tabelle I. zusammengestellt.

Die beobachteten Mischungswärmen zweier Fl. stellen im allgemeinen algebraische Summen einzelner Wärmeeffekte dar, die durch verschiedene Prozesse bedingt werden. Manche dieser Prozesse, wie z. B. Volumen- und Wärmekapazitätsänderungen, bewirken so kleine Wärmetönungen, daß man dieselben einfach vernachlässigen kann. Anderen dagegen, wie z. B. den Änderungen des Aggregatzustandes (Schmelzung fester Stoffe, Verdichtung der Gase), Änderungen des Molekularzustandes (Dissociation u. Association der Molekeln, elektrolytische Dissociation), Bildungen von Additionsverb. (Adhäsionswirkungen) und schliesslich der Verdünnungsarbeit (Zerstreuung) kommt die Hauptrolle bei der Ausbildung des schliesslichen Wärmeeffektes zu. Je nach den Umständen kann dieser oder jener von den genannten Prozessen die Oberhand gewinnen und sowohl das Vorzeichen wie den absoluten Betrag der Mischungswärme bestimmen. So werden beispielsweise die Lösungswärmen fester Stoffe hauptsächlich durch die Größe ihrer Schmelzwärmen bestimmt. Bei Flüssigkeitgemischen üben den Haupteinfluß auf das Vorzeichen und die Größe ihrer Lösungswärmen die Prozesse der Zerstreuung, der Kohäsion u. Adhäsion aus. Um ihre Rolle zu ermitteln, müßten sie im einzelnen u.

beim Zusammenwirken studiert werden. Zu dem Zwecke wurde das Versuchsmaterial derart gewählt, daß außer den nicht associierten u. chemisch indifferenten Kohlenwasserstoffen (aliphatischen und cyclischen) die zwar ebenfalls nicht associierten, aber reaktionsfähigen Halogenverb. und die ausgeprägt basischen Stickstoffverb. und zuletzt die mehr oder weniger associierten u. reaktionsfähigen Sauerstoffverb. (Ester, Äther, Ketone, Alkohole u. SS.) zur Unters. gelangten. Außerdem wurde für jeden einzelnen Fall die Abhängigkeit der Mischungswärme (Q) von der Konzentration (X) des gel. Stoffes (die QX -Kurve) bestimmt u. eingehend diskutiert.

Tabelle I. Molekulare Lösungswärmen bei ∞ Verd. (in Kal.)

| Molekulare Mischungswärme von: | In Benzol | In Toluol | In Heptan | In Oktan | In Isobutylchlorid | In Chloroform | In CCl_4 | In Pyridin | In Anilin | In CS_2 |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|--------------------|---------------|------------|------------|-----------|-----------|
| 1. Benzol . . . | — | 0 | -0,69 | -0,70 | -0,23 | +0,43 | -0,12 | 0 | -0,60 | -0,67 |
| 2. Heptan . . . | -1,05 | -0,54 | — | — | -0,48 | +0,73 | -0,24 | -1,36 | -2,43 | -0,68 |
| 3. Chloroform | +0,24 | — | — | -0,56 | — | — | — | +1,48 | 0 | -0,58 |
| 4. CCl_4 | -0,16 | — | -0,17 | — | — | — | — | +0,30 | -1,08 | -0,42 |
| 5. Pyridin . . . | — | — | — | — | +0,3 | +1,84 | -0,30 | — | — | — |
| 6. Anilin | -1,16 | — | — | — | — | -0,30 | -2,10 | — | — | — |
| 7. Äther | -0,10 | — | — | — | — | +2,1 | +0,50 | -0,20 | — | -1,00 |
| 8. Äthylacetat | -0,16 | — | -1,21 | — | — | +2,17 | -0,07 | -0,06 | — | -1,56 |
| 9. Aceton | -0,30 | — | — | — | — | +1,9 | -0,4 | — | — | -1,80 |
| 10. Methyl-A. . . | (-2,8) | -1,1 | (-2,3) | — | — | (-1,5) | (-1,60) | +0,55 | +0,02 | — |
| 11. Äthyl-A. . . . | -4,0 | — | (-0,8) | — | — | -2,3 | — | -0,13 | -0,54 | -1,60 |
| 12. Propyl-A. . . | -3,5 | — | (-2,2) | — | — | -2,6 | — | +0,04 | — | — |
| 13. Essigsäure . | -0,45 | -0,30 | — | — | — | +0,50 | -0,45 | — | — | — |

| Molekulare Mischungswärme von: | In Äther | In Äthylacetat | In Aceton | In Methylalkohol | In Äthylalkohol | In Propylalkohol | In Isobutylalkohol | In Isoamylalkohol | In Essigsäure |
|--------------------------------|----------|----------------|-----------|------------------|-----------------|------------------|--------------------|-------------------|---------------|
| 1. Benzol | — | -0,14 | -0,26 | -0,36 | -0,36 | -0,54 | -0,76 | -0,70 | -0,54 |
| 2. Heptan | — | -1,34 | -1,72 | -1,11 | -0,63 | -0,39 | -0,40 | -0,30 | -1,29 |
| 3. Chloroform | +2,01 | +1,34 | +1,16 | +1,14 | +1,44 | +1,12 | — | — | +0,58 |
| 4. CCl_4 | — | — | — | +0,16 | +0,21 | +0,2 | -0,3 | — | -0,2 |
| 5. Pyridin | — | — | — | +1,00 | +0,54 | — | — | — | +6,5 |
| 6. Anilin | — | +0,72 | +1,30 | +0,68 | +0,24 | -0,36 | — | — | +6,9 |
| 7. Äther | — | — | — | — | — | — | — | — | +0,40 |
| 8. Äthylacetat | — | — | -0,15 | -0,74 | -1,15 | -1,31 | -1,60 | — | +0,13 |
| 9. Aceton | — | — | — | -0,50 | — | — | — | — | +0,20 |
| 10. Methylalkohol . . . | (-0,6) | -1,30 | — | — | — | — | — | — | 0 |
| 11. Äthylalkohol | (-0,9) | -1,80 | -1,22 | — | — | — | — | — | -0,48 |
| 12. Propylalkohol . . . | — | — | — | — | — | — | — | — | -0,73 |
| 13. Essigsäure | — | — | +0,33 | +0,19 | — | -0,34 | -0,66 | — | — |

Die Gesamtheit der untersuchten Flüssigkeitspaare läßt sich auf folgende typische Kombinationen zurückführen: 1. Gemische normaler (d. h. nicht associierter) und zugleich chemisch indifferenten Fll. — 2. Gemische normaler, aber chemisch aufeinander wirkender Fll. — 3. Gemische associierter mit normalen Fll., die keine chemischen Wirkungen aufweisen. — 4. Gemische associierter und chemisch aufeinander wirkender Fll.

Dem ersten Typus gehören z. B. die Gemische des Benzols mit Toluol, Heptan,

Oktan, Isobutylchlorid, Äthylenbromid, CCl_4 , Aceton u. Äthylacetat an. Da die beiden Komponenten dieser Gemenge nicht associiert und gegenseitig fast vollkommen indifferent sind, so muß auf die molekulare Lösungswärme des Benzols den bestimmenden Einfluß seine Verdünnungswärme haben. Bekanntlich ist dieselbe aber negativ u. wächst mit steigender Verdünnung. Dementsprechend wurden auch die Lösungswärmen des Benzols in allen genannten Fl. negativ u. am größten bei kleinsten Konzentrationen desselben gefunden. Mit wachsenden Konzentrationen des Benzols nehmen die Q -Werte rasch ab, u. die QX -Kurven fallen ziemlich steil gegen die Abszissenachse. Die anfänglichen Q -Werte erwiesen sich am größten und fast identisch in Gemischen mit vollkommen indifferenten KW-stoffen, bedeutend kleiner in Gemischen mit Halogen- und Sauerstoffverbh.

Beim dritten Typus, den Gemischen chem. indifferenten normaler Fl. mit associierten, müssen zwei grundsätzlich verschiedene Vorgänge unterschieden werden: Auflösung einer normalen Fl. in einer associierten von der Auflösung einer associierten in einer normalen Fl. Im ersten Falle, der beim Auflösen von Bzl. oder Heptan in Alkoholen beobachtet wurde, gesellt sich zu dem negativen Wärmeeffekt der Zerstreuung des Benzols noch der negative Wärmeeffekt des Zerfalls der komplexen Alkoholmolekeln infolge der Verdünnung des A. mit KW-stoff. Bei sehr großen Verdünnungen, also sehr kleinen anfänglichen Konzentrationen des Benzols, kommt nur der erste Wärmeeffekt in Betracht. In dem Maße aber, wie die Konzentration des Bzl. wächst, fangen auch die komplexen Molekeln des Alkohols an, allmählich zu zerfallen, und zu dem ersten Wärmeeffekt gesellt sich der gleichnamige der Alkoholdissociation. Infolgedessen wird der bei Gemischen normaler Fl. beobachtete steile Abfall der QX -Kurve gegen die Abszissenachse teilweise gedämpft oder sogar vollständig kompensiert, so daß die QX -Kurve fast parallel der Abszissenachse verlaufen kann. Diese oder andere Gestalt der QX -Kurve hängt hauptsächlich von der Größe des anfänglichen Wärmeeffekts der Verdünnung

ab. Je größer derselbe gewesen, um so größer müßte auch $\frac{dQ}{dX}$ sein, u. um so weniger wird die natürliche Neigung der QX -Kurve durch den Wärmeeffekt der einsetzenden Dissociation des A. gedämpft, wie dies bei Gemischen des Heptans mit Alkoholen zu ersehen ist. War dagegen der anfängliche Q -Wert verhältnismäßig klein, also auch $\frac{dQ}{dX}$ klein, so kann der natürliche Abfall der QX -Kurve durch den Wärmeeffekt der fortschreitenden Dissociation der Alkoholmolekeln vollständig kompensiert oder gar überkompensiert werden. $\frac{dQ}{dX}$ kann gleich Null oder sogar größer als Null werden, wie solches bei den Lsgg. des Benzols in Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isobutylalkohol zu beobachten ist.

Ein ganz anderes Bild bieten die Auflösungen der stark associierten Alkohole in indifferenten normalen Fl. Beim Auflösen kleiner Mengen des A. in einem großen Überschuss einer normalen Fl. zerfallen die komplexen Alkoholmolekeln fast vollständig, und dieser Dissociationsprozess wird durch einen sehr bedeutenden negativen Wärmeeffekt begleitet, welcher die Verdünnungswärme des A. bei weitem übertrifft. Nun nimmt aber der Zerfall der Alkoholmolekeln mit steigender Konzentration desselben sehr schnell ab u. damit auch der Wärmeeffekt dieser Dissociation. Die QX -Kurve fällt also anfänglich sehr steil gegen die Abszissenachse und zeigt die Gestalt einer Hyperbel. Je größer die Dissociationswärme, und je komplexer die Molekeln des betreffenden Alkohols sind, um so steiler wird seine QX -Kurve gegen die Abszissenachse fallen. Dementsprechend werden auch die steilsten QX -Kurven bei Gemischen des Methyl-, Äthyl- und Propylalkohols mit verschiedenen KW-stoffen beobachtet.

Wesentlich verschieden von allen Alkoholen verhielt sich die ebenfalls sehr stark associierte Essigsäure. Es erklärt sich dies dadurch, daß ihr Associationsgrad durch Verdünnung nur wenig verändert wird. Deshalb zeigten auch bei Lsgg. des Bzl. und Heptans in Essigsäure die QX-Kurven ähnlichen Verlauf, wie in Lsgg. n. Fl. Andererseits auch für Lsgg. der Essigsäure in n. Fl. wurde ein stetiger aber nur langsamer Abfall der QX-Kurven gegen die Abszissenachse beobachtet.

Von den verschiedenen Alkoholgemischen hatte Vf. am eingehendsten die Lsgg. des Äthylalkohols in Bzl. untersucht. Da zwischen diesen beiden Stoffen bekanntlich keine merklichen chemischen Wrkgg. stattfinden, so werden die beobachteten Lösungswärmen bei sehr großen Verdünnungen fast ausschließlich durch den Wärmeeffekt der Dissociation der Alkoholmolekeln bedingt. Unter Berücksichtigung der Abweichungen des Äthylalkohols von der TROUTON'schen Regel und der Angaben von RAMSAY und SHIELD über die Änderung seines Associationsgrades mit der Temperatur — berechnete Vf. aus den beobachteten Lösungswärmen die Dissociationswärme des Äthylalkohols in Benzollsgg. zu 3,09 Kal. und in Chloroformlsgg. zu 3,12 Kal., also im Mittel zu 3,10 Kal.

Nun erübrigt es noch, die beiden letzten Typen von Flüssigkeitsgemischen, den 2. und 4., in welchen chemische Wrkgg. ins Spiel treten, kurz zu erörtern. Zunächst seien Gemische nicht associierter Fl. betrachtet, welche chemisch aufeinander wirken können. Bei denselben kommen zwei entgegengesetzte Wärmetönungen in Betracht, der negative Wärmeeffekt der Verdünnungsarbeit und der positive der chemischen Adhäsionswirkung. Überwiegt der erste oder der zweite, so wird die Lösungswärme bei sehr großen Verdünnungen negativ oder positiv, und mit steigender Konzentration der gelösten Substanz werden diese Lösungswärmen stetig abnehmen, also in beiden Fällen werden die QX-Kurven allmählich gegen die Abszissenachse abfallen. Derartige Verhältnisse werden bei Lsgg. des Bzl. und Heptans in Chlf. wie auch bei Lsgg. des Chlf. in diesen beiden KW-stoffen beobachtet.

Bei Gemischen associierter Fl. mit n. u. associierten, die chemisch aufeinander wirken, sind die Verhältnisse etwas verwickelter, da in diesen Fällen bereits drei Wärmetönungen ins Spiel treten: die negativen Verdünnungs- und Dissociationswärmen und die positive Adhäsionswärme. Am übersichtlichsten und zugleich am interessantesten waren diese Verhältnisse bei Gemischen von Alkoholen mit Chlf., Pyridin, Anilin und Essigsäure, da bei denselben fast ausschließlich die negative Dissociationswärme der Alkohole und die positive der chemischen Anziehung in Betracht kam. Bei diesen Gemischen müssen aber die Lsgg. der Alkohole von den alkoh. Lsgg. streng unterschieden werden. Da bekanntlich die Dissociationswärme der Alkohole sehr bedeutend ist, so kann sie die Adhäsionswärme kompensieren oder gar überkompensieren. In Fällen angenäherter Kompensation, wie z. B. bei Lsgg. der Alkohole in Anilin und Pyridin werden im allgemeinen sehr kleine, sowohl positive wie negative Lösungswärmen beobachtet, die sich mit steigender Konz. des A. nur wenig veränderten, also die betreffenden QX-Kurven fast parallel der Abszissenachse verliefen. Bei starker Überkompensation des positiven Wärmeeffektes durch die negative Dissociationswärme, wie es der Fall bei Lsgg. der Alkohole in Chlf. und CCl_4 war, behielten die QX-Kurven ihre hyperbolische Gestalt, fielen also anfänglich sehr steil gegen die Abszissenachse ab. Dagegen bei alkoh. Lsgg. des Chlf., Pyridins und Anilins kam fast ausschließlich der positive Wärmeeffekt des chemischen Prozesses in Betracht, weshalb auch die Lösungswärmen dieser Stoffe in allen Fällen positiv gefunden wurden. Mit steigender Konz. der gelösten Fl. nahm aber der Wärmeeffekt des Chemismus ab, und zugleich gewann immer mehr an Oberhand der negative Wärmeeffekt der Dissociation des A., so daß die QX-Kurven ziemlich steil gegen die Abszissenachse abfielen und dieselbe durchschnitten. Bei diesem Typus der Gemische wurde also der interessante Fall beob-

achtet, daß je nach dem Mischungsverhältnisse der beiden Komponenten, der resultierende Wärmeeffekt positive oder negative Werte aufweisen konnte.

Eine geradezu auffallende Reaktionsfähigkeit äußerte in obigen Gemischen das Chlf., das sich fast in allen untersuchten Fll. (mit Ausnahme des Heptans u. CS₂) mit positiven u. sogar recht bedeutenden Wärmetönungen auflöste. Infolgedessen betrachtet Vf. diese Verb. als ein Chloranhydrid der Orthoameisensäure, in welchem durch Anhäufung negativer Chloratome das übrig gebliebene Wasserstoffatom deutlich saure Eigenschaften erlangt hatte.

Durch obige Unterss. der Mischungswärmen organischer Fll. hatte Vf. die Art der Beeinflussung der Bildungswärmen von Lsgg. durch die Vorgänge der Zerstreuung, Kohäsion und Adhäsion in allgemeinen Umrissen aufgeklärt. Nach zahlenmäßigen Ausdrücken der Gesetzmäßigkeit dieser Einflüsse hatte er nicht gesucht und begnügte sich in dieser Richtung mit der Prüfung der Gültigkeit einer von FUCHS (Repert. d. Phys. 24. 626) abgeleiteten Formel für die Berechnung der Mischungswärme zweier Fll. Leider erwies sich diese Formel nur auf Gemische normaler und indifferenten Fll. anwendbar.

Lösungswärmen fester Stoffe. Zu all' den einzelnen Prozessen, welche beim Vermischen von Fll. die Größe und das Vorzeichen des Wärmeeffektes dieses Vorganges bestimmt hatten, kommt bei Lsgg. fester Stoffe noch der Schmelzprozess dieser letzteren in Betracht. Bekanntlich ist aber die Schmelzwärme negativ und meistens so bedeutend, daß sie die Wärmetönungen der anderen Prozesse vollständig verdeckt. Nur die Wärmeeffekte der Dissociation u. der chemischen Anziehung sind mit ihr einigermaßen vergleichbar und kommen noch in Betracht. Durch Zusammenwirken dieser drei Wärmeeffekte wird die Lösungswärme fester Stoffe folgendermaßen beeinflusst: 1. bei Lsgg. indifferenten fester Stoffe in normalen indifferenten Fll. überragt ihre Schmelzwärme alle übrigen Wärmeeffekte. Infolgedessen wird die Lösungswärme identisch mit der Schmelzwärme. — 2. Dissociieren die Molekeln des festen Stoffes in der Lsg., so addiert sich zu der Schmelzwärme der negative Wärmeeffekt dieser Dissoziation, weshalb in diesen Fällen die Lösungswärmen bedeutend größer als die Schmelzwärmen sein können. — 3. Finden zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel chemische Adhäsionswirkungen statt, so wird durch den positiven Wärmeeffekt derselben die Lösungswärme unter den Betrag der Schmelzwärme herabgesetzt und kann in manchen Fällen sogar positive Werte erlangen. — 4. Beim gleichzeitigen Vorhandensein von Dissociation und Adhäsion kann die Lösungswärme sowohl größer wie auch kleiner als die entsprechende Schmelzwärme resultieren.

Wie bereits bei Flüssigkeitsgemischen gefunden wurde, nehmen die Wärmeeffekte der Zerstreuung, Dissociation und der chemischen Adhäsionswirkungen mit steigender Konz. der gel. Substanz stetig ab, indem sie allmählich gegen Null konvergieren. Infolgedessen wird in all' den betrachteten Fällen, mit wachsender Konz. des gelösten festen Stoffes, dessen Lösungswärme sich seiner Schmelzwärme nähern. Löst man also einen festen Stoff in einem möglichst indifferenten Lösungsmittel in Mengenverhältnissen auf, die dem Sättigungszustande nahe kommen, so wird die beobachtete Lösungswärme praktisch seiner Schmelzwärme gleich sein. Auf diese Weise können Schmelzwärmen von Stoffen ermittelt werden, die sich direkt nicht bestimmen lassen.

In Tabelle II sind die vom Vf. ermittelten mittleren molekularen Lösungswärmen (ausgedrückt in Kal.) von 18 festen Stoffen in verschiedenen organischen Fll. zusammengestellt worden. Für Phenol und Resorcin aber, deren Lösungswärmen mit der Konz. stark abnehmen, wurden statt der mittleren, molekulare Lösungswärmen für unendlich große Verdünnungen angegeben.

Zur kurzen Charakteristik des Verhaltens der einzelnen, in obiger Tabelle an-

geführter Verb. ist noch folgendes nachzutragen: Das vollkommen indifferente Naphtalin zeigte in den meisten Solvenzien Lösungswärmen, die fast identisch mit seiner Schmelzwärme (—4,6 Kal.) waren. Dagegen wurden für das stark assoziierte und zugleich ausgeprägt saure Phenol Lösungswärmen gefunden, die von

Tabelle II. Molekulare Lösungswärme in Kal.

| Molekulare Lösungswärme von: | In Benzol | In Toluol | In Chloroform | In CCl ₄ | In Pyridin | In Äther | In Aceton |
|-----------------------------------|-----------|-----------|---------------|---------------------|------------|----------|-----------|
| 1. Naphtalin | —4,4 | — | — | — | — | — | — |
| 2. Triphenylmethan | —4,2 | —4,1 | — | — | — | — | — |
| 3. Phenol ∞ | —4,4 | — | —4,0 | — | +1,7 | — | — |
| 4. Thymol | (—5,7) | — | — | — | — | — | — |
| 5. o-Nitrophenol | —5,0 | — | — | — | (—2,4) | —4,2 | — |
| 6. Resorcin ∞ | —3,6 | — | — | — | +5,0 | — | +1,0 |
| 7. Laurinsäure | —9,7 | —9,1 | — | —8,5 | — | — | — |
| 8. Myristinsäure | —12,0 | — | — | — | — | — | — |
| 9. Palmitinsäure | —14,1 | — | — | — | — | — | — |
| 10. Erukasäure | —13,5 | — | — | —12,1 | — | — | —15,2 |
| 11. Benzoesäure | —3,4 | —3,4 | —3,2 | —3,5 | — | —2,4 | —2,9 |
| 12. Salicylsäure | —5,7 | — | — | —2,7 | — | — | —2,6 |
| 13. m-Oxybenzoesäure | — | — | — | — | — | — | — |
| 14. o-Nitrobenzoesäure | — | — | — | — | — | — | — |
| 15. m-Nitrobenzoesäure | — | — | — | — | — | — | — |
| 16. o-Aminobenzoessäure | — | — | — | — | — | — | — |
| 17. m-Aminobenzoessäure | — | — | — | — | — | — | — |
| 18. p-Aminobenzoessäure | — | — | — | — | — | — | — |

| Molekulare Lösungswärme von: | In Äthylacetat | In Methylalkohol | In Äthylalkohol | In Propylalkohol | In Isobutylalkohol | In Essigsäure |
|-----------------------------------|----------------|------------------|-----------------|------------------|--------------------|---------------|
| 1. Naphtalin | —4,1 | —4,7 | —4,7 | —4,9 | —5,1 | — |
| 2. Triphenylmethan | — | —5,9 | — | — | — | — |
| 3. Phenol ∞ | — | — | —0,6 | — | — | — |
| 4. Thymol | — | — | — | — | — | — |
| 5. o-Nitrophenol | — | —4,8 | — | — | — | —4,1 |
| 6. Resorcin ∞ | +0,3 | +0,2 | —0,2 | —0,2 | — | — |
| 7. Laurinsäure | —9,8 | —9,9 | —9,7 | —9,6 | —9,8 | — |
| 8. Myristinsäure | — | —12,2 | — | — | — | — |
| 9. Palmitinsäure | — | —14,7 | — | — | — | — |
| 10. Erukasäure | —13,5 | — | —13,4 | — | —13,3 | —13,0 |
| 11. Benzoesäure | —3,1 | —3,0 | —3,0 | —3,4 | —3,8 | — |
| 12. Salicylsäure | —2,0 | —3,1 | —2,7 | —3,3 | —4,2 | — |
| 13. m-Oxybenzoesäure | —1,9 | —2,1 | —1,6 | — | — | — |
| 14. o-Nitrobenzoesäure | —3,2 | —4,1 | — | —5,0 | — | — |
| 15. m-Nitrobenzoesäure | — | —3,6 | —2,9 | — | — | — |
| 16. o-Aminobenzoessäure | — | —3,0 | —2,7 | — | — | — |
| 17. m-Aminobenzoessäure | — | —4,7 | —4,4 | — | — | — |
| 18. p-Aminobenzoessäure | — | —2,2 | —1,8 | — | — | — |

seiner Schmelzwärme (—2,4 Kal.) nach beiden Richtungen stark abwichen. In indifferenteren Fl. (Benzol) waren sie bedeutend grösser und in aktiven (Alkohole, Py-

ridin) viel kleiner als dessen Schmelzwärme. Ähnliches wurde auch bei o-Nitrophenol, Thymol und Resorcin beobachtet. Von den hochmolekularen Fettsäuren zeigten Laurin-, Myristin-, Palmitin- u. Erukasäure in den meisten Fll. fast identische Lösungswärmen, die ihren Schmelzwärmen ziemlich nahe kamen. Für Benzoesäure und ihre Derivate wurden die größten Lösungswärmen in indifferenten Fll. beobachtet.

Lösungswärmen des HgCl_2 und CdJ_2 . Die molekulare Lösungswärme des HgCl_2 in Methylalkohol ($-0,55$ Kal.), in A., Ä. und Äthylacetat erwies sich zwar positiv, aber nur wenig von Null verschieden. Dies deutet auf Vorhandensein chemischer Adhäsionswirkungen zwischen HgCl_2 u. den genannten Solvenzien, was im Falle des Methylalkohols durch Existenz eines festen Alkoholats von der Zus. $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ bestätigt wird. Auch spricht zu Gunsten dieser Annahme der Umstand, daß HgCl_2 nur in sauerstoffhaltigen organischen Fll. einigermaßen löslich ist. Die molekularen Lösungswärmen des CdJ_2 in Methylalkohol ($+6,65$ Kal.), Äthylalkohol ($+4,31$ Kal.) und Propylalkohol ($+2,66$ Kal.) sind recht bedeutend u. dazu noch positiv, was ebenfalls auf starke chemische Wechselwirkungen mit den Lösungsmitteln hindeutet.

Bildungswärmen und Dampfdrucke von Flüssigkeitsgemischen. Da der Dampfdruck der Lsgg. in unmittelbarer Beziehung zu deren osmotischem Druck steht, so muß er auch von der molekularen Struktur der Lösungskomponenten abhängen. Nach ZAWIDZKI u. ROOZEBOOM soll die Gestalt der Dampfdruckkurven binärer Flüssigkeitsgemische durch den Assocationsgrad ihrer Komponenten und durch das Auftreten von Kohäsionswirkungen zwischen denselben bestimmt werden. Es sind dies dieselben Faktoren, die laut Beobachtungen des Vf. auch die Gestalt der Mischungswärmenkurven (QX) bestimmen. Somit war es von großem Interesse, genauer nachzuprüfen, ob zwischen der Bildungswärme und dem Dampfdruck von Gemischen ein genauer Parallelismus besteht.

Bekanntlich werden drei Typen von Dampfdruckkurven unterschieden: 1. neutrale, d. h. solche, die von der Verbindungslinie der beiden Dampfdrucke reiner Komponenten nur sehr wenig abweichen; 2. positive, welche in ihrer ganzen Länge weit oberhalb jener Verbindungslinie verlaufen, und 3. negative, die unterhalb der Verbindungslinie liegen.

Was zunächst die neutralen Kurven anbetrifft, so ergibt sich aus dem Studium des vorhandenen Tatsachenmaterials, daß dieselben nur bei Gemischen normaler, vollkommen indifferenten Fll. beobachtet wurden, d. h. bei Gemischen, die sehr kleine Bildungswärmen aufweisen. Nun können aber, infolge einer teilweisen Kompensation entgegengesetzter Wärmeeffekte, ganz minimale Bildungswärmen auch bei Gemengen associierter Fll. mit aktiven auftreten. Positive Dampfdruckkurven kommen hauptsächlich bei Gemischen associierter Fll. vor, die meistens auch bedeutende negative Bildungswärmen aufweisen. Man findet aber auch positive Dampfdruckkurven bei Gemischen associierter Stoffe, die, je nach dem Mischungsverhältnis, sowohl negative und positive oder gar nur positive Bildungswärmen zeigen. Schliesslich werden für alle Gemenge mit negativen Dampfdruckkurven tatsächlich positive Mischungswärmen beobachtet, aber bei weitem nicht für alle Gemische mit positiven Bildungswärmen, negative Dampfdruckkurven (z. B. bei Pyridin-Wassergemischen). Somit kann von einem strengen Parallelismus zwischen der Gestalt der Dampfdruckkurven und dem Charakter der Mischungswärmen nicht die Rede sein, obwohl in der Mehrzahl der beobachteten Fälle ein derartiger Parallelismus nicht zu verkennen ist.

Ebenso konnte zwischen anderen physikalischen Eigenschaften der Gemische, namentlich zwischen ihren Oberflächenspannungen, Dielektrizitätskonstanten und Volumenänderungen einerseits u. dem Charakter ihrer Bildungs-

wärmen andererseits kein direkter Zusammenhang festgestellt werden. (Iswiestja d. Kiewer Polytechnischen Inst. 1905. 1—340. 20/6. Sep. v. Vf.) v. ZAWIDZKI.

Oskar Eckstein, *Messung elektrischer Ströme in Lösungen zu Vorlesungszwecken*. Vf. beschreibt einen App., der es gestattet, die Analogie zwischen metallischer und elektrolytischer Leitung zu demonstrieren. 2 Bechergläser, in welche die Elektroden tauchen, sind verbunden durch eine solenoidförmig gebogene, mit einer gut leitenden Lsg. gefüllten Glasschlange. In diesem Solenoid ist ein astatiches Nadel-paar leicht beweglich aufgehängt. Stellen die beiden getrennten Lsgg. ein galvanisches Element oder z. B. einen Akkumulator dar, so schlägt die Nadel aus, wenn die Elektroden verbunden werden, und ein Strom durch das System geht. Die Dimensionen der Glasschlange betragen z. B. 25 cm Länge und 8—12 mm inneren Durchmesser. (Journ. Amer. Chem. Soc. 27. 759—61. Juni. Kent. Chem. Lab. d. Univ. Chicago.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

O. Kausch, *Erzeugung des Ozons auf elektrischem Wege*. Es werden neuere Patente beschrieben. Hübsch erdacht und auch für Laboratoriumsverss. geeignet ist ein Verf. von STRONG, bei dem das Ozon in ein untergestelltes Gefäß herabfließt; die beiden konzentrischen Elektroden befinden sich in einem Glastrichter; durch das Herabsinken des schwereren Ozons strömt stets Luft nach. Der App. ist leicht mit Eiskühlung zu versehen. COURTIS ordnet in einem beiderseits offenen Zylinder eine zylindrische Elektrode und ein innen mit Metall überzogenes evakuiertes Glasrohr an. Die zylindrische Elektrode ist mit einem als Griff dienenden Geißlerrohr verbunden. Der App. dient hauptsächlich für medizinische Zwecke. JARNOLD hat seinen App. (Kombination von Elektroden mit zwischengeschalteten Luftschichten und Dielektriken von höherer dielektrischer Kapazität) mit kühlbaren Elektroden ausgestattet. MARIUS OTTO ordnet eine isolierte Fe-Elektrode zwischen zwei geerdeten, außen mit Metall überzogenen Glasplatten an; die Glasplatten sind mit Filz bedeckt, über den W. rieselt. Als Sicherheitsventil dienen zwei verschiebbare Metallstücke, deren eines geerdet ist, während das andere mit dem App. in leitender Verb. steht. Ferner wird ein App. desselben Autors beschrieben, der geringe Ozonmengen durch Ströme von niederer Wechselzahl erzeugt. (Elektrochem. Ztschr. 12. 69—74. Juli. Charlottenburg.) W. A. ROTH-Berlin.

Blas Cabrera Felipe, *Leitfähigkeit der Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen*. Das von ARRHENIUS für H_3PO_3 und H_3PO_4 vorhergesagte u. gefundene Maximum des Leitvermögens bei einer gewissen Temperatur ist weit allgemeiner. Vf. untersucht H_2SO_4 -W.-Gemische, deren Zus. er aus der D^{15} berechnet; seine Versuchstemperatur liegt höher. Die Zus. wird in Molen H_2O pro Mol H_2SO_4 ausgedrückt. In den Widerstandsgefäßen des Vfs. (U-Form und H-Form) befindet sich kein Thermometer. Die Zus. der untersuchten Lsgg. liegt zwischen 2,66 u. 35,34 Molen W. pro Mol H_2SO_4 . Die Leitvermögen-Temperaturkurve ist für sehr hohe H_2SO_4 -Konzentrationen konvex gegen die Temperaturachse gekrümmt, in geringeren Konzentrationen konkav. Die Wendepunkte verschieben sich mit steigender Verdünnung allmählich zu immer tieferen Temperaturen. Die Existenz dieses Wendepunktes erklärt sich aus den antagonistischen Wrkgg. der Temperatur auf Beweglichkeit und Dissoziationsgrad. Zeichnet man für jede Temperatur die Leitfähigkeit als Funktion der Konzentration, so sind die Maxima des Leitvermögens in hohen Temperaturen am deutlichsten. Vf. findet mitunter zwei Maxima (M), doch

ist Vf. selbst von der Existenz des dazwischen liegenden Minimums (bei 14 Molen H₂O pro Mol H₂SO₄) nicht überzeugt. (Physikalische Ztschr. 6. 422—29. 1/7. [22/4.] Madrid.)
W. A. ROTH-Berlin.

E. Davidson, *Die Zersetzung von Kaliumchlorat durch Salzsäure, eine Reaktion I. Ordnung.* Nachdem Vf. (Z. f. angew. Ch. 17. 1883; C. 1905. I. 206) die störende Einw. des O bei der Rk. zwischen KClO₃ und HCl in Ggw. von KJ erkannt und gezeigt hatte, wie sie sich ausschalten lasse, hat er nunmehr den n. Reaktionsverlauf der Zers. des Chlorats durch HCl studiert und fasst die Ergebnisse dahin zusammen: Unter Ausschluss von O verläuft die Rk. zwischen KClO₃ und HCl unimolekular. Der Geschwindigkeitskoeffizient findet in der Formel $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ seinen Ausdruck.

Die wirkende M. ist dabei das KClO₃, denn der ermittelte Geschwindigkeitskoeffizient ist unabhängig von der Konzentration des KClO₃. Die Zeit für den halben Umsatz, somit auch für jeden beliebigen Punkt der Rk., ist unabhängig von der Anfangskonzentration des KClO₃, was dem Wesen einer Rk. I. Ordnung entspricht. Eine Temperaturerhöhung übt auf den Verlauf der Rk. eine beschleunigende Wrkg. aus, die durch die Konstanz der Geschwindigkeitsquotienten bei gleichen Temperaturintervallen einen zahlenmäßigen Ausdruck erhält. Die Ggw. von KJ bei der Rk. beschleunigt den Verlauf der Zers. Diese Wrkg. ist indessen nur eine katalytische, da dieselbe mit dem GULDBERG-WAAGESchen Gesetz nicht im Einklang zu bringen ist. Die Zers. des KClO₃ erfolgt mit meßbarer Geschwindigkeit nur bei einem großen Überschufs von konz. HCl und wächst mit Vermehrung des HCl. Auch diese Einw. kann nicht durch das Massenwirkungsgesetz formuliert werden, weil die aus der Formel für bi- und trimolekulare Rk. berechneten Werte inkonstant sind. Einen indirekten Beweis für diese Annahme liefert die Tatsache, daß die fragliche Rk. eine solche I. Ordnung ist.

Ob das KClO₃ seinen gesamten O plötzlich abgibt, und dieser nun im Entstehungsmoment auf die Salzsäure einwirkt unter Ausscheidung von Cl, oder ob sich als Zwischenprod. unterchlorige S. bildet, die dann sofort durch die HCl zerstört wird, läßt sich aus den vorliegenden Verss. nicht mit Sicherheit feststellen. Die Wahrscheinlichkeit für einen successiven Zerfall unter B. von chloriger, bezw. unterchloriger S. ist indessen sehr groß. (Z. f. angew. Ch. 18. 1047—54. 7/7. [1/3.] Darmstadt. Chem. Lab. von W. STAEDEL, Techn. Hochschule.) Woy.

Philippe A. Guye u. Alexander Pintza, *Dichte von Kohlendioxyd, Ammoniak und Stickoxydul.* Nach der früher beschriebenen Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 677; C. 1904. II. 1588) wurden die Gasdichten von CO₂, NH₃ und N₂O sorgfältig bestimmt. Für das Gewicht eines Liters bei 0° u. 760 mm wurden folgende Werte erhalten:

| | GUYE u. PINTZA | LEDUC | Lord RAYLEIGH |
|----------------------------|----------------|--------|---------------|
| CO ₂ | 1,9768 | 1,9763 | 1,9769 |
| NH ₃ | 0,7708 | 0,7719 | 0,7719 |
| N ₂ O | 1,9774 | 1,9780 | 1,9777. |

Die Übereinstimmung mit den älteren Beobachtungen ist vorzüglich. Aus dem Verhältnis N₂O:CO₂ berechnet sich das Atomgewicht des N zu 14,007, aus dem Verhältnis N₂O:CO zu 14,006 und aus dem Verhältnis N₂ zu O₂ zu 14,009. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 51—53. [3/7.*]) SACKUR.

Carl Friedheim und Alfred Pinagel, *Angebliche Flüchtigkeit des Siliciumdioxyds.* Die Vf. haben nachgeprüft, ob die von KEHRMANN und FLÜRSCHHEIM

als möglich angenommene Flüchtigkeit der Kieselsäure wirklich besteht (Z. f. anorg. Ch. 39. 98; C. 1904. I. 1062) und gefunden, dafs eine solche nicht wahrscheinlich ist. Der Fehler ist nur durch die Annahme zu erklären, dafs das benutzte SiO_2 nicht alkalifrei war, der zum Glühen benutzte Pt-Tiegel nicht nach seinem Gewicht kontrolliert war, und dafs das auf dem Wasserbade ausgeschiedene SiO_2 nicht auf höhere Temperatur gebracht und mit angesäuertem W. ausgewaschen wurde. Vgl. hierzu JORDIS (S. 513). (Z. f. anorg. Ch. 45. 410—11. 8/7. [6/6.]. Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

De Forcrand, *Eigenschaften der gesättigten Metalloidwasserstoffverbindungen der drei ersten Gruppen*. Es werden die Kpp., FF., Bildungswärme, DD. der Wasserstoffverb. der drei ersten Gruppen verglichen. Die Kpp. und die FF. der Halogene J, Br, Cl liegen auf einer geraden Linie, während die entsprechenden Gröfsen des F. viel niedriger sind. Auch in den anderen Familien sind die entsprechenden Gröfsen der ersten Glieder unverhältnismäfsig niedrig. Die Kpp. der H-Verb. zeigen bei allen 3 Gruppen ein starkes Minimum bei dem zweiten Element (HCl, H_2S , H_3P), ebenso die FF. Die entsprechenden Kurven sind aus zwei fast geradlinigen Ästen zusammengesetzt. Die Bildungswärmen sinken zwar stetig mit wachsendem Molekulargewicht, ihre Kurve weibt aber ebenfalls bei dem zweiten Element einen Knickpunkt auf. Die Molekularvolumina, im fl. Zustande in der Nähe des Kp., steigen in den ersten beiden Gruppen mit wachsendem Molekulargewicht; auch bei ihnen ist der Unterschied zwischen dem ersten und zweiten Gliede am gröfsten. Aus allen diesen Tatsachen geht hervor, dafs die Wasserstoffverb. der ersten Elemente eine andere Konstitution besitzen als die der anderen. Die Annahme einer Selbstassociation reicht nicht aus die Abweichungen zu erklären, da HJ z. B. ebenso stark associiert ist wie NH_3 . Vielmehr mufs eine Strukturverschiedenheit anzunehmen sein. Diese kann durch die Darst. $\text{H}_2\text{O} = \text{H}-\text{OH}$ u. $\text{H}_2\text{S} = \text{H}-\text{S}-\text{H}$ erläutert werden; entsprechend ist H_2F_2 gemäfs der Formel HF_2-H konstituiert. Analoges gilt wahrscheinlich auch für NH_3 . (Ann. Chim. Phys. [8] 5. 289—307. Juli.)

SACKUR.

A. Colani, *Darstellung binärer Metallverbindungen durch Aluminothermie*. MATIGNON und FONZES-DIACON haben binäre Aluminiumverb. dargestellt, indem sie ein Gemisch von Aluminiumpulver und S, bezw. P zur Entzündung brachten. Vf. hat dieses Darstellungsverf. zu verallgemeinern versucht und Metalloxyde in Ggw. eines Metalloids durch Al reduziert. Die Arbeitsweise war folgende. In einem mit Magnesia ausgefütterten Tiegel wurde ein Gemisch von Oxyd, Al und Metalloid, letzteres im Überschufs, wenn es flüchtig war, durch eine Magnesiumzündpille zur Rk. gebracht. Zum Gelingen der Rk. war es notwendig, dafs die M. völlig geschmolzen war und sich in zwei Schichten trennte, in Tonerde und die gewünschte Verb. Das Metalloid konnte in gewissen Fällen auch durch sein Oxyd ersetzt und dieses gleichzeitig mit dem Metalloxyd durch das Al reduziert werden. Häufig erwies es sich von Vorteil, der M. eine angemessene Menge eines Gemisches von $3\text{CuO} + 2\text{Al}$ oder $3\text{SnO}_2 + 4\text{Al}$ als Flufs- und Lösungsmittel zuzusetzen. Die vom Vf. unternommenen Verss. betrafen die Darst. von Sulfiden, Phosphiden, Arseniden, Siliciden und Boriden. Die erhaltenen Prodd. waren meistens mit Al, häufig auch mit Fe verunreinigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 33—35. [3/7.*].)

DÜSTERBEHN.

P. Lenard, *Lichtemission der Alkalimetaldämpfe und -salze; Centren dieser Emission*. Die Atome der Metaldämpfe haben nicht dauernd positive Ladung, sondern sind intermittierend geladen u. ungeladen. Jedes Metallatom ist mindestens so vieler Zustände fähig, als sein Spektrum Serien hat. So gut wie alle feuerbeständigen Alkalimetallsalze emittieren in glühend geschmolzenem Zustande farbiges

Licht. (Cs- u. Rb-Salze gelblichgrünes, K-Salze stärker grünes, Na-Salze himmelblaues, Li-Salze matter blaues). Die Emission beginnt bei der Gelbglut des Pt-Drahtes. Versuchsanordnungen zur Beobachtung der bisher übersehenen Erscheinung werden beschrieben. Sie ist nicht an die Anw. der Flamme gebunden. Eine große Reihe von Salzen wird untersucht und ihr Verhalten beschrieben. Ihr Spektrum untersucht. Bei Phosphaten u. Boraten ist die S. für die Farbe bestimmend, sonst einzig u. allein das Metall, die Kationen. Daß die in Lsgg. weit zahlreicher vorhandenen Kationen im sichtbaren Gebiet keine Eigenschwingungen zeigen, kann daher rühren, daß sie mit Wassermolekeln beladen sind; die meisten Anionen scheinen danach in der Lsg. und der Schmelze beschwert zu sein. Unzersetztes Kaliumborat zeigt keine Emission (erst wenn alles K verdampft ist, leuchtet es in der Eigenfarbe der S.); trotzdem ist das geschmolzene Salz merklich dissociiert (Tabelle des spez. Leitvermögens bei 850—1060°). Das häufig in den Spektren der Alkalien beobachtete kontinuierliche Licht setzt sich aus den spektralen Höfen der Hauptserienlinien und dem „kontinuierlichen Grund“ zusammen. Die Höfe sind Verbreiterungserscheinungen der Hauptlinien, wenn ein Teil der der Linien zugehörigen Emission spektral sehr inhomogen geworden ist. Die kontinuierlichen Gründe müssen den Metallatomen selbst zugeschrieben werden, da sie von der S. des eingeführten Salzes unabhängig sind. Besonders beim Na ist der kontinuierliche Grund deutlich zu beobachten. Temperaturerhöhung bewirkt stets beträchtliche Helligkeitsvermehrung, besonders im brechbaren Teil des Spektrums. Die Emission des fl. Salzes stimmt innerhalb der Versuchsfehler in spektraler Zus. und Abstufung der Gesamtintensität mit dem kontinuierlichen Grund überein. Die Ursprungsorte der Hauptserienlinien, ihrer Höfe, des kontinuierlichen Grundes und der Nebenserienlinien in der Flamme werden bestimmt. Eine so exklusive Trennung der verschiedenen Teile der Metallemission wie in der Flamme des elektrischen Bogens läßt sich allerdings nicht durchführen. Der kontinuierliche Grund u. die Nebenserienlinien gehören räumlich eng zusammen, beide gehen von positiv geladenen Metallatomen aus. Der Grund ist nichts anderes als eine starke Verbreiterung und Hofbildung der Nebenserienlinien, wie im einzelnen an dem experimentellen Material gezeigt wird. Beide sind mit der elektrischen Wanderung unzertrennlich verbunden. Z. B. zeigt eine nur D-Licht emittierende A.-Flamme mit einer Na-Silikatperle keine Wanderung, keine Nebenserienlinien und keinen kontinuierlichen Grund. Ebenso werden die Li-Dämpfe im Bogen nur dann von elektrischen Kräften ergriffen, wenn sie die Nebenserien emittieren. Die Wrkg. der elektrischen Kräfte auf das Innere der Bogenflamme tritt um so stärker hervor, je höher das Atomgewicht des Alkalis ist.

Aus dem theoretischen Teil sei folgendes hervorgehoben. Die Emissionscentren der Hauptserien sind elektrisch neutrale Metallatome. Die sehr zahlreichen Absorptionslinien von dichtem Na-Dampf können polymeren Na-Molekeln zugeschrieben werden. Die Emissionscentren der Nebenserien sind Metallatome, welche negative Elementarquanten verloren haben. Je höher die Ordnungszahl, um so mehr negative Elementarquanten sind verloren gegangen. Die erste Nebenserie ist stets die kräftigste, da die Alkalimetalle ganz überwiegend einwertige Kationen sind. Da die Alkalimetalle mit höherem Atomgewicht stärker zur Mehrwertigkeit neigen, sind bei ihnen die Nebenserien höherer Ordnung relativ intensiver. H_2 besitzt nur eine Nebenserie, mehrwertige Elemente mehrere. Da die Elektropositivität der Alkalimetalle mit steigendem Atomgewicht zunimmt, wächst die Intensität der Nebenserien. Die Ursache, warum die Metallkationen im elektrischen Bogen die Nebenserien selbst, im fl. Zustand aber deren Verwaschungsergebnis, den kontinuierlichen Grund, geben, muß in dem Einfluß der Umgebung der Centren auf deren Emission gesucht werden. Die primäre Inhomogenität (durch Störung durch die Nach-

barmolekeln hervorgerufen) nimmt mit der D. des Mediums zu, die sekundäre (durch Absorption durch die in der Lichtbahn liegenden weiteren Emissionscentren hervorgerufen) ist von der Zahl der gleichartigen Centren und der Dicke der strahlenden Schicht abhängig. Letzterer Fall liegt beim Glühen der fl. Salze vor. Zwischen der selektiven Absorption der festen Metalle und der Emission der Dämpfe müßte ein enger Zusammenhang bestehen.

Elektrolytische Dissociation in der Flamme ist nach dem experimentellen Befund ausgeschlossen. Die freien Metalle sind Reduktionsprodd. oder Prodd. der thermischen Dissociation. Neben Metallatomen u. Metallionen sind in der Flamme Salzmolekeln anzunehmen. Zufuhr von Cl_2 , HCl , Chf. zur Flamme entleuchtet sie. Die grüne Farbe der H_3BO_3 -Flamme rührt nur von unzersetzter H_3BO_3 her, da C und H_2 H_3BO_3 erfahrungsgemäß nicht zersetzt. Daher wandert der grüne Dampf kaum; Zusatz von K, Na, Li erhöht die Wanderung stark, da die Alkalimetalle die H_2BO_3 reduzieren können. Beim Li ist nur $\frac{1}{30}$ der gleichzeitig im Mantel der Bunsenflamme vorhandenen Li-Atome positiv geladen, bei K, Na ist der Bruchteil größer.

Vf. nennt ein aus äußerem Anlaß freie negative Elementarquanten abgebende Atome emissiv. Die Emissivität der Atome ist im Gegensatz zur Radioaktivität keine dauernde Eigenschaft. Die Emissivität der Metallatome im festen Zustand, die sich im Leitvermögen äußert, ist durch ihren gegenseitigen Abstand bedingt (Nähewirkung). Neben der Nähewirkung spielt noch die Erschütterungswirkung mit. Im kältesten Teil der Flamme, dem Saum, u. in der k. A.-Flamme fehlt die Emissivität, da nur die Hauptserie auftritt, in den heißesten Teilen ist die Emissivität und damit das Auftreten der Nebenserien und des kontinuierlichen Grundes am stärksten; ebenso ist es in der Bogenflamme. (Ann. der Physik [4] 17. 197—247. 4/7. [16/2.] Kiel.)

W. A. ROTH-Berlin.

G. Eberhard, *Spektrographische Untersuchungen über die Trennung von Samarium, Europium und Gadolinium*. Der Vf. hat es unternommen, die nach der Methode von URBAIN-LACOMBE (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 792—94; C. 1904. I. 52 u. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 84—85; C. 1904. I. 542) getrennten Elemente Sa, Eu, Ga auf ihre Reinheit spektroskopisch zu untersuchen, und dazu Fraktionen benutzt, welche von URBAIN eingesandt waren. Er hat mit Hilfe der Tabellen von EXNER und HASCHKE nachgeforscht, ob die stärksten Linien der Elemente in seinen Aufnahmen der URBAINschen Präparate vorhanden waren. Sämtliche Präparate erwiesen sich frei von Mg, Bi, Pt, in zwei Fraktionen Eu war eine Spur Ca vorhanden. Ce, La, Pr konnten nicht aufgefunden werden. In der übersandten Fraktion 4Sa konnten keine Nd-, Eu-, Gd-, Y-, Yb-, Sc-Linien aufgefunden werden, so daß Sa 4 von URBAIN als völlig rein anzusehen ist. Sa-Fraktionen 15, 16 erwiesen sich als völlig einheitlich und nur verschieden von 4 durch etwas größeren Gehalt an Ca und durch das schwache Auftreten der vier stärksten Eu-Linien, was einigermassen überrascht, da Fraktion 17 schon reines Eu ist. In den Fraktionen 20—23 nehmen die Eu-Linien sehr rasch ab, so daß Fraktion 23 fast reines Gd darstellte. Es war aber nach einem Vergleich mit einem DROSSBACHSchen Präparate wahrscheinlich, daß es noch ein Element enthält, das vielleicht mit Ho identisch ist. Der Vf. schließt, daß die obengenannte Methode zur Herstellung von Eu-freiem Sa, Sa-freiem Gd und von reinem Eu sehr geeignet ist. Das At.-Gew. des Sa zu 150,34 ist als richtig anzusehen, da URBAIN reines Material hatte. Das At.-Gew. allein kann nicht als Kriterium der Reinheit von Sa dienen. Gd kann, selbst wenn es ein weißes Oxyd besitzt, noch mit sehr geringen Mengen einer fremden Erde vermischt sein.

Nachtrag. CROOKES war bei analogen Verss. zu wesentlich anderen Ergeb-

nissen gekommen (Proc. Royal Soc. London 74. 420; C. 1905. I. 1694), die Vf. nach nochmaliger Prüfung seiner Ergebnisse auf Mängel des von CROOKES benutzten Spektrographen zurückführt. Z. B. sind sie auch durch die Anwendung einer ungenauen und unbequemen Interpolationsformel hervorgerufen. Vf. illustriert diese Ausführungen durch Gegenüberstellung der von CROOKES bestimmten Wellenlängen des Ra mit denen von RUNGE und PRECHT. (Z. f. anorg. Ch. 45. 374—84. 8/7. [18/5.]. Potsdam. Kgl. Astrophys. Observat.) MEUSSER.

Emma A. Potratz, *Terbium*. Vf. bespricht die Entdeckungsgeschichte, die wichtigsten Eigenschaften, durch die es sich von den anderen seltenen Erdmetallen unterscheidet, und schildert die vergeblichen Verss., eine höhere definierte Oxydationsstufe als Tb_2O_3 herzustellen. Wenn das letztere aus einer Sulfatlsg. abgeschieden wird, dann behält es hartnäckig eine kleine Menge S. zurück und nimmt leicht CO_2 von der Luft auf. Es enthält 13,23% H_2O , verliert dieses bei starker Hitze und bleibt in dunkelbraunen Klumpen zurück. Tb hat die Tendenz, basische Salze zu bilden. Ebenso wie Yb-Acetat gibt das Terbiumsalz ein Hydrosol, das sich aber nach längerem Stehen absetzt. Tb-Chlorid kristallisiert aus wss. Lsg. schwer, verliert beim Erhitzen W. und schmilzt unter B. eines Oxychlorids. — *Terbiumbromat*, $Tb_2O_3 \cdot 3Br_2O_5 \cdot 18H_2O$, farblose, luftbeständige Kristalle, hexagonal, isomorph mit dem Salze des Di. — *Terbiumperchlorat* ist sil. in W. und A. — *Terbiumcarbonat* wurde durch Fällung einer Perchloratlsg. mit NH_4 -Carbonat als weißer, gelatinöser Nd. gewonnen, dessen Zus. dem n. Salz mit 6 Molen W. entspricht. — *Terbiumacetat*, $Tb_2C_{13}H_{10}O_{13} + 8H_2O$, kleine, durchsichtige, abgestumpfte Kristalle. 100 Teile W. lösen bei 60° 9 Teile Kristalle. — 1,8 Teile *Terbiumformiat* lösen sich in 100 Teilen W. — *Terbiummeconat* ist ein unl., weißes, amorphes Salz. — *Terbiumcitrat* hinterbleibt als firnisähnlicher Rückstand beim Eindampfen einer Lsg. des Carbonats in Citronensäure. Seine Löslichkeit sinkt mit steigender Temperatur. Aus der wss. Lsg. kann es durch A. abgeschieden werden. — *Terbiumcarbid* entsteht durch Erhitzen der organischen Salze im Tiegel. Sehr verd. SS. lösen wenig Oxyd heraus und hinterlassen das Carbid TbC_3 von 98—95% Reinheit. Vf. hatte das Tb aus Samarskit gewonnen und durch Behandlung mit Ameisensäure von Yt befreit. Di konnte bis auf $\frac{1}{10000}$ durch Behandlung mit K_2SO_4 entfernt werden. Bei der Best. des At.-Gew. nach der Sulfatmethode zeigte sich wieder, dafs es schwer ist, den Punkt, an dem die letzte Menge überschüssiger H_2SO_4 entfernt, das Salz sich aber noch nicht zers., festzustellen. Die Best. geschah daher durch Fällung des Sulfats mit NH_4 -Oxalat. Danach ist das At.-Gew. ca. 154. (Chem. News 92. 3—4. 7/7. [3/6.]. Chicago.) MEUSSER.

M. Delafontaine, *Spektrum des Terbiums und anderer Metalle der seltenen Erden*. Vf. bespricht die Anstrengungen, welche Forscher wie THALÉN und ROWLAND gemacht haben, das Spektrum von Yttrium festzustellen und die großen Abweichungen, welche in den Resultaten bestehen, und berichtet über eigene Verss. Er kommt zu dem Schlusse, dafs nach einem Vergleich seiner Beobachtungen mit denen ROWLANDS und THALÉNS Yttrium zwei Metalle enthalten haben mufs. Vf. hält es für möglich, dafs diese dem von ihm entdeckten Philippium zugehören. Unter günstigsten Umständen erscheint das Funkenspektrum des Tb als fast kontinuierlich, schwach am roten Ende, aber dann zunehmend. Es ist durch eine große Zahl heller Linien durchzogen, besonders nach dem violetten Ende zu. Vf. gibt die Wellenlängen der hauptsächlichsten und findet, dafs keine beim Yt, Sa, Decipium ROWLANDS vorhanden ist. Der Vf. hat einmal die Umkehrung der Spektrallinien beobachtet bei Unters. der Spektren von Di und Sm in einer Lsg. von Tb-Chlorid. Die Fl. unter dem Funken wurde dabei gelb und zeigte die Absorptionslinien der beiden Metalle. (Chem. News 92. 5. 7/7. [3/6.]. Chicago.) MEUSSER.

Camille Matignon, *Thermochemie des Neodyms*. Neodymsulfid, Nd_2S_3 , ist in HCl l. unter Entw. von H_2S . Die Lösungswärme beträgt Nd_2S_3 fest $+ 6\text{HCl}$ gel. $= 2\text{NdCl}_3$ gel. $+ 3\text{H}_2\text{S}$ gel. $+ 75,8$ Kal. Die Bildungswärme des Nd_2S_3 beträgt demnach $285,9$ Kal. Das wasserfreie Chlorid NdCl_3 löst sich bei 17° unter Entw. von $35,4$ Kal., das Hydrat $\text{NdCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ebenfalls unter einer Wärmeentw. von $7,6$ Kal. Das Oxyd, Nd_2O_3 , löst sich in verd. HCl unter Entw. von $105,5$ Kal. Unter Berücksichtigung der Bildungswärme des Oxyds von $435,1$ Kal. ergibt sich die Bildungswärme des wasserfreien Chlorids zu $249,5$ Kal. und die des Hexahydrats zu $268,9$ Kal.; die Lösungswärme des wasserfreien Jodürs ist bei 19° $48,9$ Kal., die des Oxyds in verd. HJ $106,1$ Kal., mithin die Bildungswärme des festen $\text{NdJ}_3 = 157,7$ Kal. Die Lösungswärme des wasserfreien Sulfats beträgt $36,5$ Kal., die des Pentahydrats $+ 8,3$ Kal. und des normalen Oktohydrats $+ 6,7$ Kal. Da die Lösungswärme des Oxyds in verd. H_2SO_4 zu $106,4$ Kal. bestimmt wurde, kann die Bildungswärme des wasserfreien Sulfats zu $928,2$ Kal. berechnet werden. Die Bildungswärmen der Neodymverb. stehen zwischen denen des Ca und Mg . (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 53—55. [3/7.*].) SACKUR.

E. Wedekind, *Reduktion der Zirkonerde mit Magnesium, Bildung von Stickstoffzirkonium*. Vf. versuchte zuerst die Reduktion der Zirkonerde mit Al nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verf., erreichte aber keine völlige Reduktion, da sich die Rk. im allgemeinen nur schwierig fortpflanzt. Das Reaktionsprod. bestand aus einem kristallinen Pulver, durchsetzt mit nicht entfernbaren Tonerde. Deswegen mußte auf die Reduktion mit Mg zurückgegriffen werden. Zu diesem Zwecke wurde auf den Boden eines Ni -Tiegels eine Schicht Mg -Pulver ausgebreitet, darauf ZrO_2 und Mg -Pulver (letzteres 40% mehr als berechnet), das Ganze fest eingedrückt und mit dem Gebläse erhitzt, bis sich eine ziemlich heftige Rk. bemerkbar machte. Nach dem Erkalten fand sich ein braunschwarzes, nach NH_3 riechendes Pulver. Dieses wurde mit konz. NH_4Cl -Lsg. und verd. HCl behandelt und mehrfach mit W . gewaschen. Ein Teil des Prod. ging in einem bestimmten Moment des Auswaschens kolloidal als blaue Lsg. durchs Filter. Diese Erscheinung hörte bald auf, konnte aber durch Behandlung mit HCl wieder hervorgerufen werden. Es war sehr schwierig, die Ausflockung der kolloidalen Lsg. zu bewirken; endlich fand Vf. im H_2O_2 ein brauchbares Fällungsmittel. Aber der Nd . war schwer auszuwaschen, und die Schwierigkeiten, ein analytisch reines Prod. zu gewinnen, unüberwindbar. Bei Prüfung der kolloidalen Natur durch das Verhalten im elektrischen Potentialgefälle überzog sich die Kathode in kurzer Zeit mit einem schwarzen Überzuge. Die gel. Teilchen begeben sich also dorthin. Die oben angedeutete periodische B. des Kolloids erklärt Vf. durch Annahme einer Legierung zwischen Zr und Mg , die durch SS . zerlegbar ist.

Der unl. Rückstand (Zirkonstickstoff), welcher nach dem Auswaschen des Kolloids verblieb, stellte ein bräunlichgrünes Pulver dar, das schon bei gelinder Hitze an der Luft zu farbloser Zr -Erde verklammert, gegen SS . (mit Ausnahme von HF) und Alkalilösungen sehr beständig war. Durch geschmolzenes Alkali liefs sich der gebundene N_2 nachweisen. Analytisch wurde an einem geschlämmten Präparat die Zus. Zr_2N_3 ermittelt. Der durch Reduktion der Zirkonerde an der Luft entstehende Zr_2N_3 wird leicht von O_2 oxydiert und von Cl_2 in ZrCl_4 übergeführt, durch Br in ZrBr_4 . Für die Existenz einer zweiwertigen Zr -Verb. (Zr -Monoxyd $= \text{ZrO}$) hat Vf. keine Andeutung gefunden. (Z. f. anorg. Ch. 45. 385—95. 8/7. [17/5].) Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

B. Segalle, *Über eine Methode zur Darstellung des Ammoniumdichromats*. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und etwas mehr als $2\text{NH}_4\text{Cl}$ werden in wss. Lsg. so lange erhitzt, bis die

Fl. dunkelgranatrote Farbe angenommen hat. Nach dem Abdampfen bis zur Hälfte scheiden sich in 1—2 Tagen nadelförmige, in W. sl., dunkelgranatrote Kristalle des $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ aus, die sich bei Glühhitze unter Feuererscheinung und Entw. von NH_3 und Wasserdampf zers.

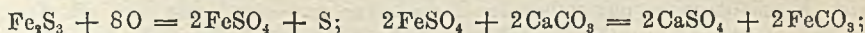
Langer änderte das Verf. von REICHARD (Chem.-Ztg. 24. 563; C. 1900. II. 398) zur Bestimmung der Chromsäure mit As_2O_3 dahin ab, dafs das $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in saurer, konz. Lsg. in der Kälte reduziert, die Lsg. verdünnt, mit NaHCO_3 bis zum Vorwalten versetzt und unter Einleiten von CO_2 mit J zurücktitiert wird.

Da das Ammoniumdichromat in wss. Lsg. durch A. nicht gefällt wird, so kann es auch auf diesem Wege von Kaliumdichromat und Chlorammonium getrennt werden, was jedoch mit seiner teilweisen Reduktion verbunden ist. Statt des $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kann man auch das Na-Salz zur Darst. des $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ verwenden und auch das gebildete KCl durch Weinsäure und NH_3 entfernen. (41. Jahresber. der gr.-or. Oberrealschule in Czernowitz für 1904—1905. 5 S. 24/7. Sp. v. Vf.) HAHN.

L. Houllevigue u. H. Passa, *Magnetooptische Eigenschaften des ionoplastischen Eisens*. Durchsichtige Eisenblättchen, einem zu ihrer Ebene senkrechten Magnetfeld ausgesetzt, verwandeln eine geradlinig polarisierte Schwingung in eine elliptische, deren Achsenverhältnis $\frac{a}{b} = tg\varphi$ ist, u. deren grofse Achse mit der Ebene der einfallenden Schwingung den Winkel ϱ bildet. In Fortsetzung einer früheren Unters. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1093; C. 1905. I. 1550) wurde φ und ϱ für verschiedene Blättchen bestimmt. $tg\varphi$ und ϱ wachsen nicht proportional mit der Stärke des Magnetfeldes; sie erreichen ein Maximum bei einer Intensität von 30000. φ variiert nur wenig, ϱ dagegen stärker mit der Dicke des Blättchens. Das ionoplastische Eisen besitzt dasselbe maximale Drehungsvermögen wie das durch Elektrolyse erhaltene Eisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 29—31. [3/7.*].)

SACKUR.

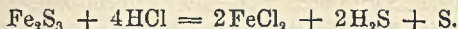
L. Gedel, *Studien über Schwefeleisen mit besonderer Berücksichtigung der Schwefelwasserstoffreinigung des Leuchtgases*. Vf. gibt zuerst eine historische Übersicht über das Problem der Reinigung des Leuchtgases von H_2S , das in praktischer Hinsicht wohl als gelöst zu betrachten ist, über dessen Theorie jedoch die Ansichten verschieden sind. Besonders die Wirkungsweise u. Regeneration des Eisenoxydhydrats sind noch strittig; BERZELIUS, KNAPP, BOLLEY, D'HARCOURT, SCHILLING, GRAHAM-OTTO u. vor allem BRESCIUS nehmen bei ersterer die B. von Eisensesquisulfid (Fe_2S_3), WAGNER, SCHWARZ u. CLEGG die B. von Einfachschwefeleisen (FeS) und S an; für die Regeneration galten früher die Formeln:



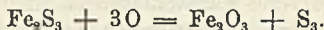
nach SCHILLING, BUHÉ, GÉLIS und WAGNER bildet sich kein schwefelsaures Fe, sondern direkt Eisenoxyd u. S. BUNTE (J. f. Gasbel. 46. 709; C. 1903. II. 1480) verfolgte die beim Prozeß eintretenden Wärmetönungen. Auf Veranlassung BUNTES studierte nun Vf. den Verlauf der Umsetzung zwischen H_2S und Eisenoxydhydrat und die zu berücksichtigenden Eisenschwefelverb. (Wiederholung der Verss. von BERZELIUS [Lehrb. d. Chemie 1836, 4. Aufl., III., S. 437] u. RAMMELSBERG [POGG. Ann. 121. 337]: Darst. auf pyrogenem und auf nassem Wege.) Seine Resultate sind bei Anwendung von bei 100° getrocknetem Eisenoxydhydrat der Zus. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die folgenden:

1. Durch Erhitzen von Fe mit überschüssigem S auf ungefähr $450\text{--}500^\circ$ entsteht *Eisendisulfid*. Das Zweifachschwefeleisen gibt bei höherer Temperatur ($\sim 700^\circ$) S ab u. geht in *Magnetkies* (Fe_3S_4) über. Über 700° bei heftigem Glühen entsteht Einfachschwefeleisen (FeS). Auf pyrogenem Wege gelang es nicht, den Angaben

RAMMELSBERGS folgend, Eisensesquisulfid zu gewinnen. — 2. Versetzt man frisch dargestelltes Schwefelammonium mit Eisenchloridlösung, und zwar in der Weise, daß überschüssiges Schwefelammonium vorhanden ist, so entsteht *Eisensesquisulfid*. — Mit HCl zers. sich das Eisensesquisulfid nach der Gleichung:



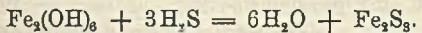
Eisendisulfidbildung findet nicht statt. Eisensesquisulfid oxydiert sich an feuchter Luft schneller als an trockener; schwefelsaures Fe bildet sich stets in geringem Mafse. Die Oxydation erfolgt nach der Gleichung:



3. Versetzt man Eisenchloridlösung mit nur so viel Schwefelammonium, daß die saure Rk. der Eisenchloridlösung, herrührend von hydrolytischer Spaltung derselben, erhalten bleibt, so erfolgt zunächst Schwefelabsccheidung, dann Schwarzfärbung. Das nicht getrocknete Reaktionsprod. entspricht der Zus. $2\text{FeS} + \text{S}$. Trocknet man oberhalb 100° , so enthält das Prod. Eisendisulfid, welches sich sekundär folgendermassen bildet: $2\text{FeS} + \text{S} = \text{FeS}_2 + \text{FeS}$. Diese Sekundärreaktion verläuft nur unvollständig, da stets noch freier S vorhanden ist. Setzt man der Eisenchloridlösung Schwefelammonium bis zur alkal. Rk. zu, so enthält das getrocknete Prod. hauptsächlich Eisensesquisulfid, neben wenig Einfachschwefeleisen, S und Eisendisulfid. — 4. Trägt man in Mehrfachschwefelammonium Einfachschwefeleisen ein, so bildet sich Eisensesquisulfid. — 5. Ammoniakalische Eisenlösung, erhalten durch Versetzen einer Eisenchloridlösung mit Weinsäure und Zusatz von NH_3 , mit wenig Schwefelammonium versetzt, ergibt als Endprod. Eisensesquisulfid. Dasselbe findet im umgekehrten Falle statt.

6. *Schwefelwasserstoff* wirkt auf *Eisenoxydhydrat* bei Ggw. von Salzsäure in der Weise ein, daß sich Einfachschwefeleisen, S und Eisendisulfid bildet (Prod. a). Das Entstehen von Eisendisulfid durch die sekundäre Rk. ist der Wärmeentw. zuzuschreiben, die sich bei der Vereinigung von H_2S und Eisenoxydhydrat vollzieht. — 7. Läßt man dagegen den H_2S , ehe er zum Eisenoxydhydrate gelangt, geringe Mengen NH_3 aufnehmen, so entsteht Eisensesquisulfid; unlösliches Fe in Form von Eisendisulfid findet sich nicht (Prod. b). — 8. Setzt man Prod. a dem Einflusse der Luft aus, so ist nach Beendigung der Oxydation das darin enthaltene Eisendisulfid unverändert. Das durch sekundäre Rk. gebildete Eisendisulfid oxydiert sich also nicht. Prod. b geht an der Luft vollständig in Eisenoxyd über unter Abscheidung von S. — Bei den Oxydationsversuchen entstand stets, wenn auch in geringem Mafse, schwefelsaures Fe. Die B. von Eisensulfat wird von der Feuchtigkeit nicht beeinflusst, nimmt dagegen mit steigender Temperatur zu. — 9. Läßt man gleichzeitig mit H_2S , der Spuren von HCl enthält, Luft in den App. eintreten, so übt die Luftbeimengung zum H_2S keinen Einfluß auf die Eisendisulfidbildung aus. — 10. Die Unters. von direkt dem Reiniger entnommener Gasreinigungsmasse zeigt, daß Eisensesquisulfid vorhanden ist, Einfachschwefeleisen u. Eisendisulfid finden sich nicht.

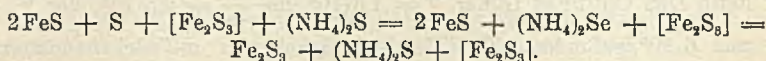
Aus diesen Ergebnissen lassen sich in Bezug auf die *Reinigung des Leucht-gases von Schwefelwasserstoff* folgende Schlussfolgerungen ziehen: Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Reinigungsmasse erfolgt nach der Gleichung:



Nach den mit H_2S und Eisenoxydhydrat ausgeführten Verss. könnte man annehmen, daß sich S, Einfachschwefeleisen und durch sekundäre Rk. Eisendisulfid bilde. — Dieser, wegen Nichtoxydierbarkeit des Eisendisulfids für die Gasanstalten ungünstige Verlauf der Rk. wird dadurch geändert u. zur B. von regenerierbarem Eisensesquisulfid geführt, daß im Rohgas geringe Mengen von *Ammoniak* enthalten

sind, welche dem H_2S den sauren Charakter nehmen und ihm den notwendigen ammoniakalisch-alkal. erteilen. Wegen der Beförderung der Eisensulfatbildung bei höherer Temperatur und Unabhängigkeit derselben von der Feuchtigkeit muß die zu regenerierende *Gasreinigungsmasse* mit Sorgfalt gelagert und befeuchtet werden.

Erwähnenswert ist noch folgendes: Eine Einteilung der Eisenoxydhydrate nach dem Wassergehalte ist nicht möglich, das Eisenoxydhydrat kann als rohes und als gelbes Kolloid auftreten. — *Magnetkies*, Fe_2S_3 , gibt mit HCl FeS_2 u. H_2S , er verhält sich wie eine Verb. $6FeS \cdot FeS_2$. — *Eisendisulfid*, D. 4,75. — Bei Einw. von überschüssigem *Schwefelammonium* auf *Ferrisalzlösungen* geht folgende Rk. vor sich:



(J. f. Gasbel. 48. 400—7. 13/5. 428—32. 20/5. Karlsruhe. Chem. techn. Inst. der Techn. Hochschule.) BLOCH.

C. Tubandt, *Alkalische Kobaltoxydullösungen*. Wenn man Kobaltschwamm mit Laugen auskocht, so erhält man nur die bekannten blauen Lsgg., wenn der Schwamm oxydhaltig ist. Metallisches Co gibt sie als Anode in Alkalilösungen bei Spannungen von nicht über ca. 0,2 Amp.: qdcm, wobei das Metall völlig blank bleibt. Bei höheren Stromdichten steigt die Bogen Spannung plötzlich unter O_2 -Entw. an, und die Anode bedeckt sich mit Farben dünner Blättchen. Bei höheren Temperaturen löst sich die Anode auch bei größeren Stromdichten. Mit abnehmender Konzentration der Laugen geht die Auflösungsfähigkeit der Kobaltanode zurück. Bei Siedehitze u. sehr niedrigen Stromdichten geht noch in 10 % ig. Laugen Co in Lsg. Diese Lsgg. wirken nicht oxydierend. Nach den Messungen ist Co nur als Oxydul gel. Es war möglich, in 100 ccm 50 % ig. KOH-Lauge 0,308 Co aufzulösen. Die Lsgg. sind bei Luftabschluß verhältnismäßig beständig. Durch Elektrolyse mit unangreifbaren Elektroden kann man das CoO abscheiden. Vf. neigt zu der Ansicht, daß das Co als Hydroxyd, und zwar kolloidal in der Lauge enthalten ist. Er führt dafür verschiedene Beweismomente an. Das Kobaltoxydul wandert sehr langsam zur Kathode. Glycerinalkalische Kobaltoxydulösungen enthalten die Verb. ebenfalls in kolloidalem Zustande. Bei der Elektrolyse derselben wirken die Zersetzungsprodd. des Glycerins reduzierend. (Z. f. anorg. Ch. 45. 368—73. 8/7. [16/5.] Halle. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

W. A. Douglas Rudge, *Eigenschaften kleiner Mengen Radiums*. Zur Bestätigung der Abhandlung von EYE (Philos. Mag. [6] 9. 708; C. 1905. I. 1551) teilt Vf. folgenden Vers. mit: 1 mg eines Ra-Präparates, welches $\frac{1}{1000}$ mg Ra enthielt, wurde in einigen ccm W. gelöst und die Lsg. auf einer Glasplatte von 60 qcm zur Verdünnung gebracht. Obwohl die Platte ohne besondere Vorsichtsmaßregeln aufbewahrt wurde, hatte sich nach 17 Monaten noch keine Spur einer Abnahme der Aktivität beobachten lassen. Ein Ausschnitt von 0,25 qcm besitzt eine Aktivität, die 20 mal stärker ist als die von 25 g Pechblende. (Philos. Mag. [6] 10. 183. Juli. [17/5.] Woodbridge School. Suffolk.) SACKUR.

E. Rutherford, *Eigenschaften der α -Strahlen des Radiums*. Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, die Geschwindigkeit u. das Verhältnis $\frac{e}{m} = \frac{\text{Ladung}}{\text{Masse}}$ der α -Strahlen des Ra exakt zu messen. Diese sind wie Vf. früher und neuerdings auch BRAGG und KLEEMANN (Philos. Mag. [6] 8. 719; C. 1905. I. 141) gefunden haben, nicht

homogen. Die magnetische Ablenkung, gemessen nach der photographischen Methode, ergab für Strahlen, die vom Radium *C* ausgesendet werden, $\frac{mV}{e} = 3,98 \cdot 10^5$.

Die elektrostatische Ablenkung ist noch nicht ausgeführt, doch können V und $\frac{e}{m}$ einzeln aus der Wärmecntw. berechnet werden, unter der Voraussetzung, daß diese die Wirkung der kinetischen Energie der α -Partikelchen ist. Es folgt $V = 2,6 \cdot 10^9$ cm pro Sekunde und $\frac{e}{m} = 6,5 \cdot 10^3$ elektromagnetische Einheiten. In Übereinstimmung

hiermit hatte DES COUDRES früher $V = 1,6 \cdot 10^9$ und $\frac{e}{m} = 6,3 \cdot 10^3$, der Vf. selbst $2,5 \cdot 10^9$ und $6 \cdot 10^3$ gefunden. Die Geschwindigkeit der α -Teilchen nimmt beim Durchgang durch Materie ab. Eine klare photographische Wirkung wurde erzielt durch 12 Lagen von 0,00031 cm dicker Al-Folie hindurch; durch die 13. wurde jedoch kein Bild mehr erhalten. Die magnetische Ablenkung ergab, daß die Geschwindigkeit beim Durchgang durch diese 12 Lagen nur um 36% abnimmt. Auch die ionisierende Wirkung hört nach dem Passieren der 12 Lagen plötzlich auf; jede Lage Al ist äquivalent einer Luftschicht von 0,54 cm Dicke. Aus der Dicke der Luftschicht, welche die Wirksamkeit der α -Strahlen anderer radioaktiver Stoffe enthält, kann deren Geschwindigkeit im Verhältnis zu der vom Radium *C* berechnet werden. Es ergab sich:

| | Dicke d. Luftschicht | Relative Geschwindigkeit |
|---------------------------|----------------------|--------------------------|
| Radium | 3 cm | 0,82 |
| Emanation | 3,8—4,4 „ | 0,87—0,90 |
| Radium <i>A</i> | 4,4—3,8 „ | 0,90—0,87 |
| Radium <i>C</i> | 6,7 „ | 1,00. |

Ionisierende und photographische Wirksamkeit der α -Strahlen sind einander proportional. Auch die Erregung des Phosphoreszenzschirmes nimmt proportional mit dieser und der Dicke der Al-Lagen ab, bis sie nach 12 Lagen Null wird. Alle drei Eigenschaften haben daher dieselbe Ursache. Diese Ursache ist wahrscheinlich die Ionenbildung in der Luft, in der phosphoreszierenden und lichtempfindlichen Schicht. Unterhalb eines gewissen kritischen Wertes der Geschwindigkeit hört die ionisierende Wirkung auf. Es ist daher anzunehmen, daß diejenigen radioaktiven Umwandlungen, die ohne Aussendung wirksamer Strahlen vor sich gehen, α -Strahlen mit Geschwindigkeiten aussenden, die unterhalb dieses kritischen Wertes liegen. Diese Überlegung gewinnt Bedeutung für die Frage, ob nicht alle Stoffe sich umwandeln und Strahlen aussenden. (Philos. Mag. [6] 10. 163—76. Juli. [8/5.] MC GILL Univ. Montreal.)

SACKUR.

F. Giesel, *Einfacher Nachweis von Helium aus Radiumbromid*. Der He-Nachweis in der Ra-Emanation gelingt schwer, weil die Menge He absolut klein ist und gegen die große Menge Knallgas, die sich aus dem W. entwickelt, verschwindet. Vf. beschickt zwei gewöhnliche GEISSLERSche Röhren mit Al-Elektroden mit wasserfreiem $RaBr_2$ (je 50 mg). In das eine Rohr wird das pulverige Salz eingeführt, im zweiten wird es an die Elektrode angeschmolzen. Letzteres Rohr leuchtet nur sehr schwach, während das andere die D_3 -Linie nach 2 Monaten deutlich sehen liefs und nach einem halben Jahre auch die anderen He-Linien zeigte. Das andere Rohr zeigt nur die D_3 -Linie und auch diese schwach. Beide Röhren können lange mit Induktionsstrom betrieben werden, ohne daß das He-Spektrum merklich nachläßt. Der Gasdruck beider Röhren scheint sich nicht verändert zu haben. Da die Aktivität des Gasraumes sehr klein gegen diejenige des Knallgases aus Ra-Lsgg.

ist, scheint das wasserfreie Salz die Emanation sehr stark festzuhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2299—2300. 8/7. [20/6.]) W. A. ROTH-Berlin.

T. Godlewski, *Aktinium und seine Umwandlungsprodukte*. (Philos. Mag. [6] 10. 35—45. Juli. [24/2.]. — C. 1905. II. 207.) SACKUR.

W. Marckwald, *Aktinium und Emanium*. Nach HAHN und SACKUR (S. 20) sind Aktinium und Emanium, da ihre Emanation dieselbe Zerfallskonstante haben, wahrscheinlich identisch. Vf. führt die aus Ra-Mutterlaugen abgeschiedenen Ederden in die Chloride über und fällt mit Thiosulfat das Th; dieses gab die bekannte, kurzlebige Emanation (Aktinium). Weder das weiter abgeschiedene Ce, noch das Di u. La emanieren erheblich. Beim Reinigen des Th (mittels Oxalsäure u. Ammoniumoxalat) folgt die emanierende Substanz dem Th; doch nimmt die Aktivität des Th im selben Tempo ab, wie die des Di-La-Oxydgemenges zu (vgl. Th und ThX). Dem La folgt also ein radioaktiver Stoff, dessen Zerfallspod. ein zweiter, in seinen chemischen Rkk. dem Th nahestehender Stoff ist, und der unter starker Emanation zerfällt. Das stark emanierende La-Di-Oxydgemisch wurde mit etwas Th versetzt und mit Thiosulfat behandelt: fast alle Aktivität befand sich beim Th. Das von GIESEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 775; C. 1905. I. 858) angezeigte Emanium X, das bei der Fällung des La-Emaniumoxyds durch NH_4OH in Lsg. bleiben soll, kann Vf. nicht finden. — Aktinium und Emanium sind also nicht identisch, sondern hängen genetisch zusammen. Das dem La folgende Emanium, das nicht emaniert, erzeugt das dem Th folgende stark emanierende Aktinium. Die Nomenklatur ist also irreführend und wenig passend. Vf. regt an, das Namengebung erst nach gründlicher Unters. der Eigenschaften der neu entdeckten Stoffe erfolgt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2264—66. 8/7. [9/6.] Phys.-chem. Inst. Univ. Berlin.) W. A. ROTH-Berlin.

Arthur A. Noyes und William H. Whitcomb, *Löslichkeit von Bleisulfat in Lösungen von Ammoniumacetat*. PbSO_4 ist bekanntlich in Lsgg. von NH_4 -Acetat relativ ll. Die Ursache hierfür kann dreierlei Art sein: 1. es können komplexe Kationen entstehen oder 2. komplexe Anionen oder 3. es kann sich Pb -Acetat bilden, welches selbst wenig dissociiert ist. Zur Entscheidung wurden zunächst Leitfähigkeitsmessungen von Pb -Acetatlgg. bei 25° ausgeführt; diese ergeben, daß Pb -Acetat nur wenig dissociiert ist, nämlich in einer 0,1-n. Lsg. zu $37,6\%$, wenn man annimmt, daß eine Molekel in 3 Ionen gespalten ist. Quantitative Überführungsvers. von Lsgg. von PbSO_4 in NH_4 -Acetat zeigten weder eine Wanderung des Pb zur Kathode, noch zur Anode. Dies beweist, daß das Pb -Salz in diesen Lsgg. in undissociierter Form vorhanden ist. Schliesslich wurden Löslichkeitsbestat. von PbSO_4 in Lsgg. von sehr reinem NH_4 -Acetat ausgeführt, Zur Analyse wurde das Pb mit verd. H_2SO_4 und 50% ig. A. gefällt. Bei 25° wurde erhalten:

| $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ | PbSO_4 | $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ | PbSO_4 |
|---|-----------------|---|-----------------|
| 0,0 Millimol. | 0,134 Millimol. | 207,1 Millimol. | 4,55 Millimol. |
| 103,5 „ | 2,10 „ | 414,1 „ | 10,10 „ |

Die Löslichkeit steigt etwas stärker als proportional mit dem Gehalt an $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Erklärt man die Löslichkeitserhöhung durch die B. ungespaltener $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Molekeln u. berechnet sie mit Hilfe der durch Leitfähigkeitsmessungen bekannten Dissociationsgrade von $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, so erhält man eine ungefähre Übereinstimmung mit dem Experiment. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 747—59. Juni. [April.] Phys.-chem. Lab. Inst. of Techn. Massachusetts.) SACKUR.

Masumi Chikashigô, *Oxymerkuriperchlorate und die Einwirkung von Alkohol*

auf Merkuriperchlorate. (J. Chem. Soc. London 87. 822—26. Juni. Kyoto. Univ. — C. 1905. II. 106.) POSNER.

A. Lottermoser, *Kolloidale Salze. I. Silbersalze*. Vf. hat seine früheren Beobachtungen (J. f. pr. Chem. 68. 341—43; C. 1903. II. 1107) weiter verfolgt und gefunden, daß sich sämtliche amorphe Ag-Salze unter Einhaltung gewisser Bedingungen auf diesem Wege gewinnen lassen, daß man aber auch umgekehrt eine ganze Anzahl der Hydrosole durch Vorwaltenlassen des Silberions darstellen kann, wenn eine bestimmte Konzentrationsgrenze inne gehalten wird. Die bei Überschreitung der letzteren eintretende Endfällung ist im erstere Falle durch einen Überschufs der solbildenden Kationen, im letzteren durch einen solchen der entsprechenden Anionen veranlaßt. Die Wertigkeit des hydrosolbildenden Anions ist hierbei von entscheidender Bedeutung. In Tabellen des Originals sind die vielen quantitativen Versuchsergebnisse mitgeteilt, indem zuerst die Erscheinungen, welche A. bei Überschufs des kolloidbildenden Anions und dann B. des kolloidbildenden Kations beschrieben sind. Behandelt wurden folgende Systeme: 1. $\text{Cl}' + \text{Ag}'$ (NH_4Cl oder NaCl oder $\text{HCl} + \text{AgNO}_3$). 2. $\text{Br}' + \text{Ag}'$ (KBr oder $\text{HBr} + \text{AgNO}_3$). 3. $\text{J}' + \text{Ag}'$ (KJ oder $\text{HJ} + \text{AgNO}_3$). 3a. $\text{KJ} + \text{Ag}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_3$ mit überschüssigem NH_3 . 4. $\text{KSCN} + \text{AgNO}_3$. 5. $\text{KCN} + \text{AgNO}_3$. 5a. $\text{HCN} + \text{AgNO}_3$. 6. $\text{OH}' + \text{Ag}'$ ($\text{KOH} + \text{AgNO}_3$). 6a. $\text{OH}' + \text{Ag}$ ($\text{KOH} + \text{AgNO}_3$). 7. $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{AgNO}_3$. 8. $\frac{1}{2}\text{CrO}_4'' + \text{Ag}'$. 9. $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S} + \text{AgNO}_3$. 10. $\frac{1}{3}\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{AgNO}_3 + \frac{1}{3}\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{AgNO}_3$. 10a. $\frac{1}{3}\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{AgNO}_3$ u. $\frac{1}{3}\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{AgNO}_3$. 11. $\frac{1}{3}\text{Na}_2\text{HASO}_4 + \text{AgNO}_3$. 12. $\frac{1}{3}\text{Fe}(\text{CN})_6''' + \text{Ag}'$. 13. $\frac{1}{4}\text{Fe}(\text{CN})_6'''' + \text{Ag}'$. 13a. $\frac{1}{4}\text{Fe}(\text{CN})_6'''' + \text{Ag}'$. Geht man die Ergebnisse durch, so fällt ins Auge, daß die Erscheinungen der Kolloidbildung und Fällung am deutlichsten bei den Halogenionen erkennbar und von diesen abhängig sind. So ist die Neigung zur Solbildung mit Überschufs von J' am stärksten ausgeprägt, und ebenso ist die Endfällung meist scharf. Beim Chlorsilber tritt eigentliche Hydrosolbildung bei etwas geringer Konzentration auf, vor der Endfällung ist eine feine Trübung bemerkbar. Die Trübung wandelt sich beim Stehen in eine regelmässige Fällung um. Die Eigenschaften des Bromsilberhydrosols liegen in der Mitte. Im Falle B. liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt, hier ist das Chlorsilberhydrosol am beständigsten, und hier sind die Endfällungen am schärfsten. Der Vf. benutzte seine Hydrosollösungen zur Bestätigung der Theorie BILLITZERS über die Kolloide und fand sie bestätigt. So verschob sich die Grenzfläche zwischen Elektrolyt u. W. im Falle A., wo die Gelbildung durch das Kation Ag' bewirkt wird, das Hydrosol also negative Ladung trägt, deutlich unter Einfluß des Stromes zur Anode. Im anderen Falle war die Wanderung zur Kathode zu konstatieren, an der letzteren Gelbildung zu beobachten. Vf. diskutiert nun noch die Erscheinungen, welche bei der Rk. Ag und Hydroxyionen auftreten, und erklärt das Ausbleiben der Fällung bei schnellem Überschreiten des Reaktionsendpunktes durch die Annahme, daß eine Umladung des Hydrosols stattfindet, ehe das Anion die Fällungswirkung ausüben konnte. Vf. bespricht ferner die auffällige Erscheinung, daß das nach A. dargestellte Hydrosol so wenig gegen H' empfindlich ist, läßt aber unerklärt, warum freie HCN sich mit AgNO_3 nicht zum Cyansilbersol umsetzt. Das Auftreten saurer oder alkalischer Rk. nach bewirkter Fällung wurde nicht beobachtet. Bei der Rk. $\text{Ag}' +$ zweiwertiges Anion tritt die Gelbildung mit Ausnahme sehr niedriger Konzentrationen stets zu zeitig auf, und bei 3- und 4-wertigen unterbleibt die Solbildung im Falle B. überhaupt. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 39—56. 1/7. Dresden. Org. Lab. d. Techn. Hochsch.) MEUSSER.

Gilbert N. Lewis, *Zersetzung von Silberoxyd durch Autokatalyse*. Vf. beschreibt eine hübsche Versuchsanordnung zum Studium des Vorganges: Thermostat mit

KNO_3 - NaNO_3 -Gemisch, Gasbürette, die jederzeit das Gesamtvolumen des O_2 und Geschwindigkeit der Gasentw. zu messen erlaubt. Bei ca. 340° ist die Geschwindigkeit der Zers. anfangs gering, steigt dann langsam, wird immer stärker, geht durch ein mehr oder minder steiles Maximum und nimmt mit der Erschöpfung des Silberoxyds langsam ab. Die Rk. verläuft wie eine langsame Explosion. Das entstehende Ag ist der Katalysator. Die maximale Geschwindigkeit der Zers. ist um so gröfser und die Gesamtzeit um so kleiner, je höher die Temperatur ist. Die für verschiedene Temperaturen gefundenen Kurven decken sich, auf den gleichen Mafstab gebracht, fast vollständig. Es ist überraschend, dafs die durch einen anderen festen Körper beeinflusste Zers. eines festen Körpers so regelmäfsig wie eine homogene Rk. verläuft. Die Kurve der Reaktionsgeschwindigkeit schliesft sich der für den einfachsten Fall der Autokatalyse gültigen eng an. Der Einfluss der Reinheit und der Darst. des Silberoxyds auf seine Zers. wird untersucht. Steigt die Temperatur um 10° , so erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit um mehr als 50%. Vf. glaubt, dafs man die Geschwindigkeit der Rk. $2\text{O} = \text{O}_2$ (nicht die von $\text{Ag}_2\text{O} = 2\text{Ag} + \text{O}$) misft. Es ist bekannt, dafs Ag manche Gasrkk. beschleunigt. Diese Annahme wird auf andere Rkk., bei denen O_2 , bezw. 2O entsteht, ausgedehnt (Zers. von H_2O_2 und KClO_3 , durch Pt, bezw. MnO_2 katalysiert). Ist die Annahme richtig, so müssen beide Katalysatoren auch die Zers. des Ag_2O_2 beschleunigen, was auch der Fall ist. Dadurch wird es wahrscheinlich, dafs auch bei der durch Pt katalysierten Verbrennung von Gasen durch Sauerstoff und in anderen Fällen die Geschwindigkeit der Rk. $2\text{O} = \text{O}_2$ das bestimmende ist. (Z. f. physik. Ch. 52. 310—26. 7/7. Chem. Lab. HARVARD-Coll. Cambridge. Mass.) W. A. ROTH-Berlin.

Alex. Naumann und Adolf Rücker, *Löslichkeitsbeeinflussung des Silbernitrits durch Silbernitrat*. Die Vff. versuchten ursprünglich, die von VAN'T HOFF entwickelte Beziehung über die Löslichkeitsbeeinflussung eines Salzes durch ein gleichnamiges Ion mit Hilfe neuer Verss. am NERNSTschen Beispiel Silberacetat-Natriumacetat zu bestätigen. Sie erhielten aber im wesentlichen die gleichen Resultate. Nun wählten sie als voraussichtlich geeigneter die Löslichkeitsbeeinflussung des AgNO_2 durch AgNO_3 . Ersteres Salz stellten sie selbst her durch Fällung von AgNO_3 durch KNO_3 und Umkristallisieren, Einleiten von N_2O_3 . Die Löslichkeitsbestimmungen geschahen bei $18^\circ \pm 0.2$. Die Löslichkeit des reinen Salzes betrug im Mittel 3,1833 g oder 0,02067 Mole. Nun wurde festes AgNO_3 in gleicher Molzahl, in der sich AgNO_2 in W. löst, ferner einfache Bruchteile und Vielfache derselben zu überschüssigem AgNO_3 gefügt und mit genau 100 ccm W. versetzt. Die beobachteten und berechneten Werte ergaben, dafs die Löslichkeitsbeeinflussung doch nicht allein von einer einfachen Beziehung abhängt, wie von VAN'T HOFF vermutet wurde. Die Abweichungen sind vielleicht durch Annahme einer Verb. vom Lösungsmittel mit Gelöstem zu erklären. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2292 bis 2295. 8/7. [19/6.] Gießen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

J. Koppel, R. Goldmann und A. Kaufmann, *Verbindungen des vierwertigen Vanadins*. 1. *Vanadintetrachlorid* stellten die Vff. aus Rohvanadin (vgl. nachstehendes Referat) durch Überleiten von trockenem Cl_2 her. Hierbei mufs man zu starkes Erwärmen vermeiden, weil sonst violettes Trichlorid gebildet wird, das durch Cl nicht mehr in Tetrachlorid überführbar ist. Letzteres ist eine dunkelbraune Fl. mit Kp. 154° , die erst bei sehr niedriger Temperatur fest wird. Mit A. und Ä. reagiert es unter B. einer grünen, resp. tiefroten Lsg.

2. *Doppelverbindungen des Vanadylechlorids*. Es gelang den Vff., mit Hilfe alkoh. Vanadylechloridlösungen zwei Verbindungsarten: a) Grüne Doppelchloride, $\text{VOCl}_2 \cdot 4\text{R} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, u. b) blaue Doppelchloride, $\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{R} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$,

darzustellen. Jene bilden sich vorzugsweise in sehr wenig dissociierten Lösungsmitteln. *Vanadylchloridtetrapyridiniumchlorid*, $\text{VOCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, grüne, hygroskopische Nadeln, die leicht blau werden. *Vanaldipyridiniumchlorid* aus einer alkoh. salzsauren Lsg. von V_2O_5 und Pyridiniumchlorid, $\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$, blaue, büschelförmig angeordnete Nadeln, ll. in W. und A. — *Vanadylchloridtrichinoliniumchlorid*, $\text{VOCl}_2 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl} + 2,5\text{H}_2\text{O}$, grüne Nadeln, in W. und A. ll. — *Vanadylchloriddichinoliniumchlorid*, $\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl} + 4,5\text{H}_2\text{O}$, graublaue, wenig hygroskopische Nadelchen.

3. Doppelverbindungen des Vanadylcarbonats. Wenn man Ammoniumcarbonatlsg. tropfenweise mit einer Vanadylsulfatlsg. versetzt, so entsteht ein grauer, in überschüssigem NH_4 -Carbonat violett l. Nd. Bei höherer Konzentration erhält man violette, kleine Kristalle von $7\text{VO}_3 \cdot 5\text{CO}_2 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} + 16\text{H}_2\text{O}$, das Ammoniumsalz einer komplexen Vanadylkohlen säure, das in W. swl. ist. Entsprechende Lsgg. konnten mit Na- oder K-Bicarbonatlsgg. erhalten werden. Diese Lsgg. sind leicht oxydabel unter Auftreten einer tiefen Schwarzfärbung. (Z. f. anorg. Ch. 45. 345—51. 8/7. [12/5.] Berlin N. Wissensch. chem. Lab.) MEUSSER.

J. Koppel u. A. Kaufmann, Darstellung von Vanadinmetall und -verbindungen.

1. *Vanadinmetall*. Zwar hat schon GOLDSCHMIDT mit seinem aluminothermischen Verf. versucht, das Vd aus V_2O_5 zu gewinnen, indessen nach HITTORF nur V_2O erhalten. Die Vff. nahmen diese Verss. von neuem auf, sie erhielten immer trotz mannigfacher Variationen ein O-haltiges Prod., das aber für die Darst. des Tetrachlorids geeignet war. — *Vanadinoxytrichlorid* entsteht beim Überleiten von Cl_2 über das Rohvanadin immer als Nebenprod. Da es dem Chromylechlorid ganz analog ist, wurde versucht, es in entsprechender Weise darzustellen, nämlich aus NH_4 -Metavanadat, NaCl und H_2SO_4 , jedoch ohne Erfolg. Es bildet sich, wenn man eine Lsg. von HCl in Eg. mit V_2O_5 schüttelt, im Eg., konnte daraus aber nicht abgetrennt werden. Mit Pyridiniumchlorid entsteht ein Nd. dunkelbrauner Nadeln von nicht ermittelbarer Zus. Aus einer alkoh. Lsg. des VOCl_3 erhält man mit Pyridiniumchlorid braune, grünschillernde Nadelchen von *Vanadinoxytrichlorid*, *Pyridiniumchlorid*, $\text{VOCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, als äusserst zersetzliche, hygroskopische Substanz. Bisweilen entstanden braune, A.-freie Nadeln desselben Salzes. — *Vanadinsulfotrichlorid*. Lässt man auf das Vanadintrisulfid zuerst in Kälte, dann unter mäfsigem Erwärmen ganz trockenes Cl_2 einwirken, so destilliert eine dunkelrotbraune, in der Kältemischung zu braunen, grünschillernden Kristallen erstarrende Fl. Die Kristalle schmelzen leicht und zers. sich unter Abgabe von S_2Cl_2 . Sie entsprechen der Zus. $2\text{V}_2\text{S}_3\text{Cl}_7 = (\text{VSCl}_3)_4\text{S}_2\text{Cl}_2$. Löst man *Vanadinsulfochlorid-Schwefelchlorür* in trockenem A., so scheiden sich nach einigen Tagen aus der braunen Lsg. grofse, braune Tafeln mit grünem Oberflächenschimmer aus, die an der Luft zerfliefsen. Sie entsprechen der Zus. $\text{V}_2\text{S}_3\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. (Z. f. anorg. Ch. 45. 352—58. 8/7. [12/5.] Berlin N. Wissensch. chem. Lab.) MEUSSER.

C. Paal u. Konrad Amberger, Aktivierung des Wasserstoffs durch kolloidales Palladium. Zu der gleichnamigen Veröffentlichung (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1406—8; C. 1905. I. 1493) tragen die Vff. nach, dafs in die alkoh.-wss. Nitrobenzollsgg. bei den in der Tabelle des Originals aufgeführten Verss. während 3 Stunden H_2 eingeleitet wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2414. 8/7. [19/6.] Erlangen.) MEUSSER.

A. Gutbier u. A. Krell, Halogenverbindungen des Palladiums. Die Vff. haben nachgewiesen, dafs das Ammoniumpalladochlorid die von WILM aufgestellte Formel $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ besitzt, u. haben mehrere neue Salze dargestellt. — *Ammoniumpalladochlorid*, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, gelbgrüne, in W. mit dunkelroter Farbe l. Nadeln. — *Cäsium-*

palladochlorid, Cs_2PdCl_4 , hellbraune Nadelchen. — Cäsiumpalladichlorid, Cs_2PdCl_4 . — *Rubidiumpalladochlorid*, Rb_2PdCl_4 , hellbraune Nadeln. — *Rubidiumpalladichlorid*, Rb_2PdCl_4 , mkr. Nd. — *Ammoniumpalladobromid*, $(\text{NH}_4)_2\text{PdBr}_4$, rotbraune Nadelchen. — *Ammoniumpalladibromid*, $(\text{NH}_4)_2\text{PdBr}_4$, wird von h. W. und konz. H_2SO_4 unter Br-Entw. zers. und durch NH_3 reduziert. — *Cäsiumpalladobromid*, Cs_2PdBr_4 , rotbraune Nadeln. — *Cäsiumpalladibromid*, Cs_2PdBr_4 , schwarzgefärbter Nd. — *Rubidiumpalladibromid*, Rb_2PdBr_4 , braunrote Nadelchen. — *Rubidiumpalludibromid*, Rb_2PdBr_6 , schwarze Oktaeder. — *Kaliumpalladibromid*, K_2PdBr_4 , schwarze, im W. mit rotbrauner Farbe swl. Oktaeder. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2385—89. 8/7. [25/6.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Julius Thomsen, *Die numerischen Resultate einer systematischen Untersuchung über die Verbrennungswärme und Bildungswärme flüchtiger organischer Verbindungen*. Vf. stellt die numerischen Resultate der ganzen Unters. über die Wärmephänomene von 120 organischen Körpern nach systematischen Gruppen zusammen: 1. Die Verbrennungswärme bei konstantem Druck (Prodd. gasf. CO_2 , H_2 , SO_2 , Cl , dampfförmiges Br und J und fl. W.). 2. Die Bildungswärme bei konstantem Volumen (aus amorphem C, rhombischem S, gasf. H_2 , N_2 u. Cl_2 , dampfförmigem Br u. J) (C, O_2 = 96,96 Kal.). 3. Die auf C-Atome bezogene Bildungswärme, die pro C-Atom um 38,38 Kal. größer ist als 2). Vf. nennt 2) die *empirische*, 3) die *absolute Bildungswärme*. (Z. f. physik. Ch. **52**. 343—48. 7/7. [Jan.] Kopenhagen.) W. A. ROTH-Berlin.

Alexander Findlay und Frederick Charles Short, *Verhalten von Lösungen des Propylalkohols gegen semipermeable Membrane*. (J. Chem. Soc. London **87**. 819 bis 822. Juni. Birmingham. Chem. Depart. Univ. — C. 1905. II. 113.) POSNER.

William Henry Perkin jun. und John Lionel Simonsen, *Der Ersatz von Hydroxyl durch Brom*. Die bisher üblichen Methoden, ein Hydroxyl durch Brom zu ersetzen, nämlich Erhitzen mit HBr oder Behandeln mit PBr_5 , geben namentlich bei mehrwertigen Alkoholen sehr unbefriedigende Resultate. Die Vf. finden, daß die Rk. sehr viel besser verläuft, wenn man den A. erst in das Acetat verwandelt und dieses mit einer bei 0° gesättigten Lsg. von HBr in Eg. auf 150° erhitzt. Gewöhnlich werden alle Hydroxylgruppen durch Brom ersetzt. So entsteht fast quantitativ *Äthylbromid* und *s-Tribrompropan* aus Glykol, bezw. Glycerin. Aus dem *Tetraacetat* des *Erythrits* entstehen anscheinend *Cis-* u. *Trans-s-tetrabrombutan* und *Erythrittribromhydrin*. Aus dem *Tetraacetat* des *Penterythrits*, $\text{C}(\text{CH}_2\cdot\text{OCOCH}_3)_4$, entsteht *s-Tetrabromtetramethylmethan*, $\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_4$, als Hauptprod. jedoch *Tribromtrimethylcarbinolacetat*, $(\text{CH}_2\text{Br})_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OCOCH}_3$. Aus *Mannithexaacetat* entstand nur *Pentabromhexylacetat*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_5(\text{OCO}\cdot\text{CH}_3)$. Die sechste Acetylgruppe läßt sich nicht durch Brom ersetzen. Bei aromatischen Hydroxyverb. ist die Methode nicht anwendbar.

s-Tribrompropan. Aus 5 g Triacetin und einer gesättigten Lsg. von HBr in 28 g Eg. Durch 10-stdg. Erhitzen auf 150 — 160° , bequemer jedoch aus 100 g Allylbromid in 100 g Chlf. mit 44 ccm Brom in ebensoviel Chlf. Öl, $K_{p_{735}}$. 217—219°. — *s-Trans-tetrabrombutan*, Kristalle aus Eg., F. 118—119°, $K_{p_{30}}$. 130—135°. — *s-Tetrabromtetramethylmethan*. Blätterige Kristalle aus Eg. F. 158° , wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Tribromtrimethylcarbinolacetat*. Prismen aus PAe., F. 44 bis 45° , ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Pentabromhexylacetat*. Kristalle aus PAe., F. 138—139°. — *Dibrompyrogallol*, $\text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OH})_3$, entsteht aus 14 g Pyrogallol

in 250 ccm Bzl. und 100 g PBr_3 . Farblose Kristalle aus W., F. 150° , ll. in h. W. u. A., wl. in Bzl. — *Triacetylädbrompyrogallol*, $\text{C}_6\text{HBr}_3(\text{OCOCH}_3)_3$. Aus vorstehender Verb. mit Essigsäureanhydrid, Platten aus Eg., F. 143° . — *Tribromphloroglucin*, $\text{C}_6\text{Br}_3(\text{OH})_3$. Aus wasserfreiem Phloroglucin (14 g) in Bzl. mit PCl_5 (100 g). Bräunliche Nadeln (+ H_2O) aus W., F. $149\text{--}150^\circ$ wasserfrei. (Proceedings Chem. Soc. 21. 188. 9/6.; J. Chem. Soc. London 87. 855—64. Juni. Manchester. Victoria-Univ. SCHUNCK-Lab.) POSNER.

Ad. Grün, *Beitrag zur Synthese der Fette*. Vorläufige Mitteilung. Vf. stellt *Glyceride der höheren Fettsäuren* dar, indem er auf die Schwefelsäureester des Glycerins, bezw. der Glycerinchlorhydrine Lsgg. der Fettsäuren in konz. H_2SO_4 einwirken läßt. Da die Esterifizierung des Glycerins durch H_2SO_4 stets bei der quantitativen B. von Glycerindischwefelsäure, $\text{C}_3\text{H}_5\cdot(\text{OH})(\text{OSO}_3\text{H})_2$, stehen bleibt, so gelangt man durch Einw. der organischen SS. in glatter Rk. zu Diglyceriden. Hierbei werden anscheinend nur die beiden primären OH-Gruppen des Glycerins verestert, während im α -Chlorhydrin die primäre und die sekundäre Gruppe gleich leicht in Rk. treten, so daß man einerseits α,α -, andererseits α,β -Diglyceride erhält, von denen aus man leicht zu strukturisomeren Paaren von gemischten symmetrischen und unsymmetrischen Triglyceriden, $\text{CH}_2(\text{OCOR})\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{COR}_1)\cdot\text{CH}_2(\text{OCOR})$ und $\text{CH}_2(\text{OCOR})\cdot\text{CH}(\text{OCOR})\cdot\text{CH}_2(\text{OCOR}_1)$, gelangen kann; letztere lassen sich voraussichtlich in optisch-aktive Komponenten zerlegen.

Experimenteller Teil. *Dipalmitin*, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{31})_2$, wurde dargestellt, indem man 1 Teil Glycerin in 4 Teilen 98,3% ig. H_2SO_4 löste, nach 15 Minuten die berechnete Menge Palmitinsäure, gel. in der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge H_2SO_4 , hinzufügte u. die klare, gelatinöse Lsg. 3 Stunden im Luftbade auf 70° erwärmte. Nach Entfernung der überschüssigen H_2SO_4 u. Palmitinsäure kristallisierte das Dipalmitin aus Chlf., bezw. A. in Form kleiner, wachsglänzender Nadeln, F. 70° , ll. in Ä., Chlf. und h. A. — *Distearin*, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$, analog dargestellt. Ausbeute 76%; weiße Nadelchen aus Chlf., sintert bei 58° , schm. klar bei 76° , zeigt also doppelten F. — *Diarachin*, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{19}\text{H}_{39})_2$. Weiße Kriställchen, F. 75° , ll. in Chlf. — β -*Acetodipalmitin*, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{31})(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{31})$, aus Dipalmitin mit sd. Essigsäureanhydrid. Sphärische Kristalle (aus A.), ll. in Chlf., Ä. und sd. A. F. 49° (unscharf). Erstart bei 29° . F. der umgeschmolzenen Substanz konstant 33° . — *Dipalmito- α -chlorhydrin*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{31})_2$, entsteht durch 3stündige Einw. von Palmitinsäure auf α -Chlorhydrinschwefelsäureester, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}(\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H})_2$, bei $60\text{--}70^\circ$; Ausbeute 55%. Kleine, weiche Kristalle (aus A.), F. $48\text{--}50^\circ$. Das Cl kann durch alkoh. KOH quantitativ abgespalten werden. — α -*Acetodipalmitin*, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{31})_2$, dargestellt durch 3stündiges Erhitzen von in Eg. gel. Dipalmito- α -chlorhydrin mit Ag-Acetat auf 140° . Die Kristalle (aus A.) sinterten bei 52° ; F. 67° ; F. der vorher geschmolzenen Substanz scharf bei 67° . Ein Gemisch von α - und β -Acetylkörper schmolz halb bei $49\text{--}50^\circ$ und wurde bei 63° klar. Da das Triglycerid aus Dipalmito- α -chlorhydrin jedenfalls α -Acetodipalmitin ist, so muß in dem Isomeren das β -Acetodipalmitin vorliegen und in dem zugehörigen Dipalmitin das s-(α,α)-Diglycerid.

Es werden also nach obiger Methode aus Glycerin wahrscheinlich immer symmetrisch konstituierte Diglyceride erhalten, sofern keine Umlagerungen eintreten, was nach KREIS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1125; C. 1903. I. 1312) kaum zu erwarten ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2284—87. 8/7. [10/6.] Zürich. Univ.-Lab.)

HAHN.

David Leonard Chapman u. Alfred Holt jun., *Synthese des Formaldehyds*

(J. Chem. Soc. London 87. 916—21. Juni. Manchester. Victoria-Univ. — C. 1905. II. 114.) POSNER.

William Arthur Bone und Henry Llewellyn Smith, *Zersetzung des Form-
aldehyds und Acetaldehyds durch Hitze.* (J. Chem. Soc. London 87. 910—16. Juni.
Manchester. University. — C. 1905. II. 114.) POSNER.

André Kling, *Über die wässerigen Acetollösungen.* (Bull. Soc. Chim. Paris
[3] 33. 755—60. 5/7. — C. 1905. I. 1531; II. 29.) DÜSTERBEHN.

Percy Faraday Frankland und Norman Leslie Gebhard, *Die von der
d-Glycerinsäure abgeleiteten Ester und Amide der Dimethoxypropionsäure.* Die Vff.
haben schon mehrfach untersucht, in welcher Weise die optische Aktivität der
d-Glycerinsäure durch die verschiedenen Substitutionen beeinflusst wird. In der
gleichen Absicht wird jetzt der Ersatz der beiden Hydroxylwasserstoffe durch Methyl
verfolgt. Es zeigt sich, daß hierdurch eine starke Erhöhung der Aktivität bewirkt
wird, viel stärker, wie z. B. durch Acetylierung:

| $[M]_D^{15}$ | Glycerinsäure | Diacetyl- glycerinsäure | Dimethoxy- propionsäure |
|---------------------------|---------------|----------------------------|----------------------------|
| Methylester | —5,76 | —24,56 | —103,8 |
| Äthylester | —12,30 | —35,56 | —114,4 |
| Propylester | —19,15 | —45,17 | —122,5 |
| iso-Propylester | —17,49 | —41,69 | — |
| n-Butylester | —21,37 | — | —124,2 |
| iso-Butylester | —23,05 | —50,38 | — |
| sek.-Amylester | —24,85 | —50,54 | — |
| n-Heptylester | —23,05 | —47,89 | —127,9 |
| n-Oktylester | —22,28 | —47,92 | —125,6 |

d-Dimethoxypropionsäuremethylester, $C_8H_{12}O_4$. Aus 1 Mol. d-Glycerinsäuremethylester, 6 Mol. CH_3J und 3 Mol. Ag_2O in Ä. unter Kühlung und schließlicher Erwärmung. $K_{P_{15}}$. 77—78°. $[\alpha]_D^{20} = -69,70^\circ$; etwas l. in k. W. — *Äthylester*, $C_7H_{14}O_4$. $K_{P_{17}}$. 92°. $[\alpha]_D^{20} = -69,95^\circ$. — *Propylester*, $C_8H_{16}O_4$. $K_{P_{15}}$. 93—95°. $[\alpha]_D^{20} = -69,01^\circ$. — *Butylester*, $C_9H_{18}O_4$. $K_{P_{15}}$. 114—115°. $[\alpha]_D^{20} = -64,88^\circ$. — *Heptylester*, $C_{12}H_{24}O_4$. $K_{P_{15}}$. 144—146°. $[\alpha]_D^{20} = -54,84^\circ$. — *Oktylester*, $C_{13}H_{26}O_4$. $K_{P_{15}}$. 157—158°. $[\alpha]_D^{20} = -50,46^\circ$. — *Dimethoxypropionamid*, $C_8H_{11}O_3N$. Aus dem Äthylester u. NH_3 in methylalkoh. Lsg. bei 0°. Nadeln aus Methylalkohol, F. 77 bis 77,5°. $[\alpha]_D^{20} = -54,55^\circ$ (p = 3,1283 in Methylalkohol), —71,60° (p = 1,6956 in Pyridin). — *Dimethoxypropionmethylamid*, $C_8H_{13}O_3N$. Aus dem Butylester und Methylamin in alkoh. Lsg. Faserige M. aus Lg. Zerfließlich. $[\alpha]_D^{20} = -58,72^\circ$ (p = 1,8918 in Methylalkohol). Zum Schlufs untersuchen die Vff. noch ausführlich den Einfluß der Temperatur auf die Drehung der angegebenen Ester. In allen Fällen vermindert sich die Drehung bei steigender Temperatur, u. zwar vermindert sich für alle Ester der Wert für $[M]_D$ um 0,16% pro Grad Temperatursteigerung. (Proceedings Chem. Soc. 21. 189. 9/6; J. Chem. Soc. London 87. 864—78. Juni. Birmingham. Univ.) POSNER.

H. Cantoni und F. Zachoder, *Über die Löslichkeit einiger Metalltartrate in Wasser.* Über die Löslichkeit von Ba-, Sr- und Ca-Tartrat ist zum Teil bereits berichtet worden (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 1121; C. 1905. I. 26). Bestimmt wurde ferner die Löslichkeit des Zn-, Cu- u. Pb-Tartrats in der l. c. angegebenen Weise. $C_4H_4O_4Zn \cdot 2H_2O$, durch Umsetzen des neutralen Kaliumtartrats mit $ZnCl_2$,

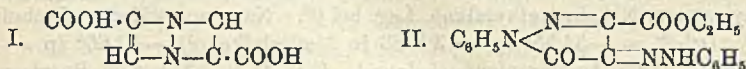
in der Hitze; hellgelblich weißes Kristallpulver. $C_4H_4O_6Cu \cdot 3H_2O$, durch Umsetzen des neutralen Kaliumtartrats mit $CuSO_4$, oder durch Sättigen von Weinsäure mit Kupfercarbonat, oder durch Fällen einer Kupferacetatlg. mit Weinsäure; grünliches Kristallpulver. $C_4H_4O_6Pb$, durch Fällen einer konz. Bleiacetatlg. mit Weinsäure. 100 ccm Lsg. enthalten g Salz:

| | 65° | 70° | 75° | 80° | 85° |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $C_4H_4O_6Sr \cdot 3H_2O$ | 0,5320 | 0,5800 | 0,6263 | 0,6880 | 0,7547 |
| $C_4H_4O_6Ca \cdot 4H_2O$ | 0,1320 | 0,1430 | 0,1620 | 0,1798 | 0,2190 |
| $C_4H_4O_6Ba$ | 0,0466 | 0,0480 | 0,0514 | 0,0527 | 0,0541 |

| Temp. | Cu-Salz | Zn-Salz | Pb-Salz | Temp. | Cu-Salz | Zn-Salz | Pb-Salz |
|-------|---------|---------|----------|-------|---------|---------|----------|
| 15° | 0,0197 | 0,0190 | — | 55° | 0,2124 | 0,1157 | 0,002 95 |
| 20° | 0,0420 | 0,0220 | — | 60° | 0,1970 | 0,1040 | 0,003 05 |
| 25° | 0,0690 | 0,0360 | — | 65° | 0,1767 | 0,1002 | 0,003 15 |
| 30° | 0,0890 | 0,0410 | — | 70° | 0,1640 | 0,0880 | 0,003 20 |
| 35° | 0,1205 | 0,0550 | 0,001 05 | 75° | 0,1566 | 0,0778 | 0,003 30 |
| 40° | 0,1420 | 0,0600 | 0,001 50 | 80° | 0,1440 | 0,0590 | 0,003 80 |
| 45° | 0,1708 | 0,0727 | 0,002 25 | 85° | 0,1370 | 0,0410 | 0,005 40 |
| 50° | 0,1920 | 0,0870 | 0,002 60 | | | | |

Von den drei von den Vf. nachgeprüften Methoden zur Best. der Weinsäure — als saures Kaliumtartrat, als Bariumtartrat und als Zinktartrat — lieferte die letztere, von H. LEY ausgearbeitete (Pharm. Zeitung 49. 149; C. 1904. I. 837) die besten Resultate. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 747—54. 5/7. Genf. Univ.-Lab. von Prof. DUPARC.) DÜSTERBEHN.

Henry John Horstman Fenton, *Weitere Untersuchungen über Dihydroxymaleinsäure*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 119.) Erwärmt man Dihydroxymaleinsäure mit konz. NH_3 , so entsteht *Pyrazin-2,5-dicarbonsäure*, $C_4H_2N_2(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ (I.). Farblose Kristalle aus verd. A. Zers. sich zwischen 250 u. 300°, ohne zu schm. Mit Hydrazinhydrat liefert die Dihydroxymaleinsäure nur ein Salz $C_4H_4O_6 \cdot 2N_2H_4$. Nadeln oder Prismen, ebenso mit Phenylbenzylhydrazin, $C_6H_5CH_2N_2H_2(C_6H_5)$, F. 128—130°. Beim Kochen mit W. entsteht daraus das *Phenylbenzylsazon des Glyoxals*. Kocht man den Äthylester lange Zeit mit einer alkoh. Lsg. von Phenylhydrazinacetat, so entsteht die schon bekannte *Phenylhydrazonketophenylpyrazoloncarbonsäure* (II.). Beim Kochen mit überschüssi-



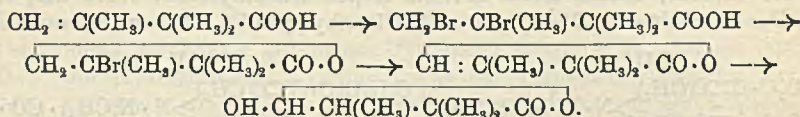
gem freiem Phenylhydrazin entsteht dieselbe Verb., die von PENY aus den Estern der Dioxobersteinsäure erhalten wurde (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 67). Scharlachrot, F. 256—259°, swl. in h. A.

Dihydroxymaleinsäure wird am besten erhalten, wenn man eine konz. wss. Lsg. von Weinsäure bei Ggw. von etwas Ferrosalz mit H_2O_2 unter Kühlung versetzt u. die S. durch Zusatz von konz. H_2SO_4 ausscheidet. Saures Na-Salz, $NaHC_4H_2O_6 \cdot 2H_2O$, scheidet sich aus der Lsg. der S. bei Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat aus. Löst sich aus W. umkristallisieren, bei längerem Erhitzen zers. es sich aber in CO_2 und *Glykolaldehyd*. Mit Brom und Eg. löst sich das Salz quantitativ zu demjenigen der *Dioxyweinsäure* oxydieren. Ebenso verläuft die Oxydation der freien S. mit Quecksilberoxyd durch Schütteln in der Kälte. Bei 50—60° entsteht *Mesoxalsäure*. Durch Oxydation mit Ferrisalzen oder Quecksilberchlorid bei 40—70° entsteht *Mesoxalsialdehyd*, $CHO \cdot CO \cdot COOH$. Letzterer kondensiert sich in wss.

Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur mit Harnstoff zu *Glykoluril*. Der Semialdehyd ist in saurer Lsg. ziemlich beständig. Bei Ggw. von Alkali geht er in *Tartronsäure* über. (J. Chem. Soc. London 87. 804—18. Juni.) POSNER.

Lespieau, *Synthese des Laktone der Erythrinsäure*. Das vom Vf. kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1050; C. 1904. I. 1481) beschriebene Lakton $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ entsteht auch durch Kochen eines Gemisches von β, γ -Dichlorbuttersäure, W. und K_2CO_3 . Durch Einw. von Bariumpermanganat geht dieses Lakton in das *Erythrinsäurelakton*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 = \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, Nadeln aus Bzl., klinorhombische Prismen aus Aceton, F. 91°, ll. in W., weniger in A., unl. in Ä., über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 42—43. [3/7.*]) DÜSTERB.

E. E. Blaise und A. Courtot, *Über die γ -Aldehydsäuren*. Im Verlaufe ihrer Arbeiten über die β, γ -ungesättigten α, α -dialkylierten SS. ist es den Vff. gelungen, die korrespondierenden γ -Aldehydsäuren in reinem, kristallisiertem Zustande darzustellen. Der Gang ist folgender. Die Dimethylisopropenylelessigsäure vom F. 35° z. B. fixiert Brom unter B. von α, α, β -Trimethyl- β, γ -dibrombuttersäure, F. 125°. Diese verliert in der Hitze 1 Mol. HBr u. geht in ein Bromlakton über. Letzteres spaltet beim Kochen mit Chinolin ein weiteres Mol. HBr ab unter Übergang in das korrespondierende ungesättigte Lakton, welches unter dem Einfluss von Alkalien W. aufnimmt und in die Aldehydsäure übergeht:



Dargestellt wurden auf diese Weise die α, α, β -Trimethyl- γ - und α, α -Dimethyl- β -phenyl- γ -aldehydsäure, F. 63°, bzw. 131°. In freiem Zustande besitzen die γ -Aldehydsäuren keinen Säurecharakter, d. h. sie lösen sich nicht in Dicarbonaten, andererseits verhalten sie sich, als ob sie eine Alkoholgruppe enthielten. So bildet die trimethylierte S. ein Phenylurethan vom F. 134° u. mit Essigsäureanhydrid ein Acetat. Ferner färben die freien γ -Aldehydsäuren SCHIFFSches Reagens nicht und bilden beim Erhitzen mit einem Alkohol in Ggw. einer geringen Menge H_2SO_4 kein Acetal, können daher nur durch eine Oxylaktonformel (s. o.) zum Ausdruck gebracht werden.

Der Laktonring der γ -Aldehydsäuren öffnet sich sehr leicht. Azine, Semicarbazone, Oxime u. Phenylhydrazone lassen sich leicht darstellen. Ebenso reduzieren die Aldehydsäuren — Ringöffnung unter dem Einfluss des Alkalis — FEHLINGSche Lsg. und ammoniakalische Silberlösung. Oxydation mittels CrO_3 führt zu den korrespondierenden Bernsteinsäuren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 41—42. [3/7.*]) DÜSTERBEHN.

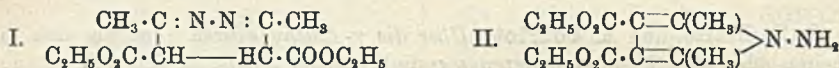
Ch. Schmitt, *Neue Derivate der Mesoxalsäureester*. (Forts. von S. 120.) Die Mesoxalsäureester kondensieren sich stets mit 2 Mol. eines aromatischen Amins im Sinne der Gleichung:



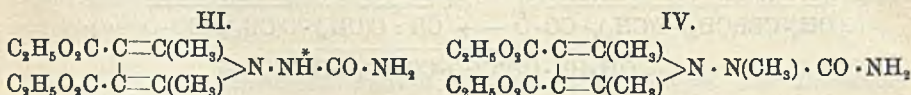
Man löst zu diesem Zweck 2 Mol. des Amins in der nötigen Menge verd. Essigsäure, setzt 1 Mol. Mesoxalsäureester hinzu und läßt das Ganze 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. — *Bisanilid des Mesoxalsäuremethylesters*, $(\text{COOCH}_3)_2\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, weißt, sich an der Luft rasch gelbbraun färbende Nadeln aus Chlf.

oder Aceton, F. 113,5°, l. in Ä., Chlf., Bzl., Aceton, A., wl. in Lg. und Toluol; die Lsg. in konz. H₂SO₄ wird durch K₂Cr₂O₇ schön blau gefärbt. — *Bisanilid des Mesoxalsäureäthylesters*, (COOC₂H₅)₂C(NHC₆H₅)₂, F. 103°, l. wie der Methylester. — *o-Toluidid des Mesoxalsäuremethylesters*, (COOCH₃)₂C(NHC₆H₄CH₃)₂, F. 172°, beginnt sich jedoch bei 120° bereits zu zers., swl. in Ä. Diese Verb. werden durch HCl unter Zerfall in Ester und Amin gel., von Alkalien dagegen selbst in der Hitze nicht angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 48—49. [3/7.*]) DÜSTERBEHN.

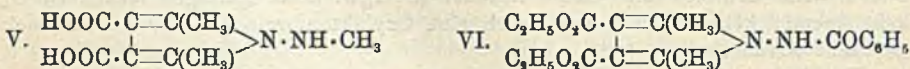
Carl Bülow, *Zur Kenntnis des Kondensationsprodukts aus Semicarbazid und Diacetbernsteinsäureester*. Aus Hydrazin und Diacetbernsteinsäureester bilden sich, je nach den Versuchsbedingungen, der Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester I.) oder der *N*-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester (II.) (BÜLOW, Ber.



Dtsch. chem. Ges. 35. 4311; C. 1903. I. 335). — Die Einw. von Semicarbazid auf Diacetbernsteinsäureester verläuft in essigsaurer Lsg. fast quantitativ im Sinne der letzterwähnten Rk. und führt zum *N*-Ureido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester (III.). Die Löslichkeit dieses Esters in verd. NaOH ist nicht auf eine Enolisierung des Harnstoffrestes zu NH : C(OH)·NH· oder NH₂·C(OH) : N·, sondern auf die saure Natur des in Formel III. mit * bezeichneten H-Atoms zurückzuführen, denn sie erlischt, sobald dieses H-Atom mittels Dimethylsulfat durch CH₃ ersetzt wird. Der so erhaltene *N*-Methylureido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester (IV.)



wird von wss. NaOH zur entsprechenden S. verseift, von schmelzendem Ätzalkali bei 170° aber in *N*-Methylamino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure (V.) umgewandelt. — Bei der Benzoylierung nach SCHOTEN-BAUMANN entsteht aus dem Ester III. unter Abspaltung von NH₃, HCl und CO₂ der *N*-Benzoylamino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester (VI.), neben kleinen Mengen der zugehörigen Dibenzoylverb.



Experimenteller Teil (mitbearbeitet von G. Riess und C. Sautermeister). Der *N*-Ureido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureäthylester (III.) wurde durch 2-stdg. Kochen von 20 g Diacetbernsteinsäureester und 7 g wasserfreiem Na-Acetat in 120 ccm Eg. mit 10 g Semicarbazidchlorhydrat in konz., wss. Lsg. erhalten; Ausbeute 16 g. Nadelchen aus A.; F. 202—203°; ll. in h. Aceton, A., Eg.; schwerer in h. W.; swl. in Ä., Bzl., Chlf.; unl. in Lg.; wird aus der Lsg. in k. verd. NaOH durch SS., auch CO₂, unverändert wieder gefällt; bildet mit konz. Mineralsäuren Salze, die von W. leicht gespalten werden. — Mehrstgd. Kochen mit 15%ig., wss. KOH verseift den Ester zur *N*-Ureido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure, C₈H₁₁O₆N₃. Mkr. Nadelchen aus viel A.; F. 241°; wl. in sd. W. u. h., verd. Essigsäure; kaum l. in Bzl., Chlf., Lg.; wird aus den Alkalilsgg. durch CO₂ nicht gefällt. — Beim Verschmelzen des Esters mit KOH entwickelt sich NH₃, während aus der angesäuerten Schmelze CO, u. etwas Blausäure entweichen. Die entstandene *N*-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure, C₈H₁₀O₄N₃, scheidet sich aus A. in warzenförmigen Drusen oder sternförmig gruppierten Nadeln ab; F. 210° unter Zers.; l.

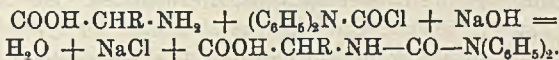
in A., Eg., h. W.; unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg. — Bei der Behandlung seiner gekühlten Lsg. in n. KOH mit Dimethylsulfat geht der Ester III. in *N-Methylureido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester* (IV.) über; Blättchen aus h. W.; F. 151°; zll. in sd. W., A., Bzl., Chlf., Eg.; wl. in Ä., Lg.; unl. in k., verd. Alkalien. — Die Verseifung mit sd. 10%ig. KOH führte zur *N-Methylureido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure*, C₁₀H₁₈O₅N₂; einseitig zugespitzte, zu Büscheln gruppierte Nadelchen aus viel W. oder A.; F. 263° unter Gasentw.; ll. in Eg., konz. H₂SO₄; unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg. — Durch Verschmelzen mit KOH bei höchstens 170° wird dagegen die *N-Methylamino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure* (V.) gewonnen. Kristalle aus viel Chlf. + Lg.; F. 182—183°; ll. in A., Eg., sd. W.; unl. in Ä., Bzl., Lg. — Das Benzoylierungsprod. aus dem Ester III. war in sehr verd. KOH zum Teil l.; das Unl. bestand aus dem schon bekannten *N-Dibenzoylamino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester* vom F. 132°. — Aus dem alkal. Filtrat fällte CO₂ die bei 123—124° schm. *Monobenzoylverb.* VI. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2366—75. 8/7. [27/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

An. Medwedew, Berichtigung zur Mitteilung: Über ein Derivat der Glucuronsäure und des p-Nitrophenylhydrazins. Die vor kurzem vom Vf. beschriebene Verb. von Glucuronsäure mit p-Bromphenylhydrazin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1646; C. 1905. I. 1533) existiert nicht. Sie ist das bekannte p-Nitrophenylhydrazon des Acetaldehyds, der eine zufällige Verunreinigung der angewandten Glucuronsäure bildete. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2283. 8/7. [10/6.] Odessa.)

NEUBERG.

C. Neuberg und A. Manasse, Die Isolierung der Aminosäuren. Die Zahl der zur Abscheidung der Zucker geeigneten Hydrazone steigt im allgemeinen mit dem Mol.-Gew. des Hydrazinrestes. Analog liegen die Verhältnisse bei den zur Abscheidung der Aminosäuren dienenden Verf. Die Anwendung der letzteren auf Harn oder andere dem Tierkörper entstammende Fll. wird durch den nicht quantitativen Verlauf der Rk., sowie durch die notwendige, zum Teil langwierige Vorbehandlung erschwert. Frei von diesen Nachteilen ist eine Methode, die auf Verwandlung der Aminosäuren in substituierte Harnstoffe beruht. Letztere kann auf zwei Wegen bewerkstelligt werden, 1. mittels *Diphenylharnstoffchlorid*, 2. mittels *α-Naphtyl-i-cyanat*. Ersteres reagiert in alkal. Lsg. bei Ggw. von Aceton mit den Aminosäuren wie folgt:



Die Rk. tritt langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen ein. — Bequemer ist das Verf. mittels *α-Naphtylisocyanat*. Die Naphtylcyanatadditionsprodd. scheiden sich selbst bei Verdünnung (1—2%) quantitativ u. in fester Form ab. Im Gegensatz zum β-Naphtalinsulfochlorid, das in Ä. gel. werden muß, bedarf das α-Naphtyl-i-cyanat keines Lösungsmittels; es ist beständiger gegen W. als Phenylcyanat, ungiftiger und fast geruchlos, namentlich aber dadurch bequem, daß es auf einmal und ohne mechanische Schüttelung der zu untersuchenden Fl. zugefügt werden kann. Es genügt, die alkal. Lsg. 2—3 Min. mit der Hand zu schütteln und nach 1/3—3/4 Stde. vom unl. Dinaphtylharnstoff, dem Zersetzungsprodukt überschüssigen α-Naphtyl-i-cyanats, abzufiltrieren und mit Säuren zu versetzen; darauf scheiden sich die Naphtylhydantoinensäuren unl. aus. Das Verf. ist bei α- u. β-Aminosäuren, Aminoaldehyden, Oxy- und Diaminosäuren, sowie Peptiden mit gleichem Erfolge anwendbar. Harn u. physiologische Fll. können — natürlich nach Enteiweißung — bei Ggw. von Alkali direkt oder nach Konzentration mit α-Naphtylcyanat behandelt werden. Hippursäure braucht nicht entfernt zu werden, n. Harn ergibt eine kleine Menge einer höher molekularen Substanz.

Aus 1 Mol. Aminosäure, 1 Mol. NaOH (bei den zweibasischen Säuren natürlich 2 Mol.) und $\frac{1}{4}$ Mol. Naphtylcyanat entstehen bei einer Konzentration von ca. 1 bis 2% folgende α -Naphtylhydantoinensäuren in quantitativer Ausbeute:

α -Naphtylcyanatglykokoll, $C_{13}H_{12}N_2O_3 = COOH-CH_2 \cdot NH-CO-NHC_{10}H_7$, farblose Nadelchen. F. 190,5—191,5°. L. in w. A. u. Alkalien; die Lsg. in NH_3 gibt mit $BaCl_2$ oder $Ba(OH)_2$ quantitativ das Ba-Salz. — α -Naphtylcyanat-r-alanin, $C_{14}H_{14}N_2O_3 = COOH \cdot CH(CH_3) \cdot NH-CO-NHC_{10}H_7$, Nadelchen vom F. 198°; das Ba-Salz ist ll. — α -Naphtylcyanat-n- α -aminobuttersäure, $C_{15}H_{16}N_2O_3 = COOH \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH-CO-NH \cdot C_{10}H_7$. F. 194—195°; aus verd. Alkohol lange, spiefsige Kristalle. — α -Naphtylcyanatleucin, $C_{17}H_{20}N_2O_3 = COOH-CH(C_4H_9) \cdot NH-CO-NHC_{10}H_7$, dargestellt aus durch Pankreasverdünnung gewonnenem „Leucin“, das wohl Isoleucin einschloß. Lange, spiefsige Kristalle vom F. 163,5°; ein besonders schönes Leucinderivat. — α -Naphtylcyanat-l-tyrosin, $C_{20}H_{18}N_2O_4 = COOH-CH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot NH-CO-NH \cdot C_{10}H_7$. Sternförmig gruppierte Nadeln, F. 205 bis 206°. Das Tyrosin war durch tryptische Fibrinverdauung gewonnen. — α -Naphtylcyanatglycylglycin, $C_{15}H_{15}N_3O_4$. Verfilzte Nadelchen vom F. 217°; bildet ein l. Bariumsalz (Unterschied von Glykokoll). — α -Naphtylcyanatglutaminsäure, $C_{17}H_{18}N_2O_5 = COOH-(CH_2)_2-CH(COOH)-NH-CO-NHC_{10}H_7$, Nadelchen, F. 236—237°. — α -Naphtylcyanatcystin, $(C_{14}H_{13}N_2SO_3)_2 = [COOH-CH \cdot NH(CO \cdot NHC_{10}H_7)-CH_2 \cdot S-]_2$; muß mit KOH statt NaOH bereitet werden, da das Na-Salz wl. ist. — Diphenylharnstoff des Glykokolls, $C_{15}H_{14}N_2O_2 = COOH \cdot CH_2 \cdot NH-CO-N(C_6H_5)_2$, aus äquimolekularen Mengen Glykokoll, Diphenylharnstoffchlorid u. 2 Mol. NaOH u. so viel Aceton, das eine klare Lsg. resultiert. Nach 20-stündigem Stehen oder 2-stündigem Sieden unter Rückfluß wird das Aceton abgedampft, filtriert u. durch Säure die Diphenylhydantoinensäure abgeschieden. Ausbeute fast quantitativ; aus verd. A. glitzernde, hexagonale Blättchen vom F. 144,5°.

Die α -Naphtylsäuren fallen aus unreinen Lsgg. manchmal sehr voluminös aus; sie werden dann abgesaugt und aus h. A. oder durch Umfällen aus alk. Lsg. durch Säuren gereinigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2359—66. 8/6. [27/5.] Berlin. Chem. Lab. d. Patholog. Inst. d. Univ.)

NEUBERG.

S. P. L. Sörensen, *Studien über die Synthese von Aminosäuren. VI. Spaltung der racemischen Ornithursäure in ihre optischen Komponenten.* Vor einiger Zeit (vgl. C. 1903. II. 33) hat Vf. gewisse Unterschiede zwischen der synthetischen α, δ -Dibenzoyldiaminoveraliansäure und der auf natürlichem Wege erhaltenen Ornithursäure mitgeteilt. Die Natur dieser Unterschiede liefs vermuten, das es sich um optische Isomerie handle, derart, das die erstgenannte S. eine rac. Form, die zweite eine entsprechende optisch aktive Modifikation darstellen sollte. Die vorliegende Abhandlung befaßt sich mit dem Beweis für diese Vermutung, und zwar ist es dem Vf. gelungen, die synthetische α, δ -Dibenzoyldiaminoveraliansäure (racemische Ornithursäure) in die beiden optischen Modifikationen zu zerlegen und nachzuweisen, das die rechtsdrehende α, δ -Dibenzoyldiaminoveraliansäure mit der natürlichen Ornithursäure identisch ist. — Wenn man rac. Ornithursäure mit der äquivalenten Menge eines beliebigen Alkaloids und einer entsprechenden Menge h. W. behandelt, die Lsgg. konz. und abkühlt, erhält man optisch aktive Alkaloidsalze, jedoch nur im öligen Zustande. Es gelang dem Vf. nur bei Anwendung von Brucin, optisch aktive Ausscheidungen in kristallinischer Form zu erhalten, jedoch liefs sich so auch nur das Brucinsalz der *d*-Ornithursäure erhalten. Die linksdrehende Modifikation konnte in kristallin. Zustand auf diesem Wege nicht gefaßt werden. Dagegen konnte aus den Mutterlaugen des *r*-Brucinsalzes mühelos in kristallinischem Zustand das *l*-ornithursäure Cinchonin gewonnen werden. — Aus diesen Alkaloidsalzen konnten

die Alkaloidreste durch NaOH eliminiert und die freien, aktiven SS. durch HCl abgeschieden werden.

Brucinsalz der d-Ornithursäure, $C_{19}H_{20}O_4N_2$, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot H_2O$, wurde dargestellt durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von r-Ornithursäure und Brucin in wss. Lsg. auf dem Wasserbade. Das aus der Lsg. nach dem Abkühlen ausfallende kristallisierte Salz wird von der Mutterlauge getrennt und noch einige Male fraktioniert umkristallisiert; aus der Mutterlauge wird nach dem Einengen ein neuer Kristallansatz gewonnen, der weiter fraktioniert wird, und dessen Mutterlauge weitere Kristallisation liefert; durch dieses System der fraktionierten Kristallisation werden acht Kristallfraktionen erhalten, von denen die sechs ersten nach dem Behandeln mit NaOH reine, von rac. S. vollkommen oder fast freie d-Ornithursäure liefern, während die beiden übrigen Fraktionen Gemische aus der rac. und linksdrehenden Modifikation liefern. (Über die Einzelheiten der Verarbeitung vgl. das Original.) 80 g r-Ornithursäure geben auf diese Weise ca. 25 g d-Säure und 39 g des letztgenannten Gemisches. Das Brucinsalz der d-Ornithursäure bildet farblose, sechseckige Prismen, teilweise mit Aufsätzen abgestumpfter Pyramiden; zwl. in w. W. und Ä., ll. in A.; enthält 1 Mol. Kristallwasser; F. (im entwässerten Zustande) 135—136° (korr.).

Cinchoninsalz der l-Ornithursäure, $C_{19}H_{20}O_4N_2$, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot H_2O$, wird aus den oben erwähnten Gemischen aus r- und l-Ornithursäure erhalten, durch Zusatz von Cinchonin und entsprechende ähnliche Behandlung der Kristallisationen und Mutterlaugen, wie in der beim Brucinsalz besprochenen Weise; farblose Kristalle aus W. mit 1 Mol. H_2O ; F. (im entwässerten Zustand) 154—155° (korr.); wl. in W., ll. in A.

Die aus den Salzen abgeschiedenen *aktiven Ornithursäuren* verhalten sich, abgesehen vom Drehungsvermögen, vollkommen identisch. FF. 183—189°, bzw. 189° (korr.); unl. in k. W., swl. in w. W.; kristallisieren aus absol. A. in länglichen Platten. Das spezifische Drehungsvermögen ihrer Salze hängt bis zu einem gewissen Grad von der Konzentration ab; $[\alpha]_D^{20}$ des Na-Salzes der d-Säure +8,5 (bei 20% Säuregehalt), +9,29 (bei 10% Säuregehalt). $[\alpha]_D^{20}$ des Na-Salzes der l-Säure -9,22 (bei 10% Gehalt). K-Salz der d-Säure: $[\alpha]_D^{20}$ +8,87 (bei 10% Säuregehalt). — Der von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 456; C. 1901. I. 679) für das Drehungsvermögen des K-Salzes der natürlichen Ornithursäure gefundene Wert von +7,85 ist wesentlich niedriger als der vom Vf. angegebene, woraus er schließt, daß die FISCHERSche Verb. möglicherweise durch rac. S. verunreinigt war. — Zwischen den optisch aktiven SS. und der rac. S. bestehen einige wenig bedeutende Unterschiede, die an dieser Stelle nicht einzeln angeführt zu werden brauchen. — Kalksalze der aktiven Ornithursäuren, $CaC_{23}H_{26}O_4N_2$, kristallisieren in mikroskopischen Nadeln und im Gegensatz zu dem Salze der r-Säure ohne Kristallwasser.

d- und l-Monobenzoylornithin entstehen nach der vom Vf. früher für r-Ornithursäure angegebenen Methode (vgl. C. 1903. II. 33) aus r-, bzw. l-Ornithursäure durch partielle Verseifung mit 20% ig. HCl; mikroskopische Nadeln ohne scharfen F. (gegen 240° korr.). Das i-Monobenzoylornithin kristallisiert nach E. FISCHER (vgl. oben) in Blättchen, beim Auflösen gleicher Mengen der beiden aktiven Formen in w. W. erhält man demgemäß die in Blättchen kristallisierende rac. Modifikation.

Phenylisocyanatverbb. des d- und l-Ornithins erhält man aus den Mutterlaugen der Monobenzoylornithine durch Behandlung mit konz. HCl in der vom Vf. früher angegebenen Weise (vgl. C. 1903. II. 33); FF. 189—190° (korr.). Sie sind nur schwierig in kristallisiertem Zustand zu erhalten, während ihre rac. Form gut kristallisiert; ähnliches Verhalten bei den aktiven Verbb. hat bereits HERZOG (Ztschr. f. physiol. Ch. 34. 525; C. 1902. I. 781) für die Phenylisocyanatverbb. des natürlichen Ornithins und Lysins konstatiert, während deren r-Formen gut kristallisieren.

Vf. ist demnach geneigt, hier eine gemeinsame Eigenschaft der Diaminocarbonsäuren anzunehmen.

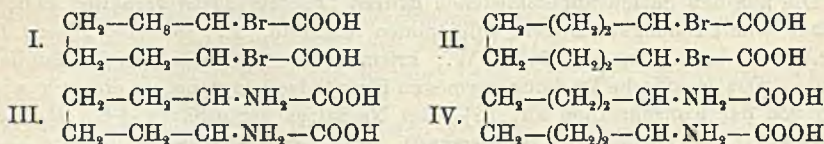
Hydantoine des d- und l-Ornithins wurden aus den entsprechenden Phenylisocyanatverb. nach früher angegebenen Verf. dargestellt; Nadeln aus absol. A.; FF. 191° (korr.). (Compt. rend. des trav. du Lab. de Carlsberg. Kopenhagen 6. 209—28. [5/6.]. Sep. v. Vf.)
HÖNIGSBERGER.

E. Winterstein, *Über ein Verfahren zur Isolierung des Lysins*. Lysin kann durch $HgCl_2 +$ Alkali sehr vollständig ausgefällt werden. Z. B. liefert eine Lsg. von 0,5 g Lysinchlorid in 100 ccm W. bis zur Ausfällung mit $HgCl_2 + Ba(OH)_2$, versetzt nach dem Auswaschen und Zerlegung durch H_2S , sowie Entfernung von Ba als $BaSO_4$ mit HCl nach dem Eindampfen 0,495 g Lysinchlorid zurück.

Da durch $HgCl_2 + Ba(OH)_2$ auch andere Eiweißspaltprodd. gefällt werden, muß das Lysin zunächst als Phosphorwolframat abgeschieden werden. Ornithin, Cadaverin und Putrescin werden übrigens gleichfalls durch Sublimat u. Alkali gefällt, können also auf diesem Wege nicht vom Lysin getrennt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 77—78. 5/7. [28/4.] Zürich. Agrikultur-chem. Lab. des Polytechn.)

NEUBERG.

Carl Neuberg, *Synthese von Oxy- und Diaminosäuren. II. Mitteilung. Über Diaminokorksäure und Diaminosebaccinsäure*. (Erste Mitteilung s. Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 147; C. 1905. I. 1089.) Im Gegensatz zu den $\alpha\text{-}\alpha_1$ -Dihalogenverb. der niederen Glieder in der Malonsäurereihe sind die höheren zum glatten Ersatz des Halogens gegen Amid befähigt; so liefern $\alpha\text{-}\alpha_1$ -Dibromkorksäure (I.) u. $\alpha\text{-}\alpha_1$ -Dibromsebaccinsäure (II.) leicht die entsprechenden *Diaminodicarbonsäuren* (III. u. IV.):



bei Behandlung mit NH_3 und Ammoniumcarbonat unter Druck bei 125°. Die Diaminodicarbonsäuren vereinigen den Charakter von Mono- und Diaminosäuren. Sie sind selbst in h. W. swl., ll. in Mineralsäuren u. Alkalien; aus NH_3 kristallisieren sie im freien Zustande. Die Schwermetallsalze sind ganz unl.; sie geben weder Pikrate, noch Chloroplatinate, sind fällbar durch Phosphorwolframsäure, aber in deren Überschufs l. Durch salpetrige S. gehen sie in die entsprechenden $\alpha\text{-}\alpha_1$ -Dioxyssäuren über. Die Diaminosebaccinsäure löst sich mit A. + HCl leicht verestern, die Diaminokorksäure bildet mit A. + HCl nur das Dichlorhydrat, es tritt keine Esterifizierung ein. Bei der trockenen Dest. spalten beide Verb. 2 Mol. CO_2 ab u. geben Hexamethyldiamin, resp. Oktomethyldiamin, beim schnellen Überhitzen treten fichtenspanrötende Dämpfe auf. Bemerkenswert ist, daß beide Diaminosäuren nicht im geringsten süß schmecken, sondern fade, obgleich sie sicher α -Aminosäuren sind u. 2mal die dulcigene Gruppe $-CH \cdot NH_2-COOH$ enthalten.

Mitbearbeitet von Ernst Neimann. *$\alpha\text{-}\alpha_1$ -Diaminokorksäure*. Zur Darst. werden 30—50 g Dibromkorksäure mit der 20-fachen Menge NH_3 von 25% und dem gleichen Gewicht festem Ammoniumcarbonat 6 Stunden auf 120° erhitzt. 1 Teil des Reaktionsprod. scheidet sich sofort fest ab, der andere wird durch Eindampfen gewonnen. Die Reinigung geschieht durch Kristallisation aus der 50-fachen Menge h. NH_3 . Da die Säure Neigung hat, SiO_2 und $Al(OH)_3$ aus Porzellan- oder Glasgefäßen aufzunehmen, muß das Analysenmaterial aus Platinschalen umgelöst werden. Ausbeute 30%. Glitzernde Nadelchen, die sich über 300° langsam unter Nebelbildung zers.

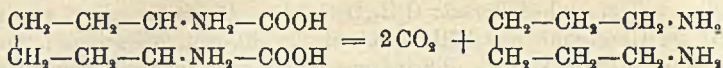
Die Lsg. der Diaminokorksäure in 2 Mol. n. NaOH gibt mit CuSO_4 einen Nd. des ganz unl. Kupfersalzes $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu}$, blaßblaue Kristallmasse; mit AgNO_3 entsteht das weiße, unl. *Silbersalz* $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}_2$. Die Salze mit 3-wertiger Basis sind meist im Überschufs des Fällungsmittels l., die mit 2-wertiger l. bis auf die von Blei, Mangan und Nickel. Pikrinsäure, H_2PtCl_6 , HAuCl_4 , Kaliumwismutjodid, Kaliumquecksilberjodid u. Tannin fällen nicht. — Mit 2 Mol. *Phenylecyanat* bildet die Verb. den Harnstoff $3[-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}-\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}]$ in quantitativer Ausbeute; F. 250° . — Bei dem Vers., Diaminokorksäure mit absol. A. + HCl -Gas zu esterifizieren, fand keine Lsg. statt, sondern es scheid sich das *Dichlorhydrat der Diaminokorksäure*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$, als weiße Kristallmasse ab; *nl.* in A. und Ä., *ll.* in W.

α - α_1 -Diaminosebacinsäure. Als Ausgangsmaterial diente α - α_1 -Dibromsebacinsäure, die nach Vorschrift von AUWERS u. BERNHARDI, aber in einem wesentlich einfacheren Apparat (siehe Orig.), dargestellt wurde. Die Umwandlung in die Diaminosebacinsäure geschah genau wie bei der α - α_1 -Dibromkorksäure. Ausbeute 72%. Fettig glänzende Schuppen, die sich u. Mk. als Konglomerate feiner Nadelchen erweisen. Zersetzt sich oberhalb 300° , wobei Oktomethylendiamin entsteht. Schmeckt fade, l. in Säuren u. Alkalien. — Die Lsg. in n. NaOH gibt mit CuSO_4 eine Fällung, die aus den himmelblauen Nadeln des *Cu-Salzes* besteht, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu}$. *Silbersalz*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}_2$. — *Bi-phenylecyanatverb.* $[-\text{CH}_2\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}(\text{NH}-\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_5)-\text{COOH}]_2$; weißes Kristallpulver, F. 210° , l. in A. von 50%. — Zur *Umwandlung in α - α_1 -Dioxysebacinsäure*, $[-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}\cdot\text{OH}-\text{COOH}]_2$, wird die Diaminosebacinsäure in verdünnter H_2SO_4 gel. und unter Turbinieren mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ behandelt, solange Gase entweichen. Dann wird mit HCl angesäuert, aufgeköcht u. mit NH_3 übersättigt; es fällt *dioxysebacinsäures Ba*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Ba}$, als sandige, körnige M. aus. — Bei Sättigung von Diaminosebacinsäure, suspendiert in der 10-fachen Menge A., mit HCl erfolgt Lsg., und beim Verdunsten über konz. H_2SO_4 und CaO im Vakuum hinterbleibt *salzsaurer Diaminosebacinsäurediäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$, als farblose Kristallmasse, *ll.* in W. u. A., *unl.* in Ä. Bei längerem Kochen erfolgt Zers.; durch K_2CO_3 + KOH entsteht der freie *Diaminosebacinsäureäthylester*, Kp. 240° bei 10 mm; farbloses Liquidum von intensiv piperidinähnlichem Geruch, *ll.* in Ä., der 10% A. enthält. — *Pikrat*, $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{18}\text{N}_6$, aus dem freien Ester oder seinem Chlorhydrat mit Pikrinsäure; schwefelgelbe Nadeln, *swl.* in W., zers. sich bei 198° . (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 92—109. 5/7. [3/5.] Berlin. Chem. Lab. des Patholog. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

Carl Neuberg, *Zur Kenntnis der Diamine. II. Mitteilung. Eine neue Synthese der Diamine.* In Fortsetzung früherer Unterss. (Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 355; C. 1905. I. 274) teilt Vf. eine neue Darst. der Diamine mit. Sie beruht auf der *Abspaltung von CO_2 aus den Diaminodicarbonsäuren und Diaminomonocarbonsäuren* (s. voraufg. Mitteil.). Schon DRECHSEL hat die Verwandlung von HCl -Lysin in Pentamethylendiamin versucht, aber keine einheitliche Verb. erhalten, SCHULZE u. WINTERSTEIN gewannen bei der trockenen Dest. von HCl -Diaminovaleriansäure statt Tetramethylendiamin eine vermutlich als Pyrrolidin anzusprechende Substanz. Nimmt man die Rk. mit den freien Diaminosäuren vor, bzw. deren kohlen-saures Salz, so erhält man die Diamine.

Mitbearbeitet von Ernst Neimann. *Übergang von α , α_1 -Diaminokorksäure in 1,6-Diaminohehexan.* 1—3 g Diaminokorksäure werden trocken aus einem Kölbchen in ein anderes destilliert. Teils sublimiert, teils ölig geht das Hexamethylendiamin über, während kohlige Zersetzungsprodd. im Kolben zurückbleiben. Durch Auskochen mit A. wird das Diamin gel., eingeengt u. in h. W. gel.; durch Filtration werden ölige, pyrogeue Substanzen abgetrennt, und nach Entfärbung mit Knochen-

kohle resultiert eine stark alkal. reagierende Lsg. des freien, resp. Kohlensäuren Diamins. Die Rk. vollzieht sich nach der Gleichung:



Chloroplatinat des Hexamethylendiamins, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{PtCl}_6$, aus der Lsg. mit überschüssigem PtCl_4 . — *Chloraurat des Hexamethylendiamins*, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot 2\text{HAuCl}_4$, ebenso; gelbbraun glänzende Kristalle. — Quecksilberdoppelsalz, aus der mit HCl neutralisierenden Basenlsg. durch Sublimat in Ggw. von 50%ig. A. Weifser, mikrokristallinischer Nd. der Zus. $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot 2\text{HgCl}_2$. CURTIUS und KLEMM (J. f. pr. Chem. 62. 208; C. 1900. II. 1062) haben ein Salz, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot 4\text{HgCl}_2$, beschrieben, aber beim Pentamethylendiamin haben BRIGER, LADENBURG u. a. auch den Typus mit 2HgCl_2 beobachtet. Die freie Base gibt Ndd. mit Kaliumwismutjodid, Gerbsäure und Phosphorwolframsäure. Ausbeute an Diaminohexan 28%. — *Übergang von α,α_1 -Diaminosebaccinsäure in 1,8-Oktomethylendiamin*. Die Rk. vollzieht sich ganz analog. *Chloroplatinat*, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{PtCl}_6$, gelbes Kristallpulver. — *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\cdot 2\text{HgCl}_2$. Ausbeute an Oktomethylendiamin 22,5%. — *Bildung von Pentamethylendiamin aus Lysin*. 8,22 g Lysin, dargestellt aus dem Pikrat der aktiven Base, gibt bei der trockenen Dest. in einer Ausbeute von 7,6% Pentamethylendiamin, das in einer mit verd. HCl beschickten Vorlage aufgefangen wird. Die Isolierung geschah nach LOEWY und NEUBERG als Bi-Phenylcyanatadditionsprod. — Ganz analog verliert freie α,β -Diaminopropionsäure bei trockener Dest. 1 Mol. CO_2 , und es entsteht Äthylendiamin, das in verd. HCl aufgefangen und durch Auskochen mit h. A. von dem gleichzeitig entstandenen NH_4Cl getrennt wird. — Die Isolierung geschah als Chloroplatinat, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{PtCl}_6$. — Demnach können Diamine aus Diaminodicarbonsäure, wie Diaminomonocarbonsäure durch Abspaltung von 2, resp. 1 Mol. CO_2 , entstehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 110—20. 5/7. [3/5.] Berlin. Chem. Lab. des Patholog. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

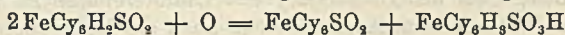
James Colquhoun Irvine u. Adam Cameron, *Ein Beitrag zum Studium der alkylierten Glucoside*. Es ist früher gezeigt worden (J. Chem. Soc. London 85. 1049. 1071; C. 1904 II. 891. 892), daß bei weiterer Alkylierung alkylierter Zucker, z. B. der Tetramethylglucose, zwei isomere *Pentamethylglucosen* entstehen. Eine derselben war identisch mit der fl. Verb., die durch Methylierung von α -Methylglucosid entsteht, und ist daher α -Methylglucosidtetramethyläther. Das andere kristallinische, linksdrehende Prod. wurde als das entsprechende Derivat des β -Methylglucosids angesprochen. Zum Beweis dieser Ansicht versuchen die Vff. jetzt, dasselbe durch direkte Alkylierung von β -Methylglucosid darzustellen, was auch gelang. Die beiden Stereoisomeren gehen weder durch Erhitzen in Lsg., noch bei Ggw. von Natrium-methylat ineinander über, wohl aber bei Ggw. von HCl, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels, was gegen FISCHERS Theorie der intermediären Acetalbildung spricht. Wahrscheinlich spielt der Feuchtigkeitsgehalt eine Rolle. Bei der Methylierung von β -Methylgalaktosid entsteht dasselbe kristall. *Tetramethylmethylgalaktosid*, das früher durch Methylierung von *Tetramethylgalaktose* erhalten wurde. Daneben entstand ein Prod. von sonst gleichen Eigenschaften, aber viel niedrigerer Drehung, das wahrscheinlich teilweise racemisiert ist.

β -Methylglucosid wurde nach etwas modifizierter Methode dargestellt und mit Silberoxyd und Jodmethyl methyliert. Es resultierte *Tetramethyl- β -methylglucosid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Nadeln aus A., F. 40—41°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -17,34$ (c = 4,4130 in W.) —16,56 (c = 5,0110 in Bzl.). — *Tetramethyl- β -methylgalaktosid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Durch Alkylierung von β -Methylgalaktosid. Kristalle aus PAe., F. 38—40°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -20,98$ (c =

2,720 in A.) +31,22 (c = 2,082 in W.) (Proceedings Chem. Soc. 21. 191. 9/6.; J. Chem. Soc. London 87. 900—9. Juni. St. Andrews Univ. St. Salvator and St. Leonard Coll.) POSNER.

Eng. Roux, *Rückbildung und Verzuckerung der künstlichen Stärke.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 788—95. 5/7. — C. 1905. I. 1375; II. 35.) DÜSTERBEHN.

Paul Chrétien, *Verbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Substitution durch die Sulfogruppe im Molekül der komplexen Cyanide. Die Oxyferrocyanide.* Versetzt man 100 ccm einer kalt gesättigten Lsg. von Ferrocyanwasserstoff in konz. H_2SO_4 mit 5 ccm W., so scheiden sich rhombische Tafeln der Verb. $FeCy_6H_4 \cdot 7H_2SO_4$ ab. Erhöht man den Wasserzusatz bis zur bleibenden Trübung (12—15 ccm), so erhält man Nadeln der Verb. $FeCy_6H_4 \cdot 5H_2SO_4$. Beide Verb. sind an feuchter Luft sehr unbeständig. — Erhitzt man eine Lsg. von 30 g H_1FeCy_6 in 100 ccm konz. H_2SO_4 eine Stunde auf 100—110°, so scheidet die Fl. beim Erkalten unter Luftabschluss farblose Blättchen von der Zus. $2FeCy_6H_2SO_3H + 7H_2SO_4$ ab. Lässt man diese Verb. auf porösen Platten an feuchter Luft liegen, bis sich das Gewicht nicht mehr ändert, löst den Rückstand sodann in A. und engt die alkoh. Lsg. zur Sirupdicke ein, so erhält man farblose, mkr. Kristalle von der Formel $FeCy_6H_2SO_3H + H_2O$. Alkalien zersetzen diese Sulfosäure im Sinne der Gleichung: $FeCy_6H_2SO_3H + H_2O = FeCy_6H_4 + H_2SO_4$. — Ersetzt man die konz. H_2SO_4 durch ein Gemisch aus gleichen Teilen konz. und rauchender H_2SO_4 , so erhält man zunächst Nadeln von der Zus. $2FeCy_6H_2SO_3 + 3S_2O_7H_2$. Durch Liegenlassen an der Luft, Aufnehmen des Rückstandes in A. etc. wird das Sulfurylferrocyanid, $FeCy_6H_2SO_2$, unter O-Aufnahme gemäfs der Gleichung:



gespalten. Die an feuchter Luft beständige Verb. $FeCy_6SO_2$ scheidet sich als die weniger l. zuerst ab; sie bildet blasgelbe Kristalle und geht bei der Einw. von Alkalien in Oxyferrocyanide über: $FeCy_6SO_2 + 3H_2O = FeCy_6H_2OH + H_2SO_4$. $FeCy_6Na_3OH \cdot Na_2SO_4 \cdot 16H_2O$, weiße Nadeln aus verd. A. ($FeCy_6OH$) $_2$ $Ba_3 \cdot 4H_2O$, gelbe, doppelbrechende Kristalle. — Die Sulfosäure $FeCy_6H_2SO_3H$ liefert bei der Sättigung mit $BaCO_3$, Bariumsulfit, -oxyferrocyanid und -ferrocyanid, infolge einer spontanen Zers. des zunächst entstehenden Bariumsulfonats $FeCy_6Ba_2SO_3$ durch W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 37—39. [3/7.*]) DÜSTERBEHN.

J. Koppel, *Chromonatriumrhodanid.* Bringt man feuchtes Chromoacetat in eine konz. Lsg. von $NaCNS$ unter völligem Luftabschluss, so löst es sich zuerst mit tiefblauer Farbe und scheidet beim Abkühlen eine reichliche Menge dunkelblauer Kristallnadeln aus. Zur Darst. benutzte Vf. einen Rundkolben für die Rhodanidlsg., in den durch eine seitliche Öffnung CO_2 geleitet werden konnte, und der einen verschließbaren Vorstofs trug, in welchem sich das Chromoacetat befand. Dieses konnte aus dem Vorstofs durch eine gewöhnlich mit eingeschlifftem Glasstab verschlossene Öffnung in den Rundkolben eingebracht werden. Vgl. die Figur im Original. Die entstandenen Kristalle können aus dem Kolben durch einen den ersten ersetzenden Vorstofs mit Filterscheibe abgesaugt werden. Die Zus. der Kristalle entsprach der Formel $Na_3Cr(CNS)_6 + 10$ oder $11H_2O$, *Natriumchromrhodanid.*

Anhangsweise empfiehlt Vf., *Chromochlorid* durch Überleiten von trockenem HCl über erbsengroße Cr-Metallstückchen darzustellen. Das gewonnene Prod. ist wasserfrei und haltbar. (Z. f. anorg. Ch. 45. 359—61. 8/7. [12/5.] Berlin N. Wissenschaftlich-chem. Lab.) MEUSSER.

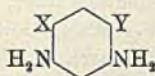
A. u. L. Lumière u. H. Barbier, *Acetylierung in wässriger Lösung. Essig-*

säureanhydrid ist, wie die Vf. gefunden haben, als Anhydrid in k. W. völlig l. und diese Lsg. ist genügend beständig, um in den meisten Fällen als Acetylierungsfl. dienen zu können. Schüttelt man z. B. eine Lsg. von 12,3 g Essigsäureanhydrid in 120 g k. W. mit 9,3 g Anilin, so entsteht augenblicklich ein Nd. von *Acetanilid*; Ausbeute 94%. Man kann die zu acetylierende Base auch zuvor in verd. Essigsäure lösen, z. B. 9,3 g Anilin in 6 g Eg. und 100 ccm W., und diese Lsg. mit 12,3 g Essigsäureanhydrid schütteln. Das gleiche Resultat wird erzielt, wenn man eine wss. Lsg. von Anilinchlorhydrat mit 1 Mol. Na-Acetat versetzt und mit $\frac{1}{2}$ Mol. Essigsäureanhydrid schüttelt. Wie das Anilin verhalten sich die meisten der aromatischen Amine. — *o-Acetylaminophenol*, F. 201°, ist leicht zu erhalten durch Schütteln einer Lsg. von 10,9 g *o*-Aminophenol in 100 ccm 4%ig. Natronlauge mit 12,3 g Essigsäureanhydrid und Zers. der Na-Verb. mit HCl. — *p-Acetylaminophenol*, F. 166°, durch Schütteln einer Lsg. von 10,9 g *p*-Aminophenol in 100 ccm W. und 7 g Eg. mit 12,3 g Essigsäureanhydrid. — *Diacetyldiaminophenol*, $(OH)_2C_6H_3$ $(NHCOCH_3)_2$, F. 222°, durch Schütteln einer Lsg. von 19,7 g Diaminophenolchlorhydrat und 30,3 g Natriumsulfit in 250 ccm W. mit 24,5 g Essigsäureanhydrid. — *Acetylanthranilsäure-1,2*, aus einer Lsg. von 13,7 g Anthranilsäure und 5,5 g Soda in 100 g W. und 12,3 g Essigsäureanhydrid und Zers. des Na-Salzes mit HCl, F. 185°. — *Acetylphenylglycin*, $C_6H_5N(COCH_3) \cdot CH_2COOH$, F. 194°, und *Acetyl-p-oxyphenylglycin*, $OH \cdot C_6H_4N(COCH_3) \cdot CH_2COOH$, weiße Prismen aus W., F. 203°, wl. in k. W., ll. in h. W. und A., swl. in Ä., Chlf. und Bzl., entstehen in glatter Rk., wenn man die 13,7 g Anthranilsäure durch 15 g Phenylglycin, bezw. 16,7 g *p*-Oxyphenylglycin ersetzt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 783—87. 5/7.) DÜSTERB.

Otto Dimroth, *Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf primäre aliphatische Amine*. Während aus Arylaminen u. auch aus Benzylamin bei der Einw. von Diazoniumsalzen nur unter besonderen Bedingungen (v. PECHMANN, FROBENIUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 203; BAMBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2596) Bis-diazoaminokörper entstehen, konnten aus Methyl-, Äthyl- und Allylamin (GOLDSCHMIDT, BADL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 933) bisher nur Kuppelungsprodd. von 1 Mol. Amin mit 2 Mol. Diazoverb. erhalten werden. — Der Vf. zeigt nun, daß sich auch aus aliphatischen Aminen und Diazoniumsalzen in erster Phase der Rk. stets *Diazoaminoverbb.* (*Triazene*) bilden, die man an ihrer Eigenschaft, mit SS. schon in der Kälte Stickstoff zu entwickeln, erkennen und z. B. unter folgenden Bedingungen isolieren kann: Die Diazolsg. aus 18,6 g Anilin wird mit einigen ccm Nitritlsg. versetzt (Diazolsgg., welche nur so viel Nitrit enthalten, daß sie KJ-Stärkepapier eben bläuen, scheiden bei der Neutralisation stets etwas Diazoaminobenzol ab) und dann mit Soda genau neutralisiert. Andererseits mischt man 22 g 33%ig. Methylaminlsg. mit 200 ccm ca. $\frac{2}{1}$ -n. Sodalsg., gibt viel gemahlenes Eis hinzu und überschichtet mit 300 ccm Ä. Unter starkem Turbinieren läßt man dann die Diazolsg. innerhalb 1 Stde. zutropfen, hebt den Ä. ab, extrahiert mehrmals mit Ä., trocknet mit Na_2SO_4 u. verdunstet den Ä. Die hinterbleibenden 25 g eines bräunlichgelben Öles nimmt man in 60 g Methylalkohol auf. Aus dieser Lsg. fallen nach dem Abkühlen auf 0° 35—37 g *Bisdiazobenzolmethylamid*, $(C_6H_5 \cdot N : N)_2N \cdot CH_3$, aus, während die Mutterlauge beim Eingießen in Eiswasser *Methylphenyltriazene*, $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot CH_3$ (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 909; 38. 670; C. 1903. I. 973; 1905. I. 730), als bald erstarrendes Öl liefert. Die Ausbeute an gut abgeprelster und aus Lg. umkristallisierter Diazoaminoverb. beträgt 12 g. — Das *Äthylphenyltriazene* ist auf analogem Wege viel schwerer als bei Anwendung von Diazobenzolimid zu erhalten, da es von gleichzeitig entstehender Bisdiazoaminoverb. nur durch Umwandlung in sein Ag- oder Cu-Salz und Zerlegen des Metallderivats mit Na_2S zu trennen ist. — Das von BAEYER und JÄGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 8. 148. 893)

beschriebene Diazobenzoläthylamid kann wegen seiner völlig abweichenden Eigenschaften kein Triazen gewesen sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2328—30. 8/7. [23/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Gilbert Thomas Morgan u. William Ord Wootton, *Einfluss der Substitution auf die Bildung von Diazoaminen und Aminoazoverbindungen. 3. Teil. Azoderivate symmetrisch substituierter primärer m-Diamine.* Vor einiger Zeit (J. Chem. Soc. London 81, 86; C. 1902. I. 184. 416) hat MORGAN gezeigt, daß aus disubstituierten



m-Diaminen von nebenstehendem Typus, wenn X und Y 2CH_3 oder 2Cl oder Cl u. CH_3 ist, o-Azoverbb. entstehen. Vorliegende Arbeit untersucht die entsprechenden brom-, jod- und nitrosubstituierten m-Diamine. Danach zeigt sich das gleiche Verhalten, wenn X u. Y 2Br oder 2J sind. Gut charakterisierte Azoverbb. entstanden nur, wenn in dem reagierenden Diazoniumsalz eine Nitrogruppe vorhanden war. Sind X und Y CH_3 und NO_2 , oder Cl und NO_2 , oder Br u. NO_2 , so entstehen ebenfalls in guter Ausbeute Azoverbb.

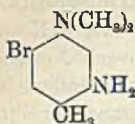
p-Nitrobenzol-2-azo-4,6-dibrom-m-phenylendiamin, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_5\text{Br}_2$, aus 4,6-Dibrom-m-phenylendiamin und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Rote, grünschillernde Kristalle aus Essigester, F. 213° . — *m-Nitrobenzol-2-azo-4,6-dibrom-m-phenylendiamin*. Rotes Pulver. — *o-Nitrobenzol-2-azo-4,6-dibrom-m-phenylendiamin*. Rotes Pulver, F. 152° unter Zers. — *Dijod-m-phenylendiamin*, $(2\text{NH}_2^{1,3}, 2\text{J}^{4,6})\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{J}_2$. Aus 18 g m-Phenylendiaminchlorhydrat in 40 ccm W. und 50 g Natriumacetat mit 51 g Jod in 210 ccm h. A. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 81° . Bei 83° Zers., l. in A. und Ä. Pikrat. Gelbe Nadeln aus A. — *o-Diphenyldicarbamidodijod-m-phenylendiamin*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2(\text{NHCONHC}_6\text{H}_5)_2$. Aus vorstehender Verb. mit Phenylcarbimid. Zers. sich bei 200° . Amorph, wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *p-Nitrobenzolzodijod-m-phenylendiamin*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Aus der Dijodbase u. diazotiertem p-Nitranilin in A. Rotbraunes Pulver, F. 209° . — *o-Nitrobenzolzodijod-m-phenylendiamin*. Zers. sich bei 215° .

p-Nitrobenzol-3-azo-5-nitro-2,4-toluylendiamin, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_6$. Aus 5-Nitro-2,4-toluylendiamin und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in A. Scharlachrotes Pulver, wl. in den meisten Lösungsmitteln. Zers. sich bei 283° . — *p-Brombenzol-3-azo-5-nitro-2,4-toluylendiamin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_5\text{Br}$. Analog mit p-Brombenzoldiazoniumchlorid in Eg. Hellrote, rundliche Platten aus Eg., F. 207 — 208° . — *p-Brombenzol-2-azo-4-nitro-m-phenylendiamin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_5\text{Br}$, entsteht analog. Gelbe, blauschillernde Prismen aus Eg., F. 220 — 224° , l. in A. und Bzl. — *Diacetyl-6-brom-4-nitro-m-phenylendiamin*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{NHCO} \cdot \text{CH}_3)_2$. Aus Diacetyl-4-nitro-m-phenylendiamin in Eg. mit 1 Mol. Brom. Farblose Kristalle aus Eg., F. 212° , wl. in den meisten Lösungsmitteln. Liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. HCl *6-Brom-4-nitro-m-phenylendiamin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 187 — 191° , wl. in W., ll. in A. Entsteht auch durch Nitrieren u. Verseifen aus Diacetyl-4-brom-m-phenylendiamin. — *2,6-Dibrom-4-nitro-m-phenylendiamin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}_2$. Aus 4-Nitro-m-phenylendiamin u. Brom in Eg. Gelbe Nadeln aus A., F. 190 — 191° . — *Diacetyl-6-chlor-4-nitro-m-phenylendiamin*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{NHCO} \cdot \text{CH}_3)_2$. Aus Diacetyl-4-nitro-m-phenylendiamin und Cl in Eg. Nadeln aus W., F. 222° . Gibt durch Verseifung mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH *6-Chlor-4-nitro-m-phenylendiamin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 189 — 191° , wl. in k. W. Entsteht auch durch Nitrieren und Verseifen aus Diacetyl-4-chlor-m-phenylendiamin. Liefert mit Brom einen orangegelben Nd. von 6-Chlor-2-brom-4-nitro-m-phenylendiamin. — *p-Brombenzol-2-azo-6-brom-4-nitro-m-phenylendiamin*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_5\text{Br}_2$. Aus der Bromnitrobase mit p-Brombenzoldiazoniumchlorid in Eg. Rotes, amorphes Pulver. Zers. sich bei ca. 170° . — *p-Chlorbenzol-2-azo-6-chlor-4-nitro-m-phenylendiamin*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_5\text{Cl}_2$, entsteht analog aus der Chlor-

nitrobase in A. Amorpher, roter Nd., F. 214—216°. (Proceedings Chem. Soc. 21. 179. 9/6.; J. Chem. Soc. London 87. 935—44. Juni. London. Royal College of Science.)

POSNER.

Gilbert Thomas Morgan und Arthur Clayton, *Einfluss der Substitution auf die Bildung von Diazoaminen und Aminoazoverbindungen. 4. Teil. 5-Brom-as(4)-dimethyl-2,4-diaminotoluol.* Die genannte Verb. von nebenstehender Formel entsteht aus 2-Nitrodimethyl-p-toluidin durch Reduktion mit Zinn und HCl, Acetylierung der entstehenden Base, Bromierung der Acetylverb. in Eg. und Verseifung mit sd. konz. HCl oder aus 3-Brom-p-toluidin durch Nitrieren, Methylieren und Reduktion. Blättchen aus PAe., F. 40°.



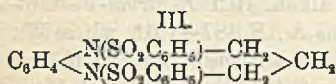
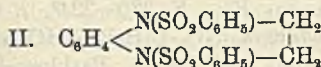
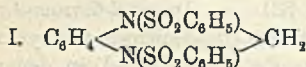
Liefert mit Diazoniumsalzen nur schlecht definierte Prodd.

Als Zwischenprodukte wurden erhalten *Acetyldimethyl-5-brom-2,4-diaminotoluol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{Br}$. Aus 5 g Acetyldimethyl-p-phenylendiamin in 50 ccm u. 4,2 g Brom in 5 ccm Eg. Kristalle aus A., F. 163°. — *3-Bromnitro-p-toluidin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Aus 20 g 3-Brom-p-toluidinnitrat und H_2SO_4 bei 0°. Goldgelbe Kristalle aus A., F. 121°. Das Bromhydrat liefert beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 150° *3-Bromnitrodimethyl-p-toluidin*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Gelbe Nadeln aus A., F. 38°. — *2-Benzolsulfonyl-5-brom-as(4)-dimethyl-2,4-diaminotoluol*. Kristalle aus verd. A., F. 178—179°. — *2-Benzoyl-5-brom-as(4)-dimethyl-2,4-diaminotoluol*, F. 177—178°.

5-Brom-2,4-toluylendiamin entsteht 1. mit 5-Brom-o-toluidin in konz. H_2SO_4 mit molekularen Mengen HNO_3 und Reduktion der Nitroverb. mit Fe-Spänen und verd. HCl, 2. aus Diacetyl- oder Dibenzoyltoluyen-2,4-diamin in Eg. mit 1 Mol. Brom und Verseifung, 3. aus m-Bromtoluol durch Nitrierung mit $2\frac{1}{3}$ Mol. HNO_3 und 3 Vol. konz. H_2SO_4 und Reduktion der Dinitroverb. mit Zinn u. HCl. Nadeln aus PAe., F. 104—107° unter Zers. Durch Bromierung von 4-Nitro-o-toluidin entsteht *Dibrom-4-nitro-o-toluidin*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$. Kristalle aus A., F. 103°. Löst sich nicht diazotieren. (Proceedings Chem. Soc. 21. 182. 9/6.; J. Chem. Soc. London 87. 944—51. Juni. London. Royal College of Science.)

POSNER.

O. Hinsberg u. J. Kessler, *Über die Einwirkung von Alkylhaloiden auf m- und p-Dibenzolsulfophenylendiamin.* Nach HINSBERG u. STRUPLER (LIEBIGS ANN. 287. 220; C. 1895. II. 642) gibt Dibenzolsulfo-o-phenylendiamin mit Methylenchlorid, Äthylenbromid und Trimethylenbromid die Verb. I, II. u. III. Die vorliegende



Arbeit zeigt, dass bei der Einw. von Methylenchlorid, Äthylenbromid und Trimethylenbromid auf die Alkaliverbb. des m- u. p-Dibenzolsulfophenylendiamins die Gruppen CH_2 , $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$

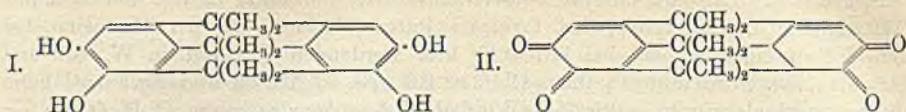
u. $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ nicht imstande sind, den Raum zwischen den beiden N-Atomen im m- und p-Phenylendiamin direkt zu überbrücken; man erhält im wesentlichen Verb. von doppeltem Mol.-Gew. p-Phenylendiamin reagiert weder mit Methylenchlorid, noch mit Äthylenbromid unter B. halogenfreier Prodd.; nur mit Trimethylenbromid erhält man eine Verb. von bimolekularen Typus. — *Bisdibenzolsulfomethylen-m-phenylendiamin*, $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_4 = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$, entsteht durch Erwärmen von Dibenzolsulfo-m-phenylendiamin, Methylenchlorid und alkoh. Natriummethylat im Druckrohr während 5 Stunden auf 110°. Man kocht wiederholt mit KOH, löst in Aceton, kocht mit Tierkohle und fällt mit W. und

NaCl; den wiederholt auf diese Weise behandelten Nd. löst man in Bzl., trägt Na ein, giest die Lsg. ab, läßt verdunsten, löst den Rückstand in Eg. und fällt mit W. und NaCl. Amorphes, fast farbloses Pulver, bräunt sich bei 64°, schm. bei 82—86° zu einer trüben, bei 110—120° klar werdenden Fl.; unl. in W., SS. und Alkalien, wl. in A. und Ä., ll. in Chlf. u. Bzl., sl. in Aceton und Eg.; wird beim Reiben stark elektrisch. — *Bisdibenzolsulfoäthyl-m-phenylendiamin*, $C_{40}H_{36}O_8N_4S_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N(SO_2C_6H_5) - CH_2 - CH_2 - N(SO_2C_6H_5) \\ N(SO_2C_6H_5) - CH_2 - CH_2 - N(SO_2C_6H_5) \end{array} \right\rangle C_6H_4$, entsteht aus Dibenzolsulfo-m-phenylendiamin, Äthylenbromid und Natriummethylat bei 110° im Druckrohr. Bei höherer Temperatur bilden sich unangenehm riechende, schmierige Nebenprodd. Reinigung u. Lösungsverhältnisse wie bei der Methylenverb. Farbloses, amorphes Pulver, bräunt sich bei 85°, schm. bei 92—96° zu einer trüben, gegen 120° klar werdenden Fl.; wird beim Reiben stark elektrisch. Die Angabe von HINSBERG u. STRUPLER (LIEBIGS Ann. 287. 220; C. 1895. II. 642), dafs das Prod. aus Äthylenbromid u. Dibenzolsulfo-m-phenylendiamin monomolekular konstituiert sei u. bei 190—195° schm., wird nach vorstehendem berichtigt. — *Bisdibenzolsulfo-trimethylen-m-phenylendiamin*, $C_{42}H_{40}O_8N_4S_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N(SO_2C_6H_5) - CH_2 - CH_2 - CH_2 - N(SO_2C_6H_5) \\ N(SO_2C_6H_5) - CH_2 - CH_2 - CH_2 - N(SO_2C_6H_5) \end{array} \right\rangle C_6H_4$, aus Dibenzolsulfo-m-phenylendiamin, Trimethylenbromid und Natriummethylat; Reinigung wie bei der Methylenverb. Amorphes, farbloses Pulver, bräunt sich bei ca. 80°, schm. bei 102—103° zu einer trüben, gegen 125° klar werdenden Fl. Unl. in W., wl. in A. u. Ä., leichter in Chlf. u. Bzl., sl. in Eg. u. Aceton. Mit konz. HCl bei 150° entsteht eine amorphe Base. — *Bisdibenzolsulfo-trimethylen-p-phenylendiamin*, $C_{42}H_{40}O_8N_4S_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N(SO_2C_6H_5) - CH_2 - CH_2 - CH_2 - N(SO_2C_6H_5) \\ N(SO_2C_6H_5) - CH_2 - CH_2 - CH_2 - N(SO_2C_6H_5) \end{array} \right\rangle C_6H_4$, aus Dibenzolsulfo-p-phenylendiamin, Trimethylenbromid und Natriummethylat bei 110°. Reinigung u. Löslichkeit wie bei den m-Phenylenderivat. Amorphes, fast farbloses Pulver, bräunt sich bei 60°, schm. bei 75—80° zu einer trüben, gegen 125° klar werdenden Fl. — Zur Kontrolle der in Naphtalin nach RAOULT ausgeführten Mol.-Gew.-Bestst. wurde das *Dibenzolsulfodiäthyl-m-phenylendiamin*, $C_{22}H_{24}O_4N_2S_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N(C_2H_5)(SO_2C_6H_5) \\ N(C_2H_5)(SO_2C_6H_5) \end{array} \right\rangle$, aus Dibenzolsulfo-m-phenylendiamin, Jodäthyl u. Natriumäthylat bei 110° dargestellt. Aus verd. A. farblose, harte Kristalle, F. 105° unter vorheriger Sinterung; wl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. (LIEBIGS Ann. 340. 110—21. 17/5. [30/3.])

BLOCH.

Rudolf Fabinyi und Tibor Széky, *Über Kondensation von Brenzkatechin mit Ketonen*. Erhitzt man 10 g Aceton, 21 g Brenzkatechin, 60 g Eg. und 45 g rauch. HCl im Rohr 1½ Stdn. bis auf 145°, so scheidet das dunkelrote Gemisch beim Erkalten Kriställchen ab, die, mit wenig Eg. gewaschen und mit W. ausgekocht, 9 bis 11 g wiegen. Gelbliche, mkr. Nadelchen aus A.; F. 314—316° unter Zers.; unl. in W., Bzl.; ll. in h. A., schwerer in sd. Eg.; swl. in Ä.; Lsg. in Alkalien intensiv grün. — Die Verb. hat die Zus. $C_{21}H_{24}O_4$, enthält 4 OH-Gruppen u. besitzt wahrscheinlich die Konstitution I. — *Tetraacetylderivat*, $C_{21}H_{20}(O \cdot COCH_3)_4$, Kristalle aus A. oder Eg.; F. 174°; unl. in wss. Alkalien; wird von alkoh. Laugen leicht verseift, bezw. mit grüner Farbe verharzt. — *Tetrabenzoylderivat*, $C_{21}H_{20}(O \cdot COC_6H_5)_4$, am leichtesten durch Erwärmen von I. mit Benzoylchlorid erhältlich; Blättchen aus Eg.; F. 234°. — Mit Brom in Eg. reagiert Verb. $C_{21}H_{24}O_4$ unter HBr-Entw. u. B. des *Tetrabromderivats*, $C_{21}H_{20}O_4Br_4$, Nadeln; F. 130° unter Zers.; ll. in sd. A., Eg. — *Tetraacetylderivat*, $C_{21}H_{18}Br_4(O \cdot COCH_3)_4$, Blättchen aus Eg.; F. 240°; durch Ätzlaugen wird die alkoh. Lsg. grün gefärbt u. zers. — Bei der Oxydation mit rauch. HNO_3 in A. geht Verb. $C_{21}H_{24}O_4$ unter Verlust von $2H_2$ in die orthochinonartige

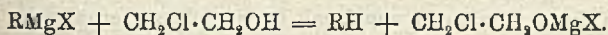
Verb. $C_{21}H_{20}O_4$ (II.) über. Dunkelrote Kristalle aus Eg., bezw. gelbes Pulver; ver-



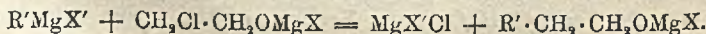
kohlt beim Erhitzen; swl., aufer in h. Eg.; verwandelt sich bei längerem Schütteln mit NaOH in eine gelblichgrüne, gelatinöse M.; nicht acylierbar. — Aus der Tetra-bromverb. $C_{21}H_{20}O_4Br_4$ erhält man analog eine Verb. $C_{21}H_{16}O_4Br_4$; rote Nadeln aus Nitrobenzol; verkohlt beim Erhitzen; unl., aufer in Nitrobenzol. — *Methyläthylketon* ergibt mit Brenzkatechin eine Verb. $C_{24}H_{30}O_4$; Blättchen aus Eg.; F. 302 bis 305°; l. in A., Aceton, Ä.; unl. in W., Bzl.; Lsg. in Ätzelagen grün. — *Tetraacetyl-derivat*, $C_{24}H_{30}(O \cdot COCH_3)_4$. Kristalle aus Eg.; F. 165—166°; l. in h. A.; unl. in wss. Laugen, durch alkoh. NaOH leicht verseifbar. — Die Kondensation des Brenzkatechins mit *Diäthylketon* verläuft sehr wenig glatt; die entstehende Verb. $C_{27}H_{36}O_4$ ist ll. in h. Eg. u. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2307—12. 8/7. [13/6.] Kolozsvár. Chem. Lab. d. F.-J.-Univ.) STELZNER.

C. Graebe und Hans Hess, *Über 1,3-Pyrogalloldimethyläther und über 2,6-Dimethoxychinon*. Die Vf. untersuchen die partielle Methylierung des *Pyrogallols* mit Dimethylsulfat und erhalten bei Anwendung gleicher Moleküle *Pyrogallol* und KOH ein Gemenge der beiden Monomethyläther mit Dimethyläther und unverändertem *Pyrogallol*, wie es auch mit Jodmethyl entsteht. *1,3-Pyrogalloldimethyläther*, $C_6H_3(OCH_3)_1 \cdot (OH)^2(OCH_3)^3$, läßt sich durch Methylieren von *Pyrogallol* nicht gut rein gewinnen. Er entsteht am besten aus *Syringasäure* durch Erhitzen auf 240—270°. F. 54,8°, Kp. 262,7°. Pikrat, orangegelbe Nadeln, F. 61°. Bei der Oxydation liefert der Dimethyläther *Cedrivet*, am bequemsten mit Natriumnitrit in saurer Lsg. *Acetylverb.*, $C_{10}H_{12}O_4$. Kristalle aus verd. A., F. 53,5°. — *2,6-Dimethoxychinon*, $O=C_6H_2(OCH_3)_2=O$, entsteht am besten aus *Trimethylpyrogallol* in alkoh. Lsg. mit HNO_3 (D. 1,2). F. 255°. — *3,5-Dichlor-2,6-dimethoxychinon (Isochloranilsäuredimethyläther)*, $C_6H_2O_4Cl_2$. Aus *2,6-Dimethoxychinon*, in Chlf. suspendiert, beim Einleiten von Cl. Rote Kristalle aus A., F. 159°. Identisch mit dem β -Äther von KEHRMANN (J. f. pr. Chem. 40. 368; 43. 260). Liefert mit methylalkoh. Alkali ein *Chlormethoxydioxychinon*, $C_7H_5O_6Cl$. Rote Nadeln aus Bzl., F. 203°; ll. in W., zwl. in Bzl. Mit äthylalkoh. Kalium entsteht der entsprechende Äthyläther, $C_8H_7O_6Cl \cdot C_2H_5$, von KEHRMANN. — *3-Chlordimethoxychinon*, $C_6H_3O_4Cl$, entsteht durch partielles Chlorieren von *Dimethoxychinon* in Chlf. Rotgelbe Kristalle aus A., F. 148°; l. in H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe, zwl. in A., ll. in Eg. und Chlf. (LIEBIGS Ann. 340. 232—43. 7/6. [8/4.] Genf. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

V. Grignard, *Neue Methode zur Synthese der ein- und mehratomigen Alkohole*. Das Verf. besteht in der Einw. gemischter Organomagnesiumverb., $RMgX$, auf die Halogenderivate ein- oder mehratomiger AA. Läßt man z. B. in der Kälte eine äth. Lsg. von Glykolmonochlorhydrin auf eine Organomagnesiumverb. einwirken, so tritt zunächst die OH-Gruppe in Rk.:

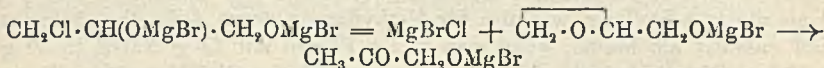


Setzt man sodann ein zweites Mol. einer Organomagnesiumverb., $R'MgX'$, die von der ersteren völlig verschieden sein kann, hinzu und destilliert einen Teil des Ä., am besten in Ggw. von Bzl. oder Toluol, ab, so vollzieht sich die Rk.:



Durch Zers. der Reaktionsmasse mit W. erhält man schliesslich den A. $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. — Durch Einw. aromatischer Organomagnesiumverb. auf Äthylenchlorhydrin stellte Vf. folgende primäre AA. dar. — *Phenyläthylalkohol*, Kp_{750} . 219—221°, D^0 . 1,0344, D^4_{13} . 1,0234, $n_D = 1,53574$. — *o-Kresyläthanol*, aromatisch riechende Fl., Kp_{14} . 119 bis 120°, Kp_{740} . 237—239° (korr.), D^0 . 1,020, $D^4_{14,8}$. 1,0095, $n_D = 1,53472$; Phenylurethan, F. 67°. — *p-Kresyläthanol*, schwach riechende Fl., Kp_{13} . 115—116°, D^0 . 1,0119, D^4_{13} . 1,0028, $n_D = 1,52985$; Phenylurethan, F. 112°. — *p-Methoxyphenyläthanol*, anisartig riechende Kristalle, F. 24°, Kp_{13} . 143—144°; Phenylurethan, F. 123—124°. — *α -Naphthyläthanol*, F. 62°, Kp_{17} . 186°; Phenylurethan, F. 115°. Ausbeute meistens über 80%.

Bei dem Glycerin- α -mono-chlorhydrin verläuft die Rk. weniger glatt. Bei der Einw. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ entsteht ein Gemisch des erwarteten Glykols $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ mit einer größeren Menge des Glykols $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, zähe Fl., Kp_{12} . 163—165°, erstarrt bei -60° glasig, liefert ein Diacetat vom Kp_{12} . 159—161° und bei der Oxydation mittels CrO_3 neben Acetophenon und Benzoesäure ein wenig Phenylessigsäure, zers. sich bei der Dest. unter n. Druck unter B. von Hydratropaaldehyd. — Bei der Einw. von Isoamylmagnesiumbromid bildet sich ein zähfl. Glykol vom Kp_{12} . 128—133°, welches in der Hauptsache aus der Verb. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ bestehen dürfte. — Diese Reaktionsanomalie dürfte dadurch ihre Erklärung finden, dass der in der ersten Phase entstehende Komplex durch die beim Abdestillieren des Ä. auftretende Temperatursteigerung eine Umwandlung in folgendem Sinne:



erleidet, worauf das Keton in n. Weise weiter reagiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 44—46. [3/7.*])

DÜSTERBEHN.

Cesare Roncagliolo, *Hydrazinderivate des o-Aminobenzaldehyds*. Verss., aus dem Acetoacetaminophenylguanidinderivat, $\text{NH}_2\text{C}(:\text{NH})(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (vgl. Vf. und PELLIZZARI, Gaz. chim. ital. 31. I. 513; C. 1901. II. 591), zu einer heterocyclischen, heptagonalen Verb. mit 2 Doppelbindungen durch Abspaltung von Ä. zu gelangen, verliefen ergebnislos; ebenso liefs sich bei Einw. von Monoacetylhydrazin auf Aminobenzaldehyd nur 1 Mol. H_2O abspalten unter B. von *o-Aminobenzalacetylhydrazid*, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NNHCOCH}_3$. Ein zweites Mol. H_2O zu entfernen und zu einer Verb. $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}:\text{N} \\ \text{N}:\text{CR} \end{array} \right\rangle\text{NH}$ zu gelangen, glückte nicht, statt dessen entstand *o-Aminobenzalazin*, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NN}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, das natürlich sich weit einfacher aus *o-Aminobenzaldehyd* selbst und einem Hydrazinsalz gewinnen läfst.

Experimenteller Teil. *o-Aminobenzalacetylhydrazid*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_3$. B. neben etwas *o-Aminobenzalazin* beim Erhitzen eines innigen Gemisches äquimolekularer Mengen von *o-Aminobenzaldehyd* und Monoacetylhydrazin im H_2SO_4 -Bade gegen 100°. Aus W. kleine weisse Kristalle, F. gegen 170°, sl. in A. und Aceton, wl. in W., fast unl. in Ä. Gibt (1 Tl.) schon in der Kälte mit 5 Tln. Acetanhydrid das entsprechende *Acetylprodukt*, $\text{COCH}_3\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NNHCOCH}_3$, aus W. durchsichtige, weisse Kristalle, F. 195—196°, sl. in A. — *o-Aminobenzalazin*, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NN}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, entsteht in geringer Menge bei der Rk. zwischen Aminobenzaldehyd und Acetylhydrazin, ferner beim Erhitzen des *o-Aminobenzalacetylhydrazids*, schneller aber aus der wss. alkoh. Lsg. des *o-Aminobenzaldehyds* durch ein Hydrazinsalz. Aus A. kleine gelbe Nadelchen, F. 243°, unl. in W., zl. in A. u. Ä.

Gibt bei 1-stdg. Erhitzen mit der 5-fachen Menge Acetanhydrid bei 100° das *Diacetylprodukt*, $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NN}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$. Aus A. gelbe Nadeln, F. 285—288°. (Gaz. chim. ital. 35. I. 510—14. 24/6. 1905. [18/11. 1904.] Genua. Allgem. chem. Univ.-Lab.)
ROTH-Breslau.

C. Graebe, *Über Esterbildung mittels Dimethylsulfat*. Vf. hat eine Reihe von Methylierungsverss. mit *Benzoessäure* ausgeführt, aus denen sich ergibt, daß feste Salze viel bessere Ausbeuten liefern als gelöste. Außerdem erwies sich das K-Salz vorteilhafter als das Na-Salz. Dasselbe Resultat wurde bei *Essigsäure* erhalten. Bei *Naphtalsäure* und *Tetrachlorbenzoessäure* waren die Ausbeuten bei Anwendung fester Salze dieselben wie in wss. Lsg. *Chloranilsäure* konnte nur bei Verwendung des trockenen K-Salzes durch Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 100° methyliert werden. (LIEBIGS Ann. 340. 244—49. 7/6. [8/4.] Genf. Chem. Lab. d. Univ.)

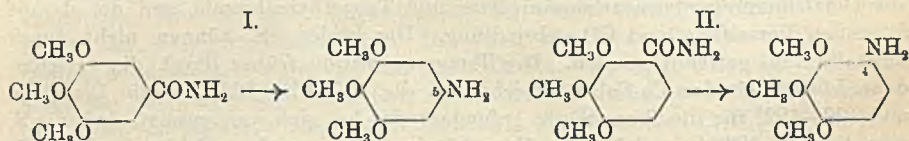
POSNER.

C. Graebe, *Über die Bildung aromatischer Methoxysäuren und von Anisol*. In den bisher vorliegenden Angaben über Methylierung mit Hilfe von *Dimethylsulfat* ist immer nur eine der beiden Methylgruppen als in Wrkg. tretend gerechnet worden, man kann jedoch durch ein Mol. Dimethylsulfat zwei Mol. Phenol methylieren. Die Methylierung findet dann in zwei aufeinander folgenden Rkk. statt, von denen die erste rasch und bei niedriger Temperatur, die zweite langsam und erst bei höherer Temperatur stattfindet. Bei der Überführung der *Oxybenzoensäuren* in Methyläthersäuren mittels Dimethylsulfat hat sich als allgemeine Regel ergeben, daß die in m- und p-Stellung befindlichen Hydroxyle viel leichter zu methylieren sind als die in o-Stellung, wie dies für Methylierung durch Jodmethyl bekannt ist. *Anisol* entsteht am besten, wenn man 21,1 g Phenol mit 4,5 g NaOH in 30 g W. mit 12,6 g Dimethylsulfat schüttelt, dann noch 4,65 g NaOH in 30 g W. zugibt und 7 Stunden kocht. *6-Methoxybenzoessäure* (*Methylsalicylsäure*) entsteht analog, ebenso *Anissäure* und *3-Methoxybenzoessäure*. Wenn man ein Gemisch von gleichen Teilen o- und p- oder o- und m-Oxybenzoessäure methyliert, so wird zunächst alle p- oder m-Säure methyliert, während die Salicylsäure unverändert bleibt. Aus einem Gemenge von m- und p-Oxybenzoessäure entstehen dagegen gleichzeitig gleiche Mengen beider Methoxysäuren. (LIEBIGS Ann. 340. 204—12. 7/6. [8/4.] Genf. Chem. Lab. d. Univ.)
POSNER.

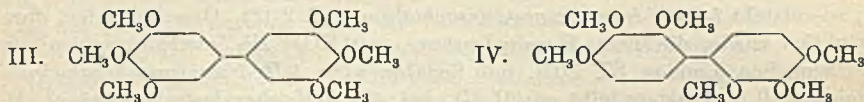
C. Graebe und Ernst Martz, *Über die Methyläthersäuren von Hydrochinoncarbonsäure, Protocatechusäure und Gallussäure*. *Hydrochinoncarbonsäure* erhält man am bequemsten, wenn man 18 g Salicylsäure und 25 g NaOH in 375 ccm W. löst u. 35 g Kaliumpersulfat einträgt. Nach einigen Tagen wird angesäuert u. ausgeäthert. Aus der Hydrochinoncarbonsäure war bisher mit CH_3J nur die *5-Methyläthersäure* erhalten worden. Sie entsteht mit 2 Mol. NaOH u. Dimethylsulfat. Mit 4 Mol. Dimethylsulfat und $3\frac{1}{2}$ Mol. NaOH entsteht bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen auch *Dimethyläthersäure*. Doch läßt sich keine vollständige Methylierung erreichen. Durch Esterifizieren mit Methylalkohol und HCl entsteht *Hydrochinoncarbonsäuremethylester*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$. Kristalle aus Chlf. und Lg., F. 87,8°. *5-Methylätherhydrochinoncarbonsäure* (s. oben) schm. bei 143,5°. Sie bildet mit überschüssigem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ein in W. swl. Ca-Salz. *Methylester*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$. Öl, Kp. 235—240°. Aus *Protocatechusäure* entsteht leicht die *Dimethyläthersäure*. Methyliert man bei Ggw. von nur 2 Mol. NaOH, so entsteht ein Gemenge von Iovanillinsäure, Vanillinsäure und Veratrumsäure. *Gallussäure* läßt sich leicht in die *Trimethyläthersäure* überführen, aber nur schwierig partiell methylieren. Hierbei wurde nur die *4-Methyläthergallussäure* erhalten. Dagegen wurde bei der partiellen Methylierung von Gallussäuremethylester auch *3,4-Dimethyläthergallussäure* (*Syringssäure*) erhalten, ebenso

durch Entmethylierung der Trimethyläthersäure beim Kochen mit 48%ig. HBr-S. Die Syringasäure zers. sich beim Erhitzen unter B. von 1,3-Pyrogalloldimethyläther. Durch Oxydation von Syringasäure entsteht Dimethoxychinon. (LIEBIGS Ann. 340. 213—21. 7/6. [8/4.] Genf. Chem. Lab. d. Univ.)
 POSNER.

C. Graebe u. Moritz Suter, *Über die Umwandlung der Trimethylgallussäure und der Trimethylpyrogallolcarbonsäure in Derivate des Pyrogalloltrimethyläthers, in Antiarol und in Hexamethoxydiphenyle*. Die Vf. haben die Amide der Trimethylgallussäure (I.) und der Trimethylpyrogallolcarbonsäure (II.) in die entsprechenden Amine übergeführt. Durch Ersatz des NH₂ durch OH wurde aus ersterem ein Tetraoxybenzoltrimethyläther erhalten, der mit dem Antiarol von KILIANI identisch war.



Durch die Überführung der beiden Amine in die entsprechenden Chlorpyrogalloltrimethyläther konnte nachgewiesen werden, daß beim Chlorieren des Pyrogallols mittels Sulfurylchlorid das Chlor in die 4-Stellung tritt. Dann wurden aus beiden Basen die Jodverb. und aus diesen durch Erwärmen mit Cu zwei Hexamethoxydiphenyle (III. u. IV.) dargestellt, von denen das erstere (III.) mit dem Hexamethyläther des Hydrocedrrets, das zweite (IV.) mit dem Äther des Hexaoxydiphenyls aus Ellagsäure identisch ist.

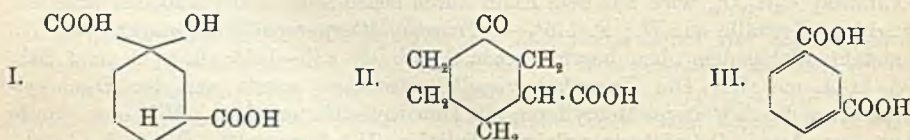


Trimethylgallamid (I.). Aus Trimethylgallussäure in Bzl. mit PCl₅ und darauf folgendes Einleiten von NH₃ in die Lsg. Liefert mit Hypochlorit und NaOH 5-Aminotrimethylpyrogallol, C₉H₁₃O₃N (I.). F. 113—114°, ll. in A., Ä. und h. W. Acetylverb. Nadeln; F. 124°. — 1,2,3-Trimethyläther des 1,2,3,5-Tetraoxybenzols (Antiarol), C₉H₁₁O₄, wird aus dem Amin durch Diazotieren und Verkochen erhalten. Farblose Kristalle aus W.; F. 146°. — Trimethylätherpyrogallolcarbonsäureamid (II.) entsteht analog dem oben beschriebenen Amid. F. 130—131°; ll. in Ä. und Bzl., wl. in Ä. und W. Die Trimethylpyrogallolcarbonsäure wurde aus der Dimethyläthersäure durch weiteres Methylieren mit Dimethylsulfat erhalten. Wie oben wurde aus dem Amid 4-Aminopyrogalloltrimethyläther (II.) dargestellt. Öl; ll. in A., Ä., Bzl. Chlorhydrat, C₉H₁₃O₃N.HCl. Nadeln aus äth. Lsg.; F. 181°. — 4-Chlorpyrogalloltrimethyläther, C₉H₁₁O₃Cl, entsteht durch Diazotieren desamins u. Behandeln mit Kupferchlorür. Öl; sl. in Ä., A., Chlf. Entsprechend entsteht aus der oben beschriebenen Aminverb. 5-Chlorpyrogalloltrimethyläther, C₉H₁₁O₃Cl. Farblose Kristalle aus verd. A.; F. 72°; sl. in A. u. Ä., l. in h. W. — 5-Jodpyrogalloltrimethyläther, C₉H₁₁O₃J. Aus dem 5-Amin durch Diazotieren u. Behandeln mit KJ. Gelbe Täfelchen aus A.; F. 82—83°. — 4-Jodpyrogalloltrimethyläther, C₉H₁₁O₃J. Bräunlichgelbe Kristalle; F. 40—41°; ll. in Ä., Bzl., A.; wl. in W. — 3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxydiphenyl (III.). Aus dem 5-Jodderivat mit Cu-Pulver bei 270°. Kristalle aus A.; F. 126°. Entsteht auch aus Hydrocedrret und Dimethylsulfat. — 2,3,4,2',3',4'-Hexamethoxydiphenyl (IV.). Analog aus der 4-Jodverb.; F. 123°. Entsteht auch wenn man Ellagsäure mit KOH schmilzt und das Prod. mit Dimethylsulfat methyliert. (LIEBIGS Ann. 340. 222—31. 7/6. [8/4.] Genf. Chem. Inst. d. Univ.)

Hugo Schiff, *Über die Bildung des Protocatechusäureanilids.* (Gaz. chim. ital. 35. I. 388—91. — C. 1905. I. 86.) ROTH-Breslau.

William Lawton Goodwin u. William Henry Perkin jun., *Die Reduktion der Isophtalsäure.* (2. Teil.) In der ersten Arbeit (PERKIN, PICKLES, J. Chem. Soc. London 87. 293; C. 1905. I. 1100. 1320) war erwähnt worden, daß im Gegensatz zur Phtalsäure und Terephtalsäure die Isophtalsäure bei der Reduktion die vier möglichen Tetrahydrosäuren, aber keine Dihydrosäure liefert. Eine solche wurde indirekt aus 3,4-Dibromhexahydroisophtalsäure erhalten. Die Vf. untersuchen in vorliegender Arbeit die *Hexahydroisophtalsäure*, die, wie bekannt, in der Cis- und Trans-Modifikation existiert. Beide Säuren entstehen zusammen bei der Synthese aus Dinatriumpropanetetracarbonsäureester und Trimethylenbromid und der darauf folgenden Verseifung und CO₂-Abspaltung. Die beiden SS. können nicht durch Kristallisation getrennt werden. Die Trennung wurde früher durch die verschiedene Löslichkeit der Ca-Salze erreicht und die FF. 161—163° für die Cis-Säure und 120—122° für die Trans-Säure gefunden. Es hat sich nun gezeigt, daß die S. vom F. 120—122° beim Lösen in überschüssigem Ammoniak u. Erhitzen mit CaCl₂ immer wieder eine Ausscheidung von Ca-Salz der Cis-Säure gibt. Säuert man schließlic die Mutterlange an, so erhält man nun reine Trans-Säure in prismatischen Nadeln vom F. 148°. Die S. vom F. 120—122° konnte wieder erhalten werden durch Mischen gleicher Mengen der reinen Cis- und Trans-Säure, ist also von BAEYER u. VILLIGER (LIEBIGS Ann. 276. 255) fälschlich als Trans-Säure betrachtet worden. Die Trans-S. wird durch HCl bei 170° teilweise, durch Acetylchlorid vollständig in Cis-S. übergeführt. Behandelt man die Trans-S. mit PCl₅ u. Br, so entsteht *1-Brom-trans-hexahydroisophtalsäure* (F. 210°). Dieselbe liefert durch Reduktion wieder die Trans-Hexahydrosäure, mit KOH *Δ²-Tetrahydroisophtalsäure* (J. Chem. Soc. London 87. 307), mit Sodalsg. aber *1-Hydroxy-trans-hexahydroisophtalsäure* (I.). Letztere gibt mit H₂SO₄ bei 40° *γ-Ketohexahydrobenzoesäure* (II.), und aus dieser entsteht mit HCN wieder das *Nitril der 1-Hydroxyhexahydroisophtalsäure* und diese selbst.

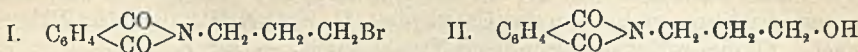
Mit PCl₅ und 2 Mol. Br gibt die Trans-Hexahydrosäure *1,3-Dibrom-trans-hexahydroisophtalsäure* u. diese mit methylalkoh. KOH eine *Dihydroisophtalsäure* (III?),



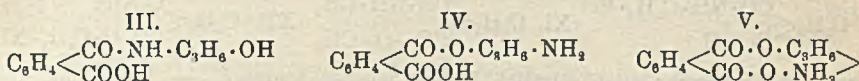
die mit der eingangs erwähnten isomer ist. Auch die Cis-Hexahydrosäure liefert mit PCl₅ und Brom 1-Brom-trans-hexahydroisophtalsäure.

1-Brom-trans-hexahydroisophtalsäure, C₈H₁₁O₄Br. F. 210°. Blättrige M.; wl. in Ä., Bzl., Chlf.; ll. in A. — *1-Hydroxy-trans-hexahydroisophtalsäure* (I.). Kristallinische M. aus W. F. 160°; sll. in W. Ag-Salz, C₈H₁₀Ag₂O₅. Weißer Nd.; wl. in W. Die von BAEYER und TUTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 2186) beschriebene S. ist wahrscheinlich ein Gemisch von Cis- und Trans-S. — *γ-Ketohexahydrobenzoesäure* (II.). Öl; sll. in W. — *Oxim*. F. 167—168°. — *1,3-Dibrom-trans-hexahydroisophtalsäure*, C₈H₁₀O₄Br₂. Kristalle aus Ameisensäure. F. 181°; ll. in Ä., A.; wl. in Bzl. und PAe. — *Dihydroisophtalsäure* (wahrscheinlich III.). Kristallinisches Pulver aus Eg. F. über 270°; zwl. in h. Eg.; unl. in k. Eg. (Proceedings Chem. Soc. 21. 187. 9/6; J. Chem. Soc. London 87. 841—55. Juni. Manchester. Victoria Univ. SCHUNCK Lab.) POSNER.

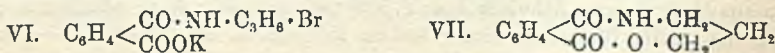
S. Gabriel, *Über einige Abkömmlinge des β -Aminoäthyl- und γ -Aminopropylalkohols*. Wie Vf. vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 633; C. 1905. I. 805) mitteilte, geht das γ -Brompropylphtalimid (I.) durch kurzes Kochen mit alkoh. KOH in γ -Oxypropylphtalimid (II.) über; die nachstehend referierte Arbeit zeigt, dafs es



sich hierbei nicht um einen direkten Austausch von Br gegen OH handelt, u. klärt die Natur der Zwischenprodd. auf. — I. γ -Brompropylphtalimid. Kocht man diese Verb. $\frac{1}{4}$ Stde. mit der äquivalenten Menge alkoh. KOH, filtriert vom KBr ab und dampft bis zur Hälfte ein, so fällt ein Kristallmehl aus. Derbe, kalkspatähnliche Kristalle oder dicke, rhombische Platten aus $2\frac{1}{4}$ Tln. W.; schm. rasch erhitzt bei 168—169° unter Aufschäumen; die wieder erstarrte Schmelze zeigt den F. 75° des γ -Oxypropylphtalimids. Die Verb. hat zwar die Zus. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$ des sauren, phtalsäuren Oxypropylamins, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2, \text{NH}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{OH}$, zeigt aber keineswegs das von einem derartigen Salz zu erwartende Verhalten und bildet auch mit SS. Salze, die sich von einer um 1 Mol. H_2O ärmeren Base, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, ableiten: Chlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$. Blättchen oder zugespitzte Säulchen, die gegen 160° sintern u. bei 163,5° schm. — Pt-Salz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$. Fläche, zu Drusen vereinigte Nadeln; schm., langsam erhitzt, bei 204—205° unter Aufschäumen. — Für eine Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, die beim Erhitzen γ -Oxypropylphtalimid liefert, kommen die Formeln III. u. IV. in Betracht. Die in diesen vorausgesetzte Carboxylgruppe liefs sich mittels $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{HCl}$ nachweisen; hierbei entstand ein Chlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{HCl}$, in bei 124—125° schm. Kristallen, das mit konz. KOH eine ölige, in Ä. und Bzl. l. Base ergab. Da diese in W. mit stark alkal. Rk. l. ist u. CO_2 aus der Luft anzieht, kann sie kein Säureamid der Formel $\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{OH}$ darstellen, sondern mufs *Aminopropylmethylophthalat*, $\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2$, sein. — Die Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ ist demzufolge *Aminopropylphtalestersäure* (IV.) u. die eingangs erwähnte Base $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}$ deren *Hydrat*; hiermit steht im Einklang, dafs das Chlorhydrat vom F. 163,5° mit NaNO_2 Stickstoff entwickelt. Da aber die wss. Lsg. der Estersäure völlig neutral reagiert, so ist in ihr — ähnlich wie im Glykokoll — eine intramolekulare Absättigung von Carboxyl und Aminogruppe im Sinne der Formel V. anzunehmen. — Das KOH wirkt mithin



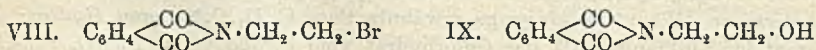
garnicht auf das Halogenatom des γ -Brompropylphtalimids ein, sondern addiert sich auf B. von γ -brompropylphtalaminsaurem Kalium (VI.). Dieses Salz läfst sich als harzige M. isolieren, sobald man die Rk. in A. von 0° vornimmt. Beim Zerlegen mit verd. HBr liefert es die freie γ -Brompropylphtalaminsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NBr}$, welche man bequemer durch 15 Min. langes Schütteln von 10 g Brompropylphtalimid mit 20 ccm k., $\frac{1}{1}$ -n. KOH und Ansäuern der klaren Lsg. bereiten kann. Fläche Nadeln aus Essigester; F. 107—108°; ll. in AA., Aceton, schwerer in Ä. — Mit konz. HBr liefert die S. unter Abspaltung von H_2O Brompropylphtalimid, neben Phtalsäure und γ -Brompropylaminbromhydrat. Die beiden letzteren Substanzen entstehen ausschliesslich, sobald man mit verd. HBr eindampft. Alkoh. KOH führt die bromierte S. bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen in Aminopropylphtalestersäure über, wobei als Zwischenprod. die *Anhydro- γ -oxypropylphtalaminsäure* (VII.) auftritt. Will man diese



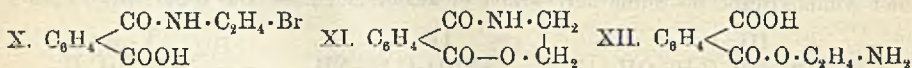
isolieren, so erwärmt man mit alkoh. KOH kurze Zeit auf nur 70° oder löst in h.

W.; am bequemsten ist es jedoch, Brompropylphthalimid mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH 5 Min. zu erhitzen, dann mit Eis zu kühlen, die berechnete Menge 10%ig. HCl hinzuzugeben und durch KNO₃ die Nitroverb. (vgl. das folgende Ref.) der Iminobase zu fällen. Durch kurzes Erwärmen mit verd. HCl und Eindampfen im Vakuum bei 60° kann man aus der Nitroverb. dann das Chlorhydrat, C₁₁H₁₁O₃N·HCl, der Base VII. gewinnen. Flache, schief abgeschnittene Nadeln aus A. + Ä.; F. 137°; sll. in W., zll. in A.; spaltet sich bei kurzem Kochen mit W. zum Chlorhydrat der Aminopropylphtalestersäure auf, ist aber in k. W. unzers. l.; bei Ggw. überschüssigen Alkalis ist die Iminobase auch in h. W. beständig, was wahrscheinlich durch die B. eines K-Salzes zu erklären ist. — Au-Salz, C₁₁H₁₁O₃N·HAuCl₄. Flache, goldgelbe Nadelchen; F. 198—199°. — Pt-Salz, (C₁₁H₁₁O₃N)₂·H₂PtCl₆. Derbe, oft sechsseitige Platten; zers. sich bei 198°. — Pikrat. Nadeln; F. 182°; swl. — Die freie Base, C₁₁H₁₁O₃N, kann aus der methylalkoh. Lsg. ihres Chlorhydrats mittels NaOCH₃ und Vermischen des eisgekühlten Filtrats vom NaCl mit Ä. gewonnen werden. Verfilzte Nadeln; F. 136°; sll. in W.; unl. in Ä. Nimmt an feuchter Luft langsam 3 Mol. H₂O auf; das Hydrat, C₁₁H₁₁O₃N + 3H₂O, entsteht auch, wenn man die Base in 2½ Tln. W. von höchstens 45° l. und dann rasch mit Eis kühlt; glanzglänzende, zugespitzte Platten oder Säulen, die bei 72—73° schm., bei ca. 93° partiell wieder erstarren und nunmehr gegen 145° unter Aufschäumen von neuem flüssig werden. — Erwärmt man die Base oder ihr Hydrat kurze Zeit mit W. auf 70°, so spaltet sie sich zur Estersäure IV. auf. — Durch Destillieren im Vakuum geht das Chlorhydrat der Iminobase in γ -Chlorpropylphthalimid, C₈H₄(CO)₂N·C₃H₆·Cl, über; flache, schief abgeschnittene Prismen aus PAe.; F. 67—68°. Dieselbe Umwandlung tritt partiell auch bei 2-stdg. Erhitzen des Salzes auf 100° ein.

II. β -Bromäthylphthalimid. Nach den Erfahrungen beim γ -Brompropylphthalimid war zu erwarten, daß der Übergang des Bromäthylphthalimids (VIII.) in β -Oxyäthylphthalimid (IX.) durch Alkali weder direkt, noch wie früher (Ber. Dtsch.



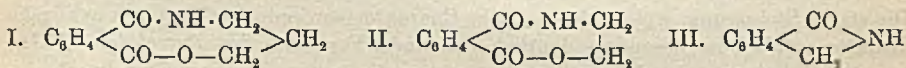
chem. Ges. 21. 571) angenommen wurde, über die Oxäthylphthalaminsäure, HOOC·C₆H₄·CO·NH·C₂H₄·OH, sondern über die Zwischenprodukte X.—XII. erfolgen



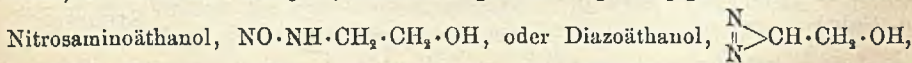
würde, die nunmehr auch sämtlich isoliert werden konnten. — Löst man $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. KOH unter Eiskühlung auf Bromäthylphthalimid reagieren, so entsteht durch Addition ein kristallin. K-Salz, aus welchem stark gekühlte verd. HBr β -Bromäthylphthalaminsäure (X.) in Freiheit setzt. Derbe, gestreifte Nadelchen aus Essigester; F. 125,5°; läßt sich aus höchstens 60° w. W. durch rasches Abkühlen partiell unzers. umkristallisieren, während der Rest in Anhydrooxäthylphthalaminsäure (XI.) übergeht. — Das Chlorhydrat dieser Verb., C₁₀H₉O₃N·HCl + H₂O, hat Vf. l. e. irrthümlicherweise als HCl-Verb. der Oxäthylphthalaminsäure beschrieben. Zur Darst. dieses Salzes l. man 5 g Bromäthylphthalimid durch 2½-stdg. Schütteln in 3 g KOH + 10 cem W., fügt 10 cem 25%ig. HCl hinzu und kühlt sofort mit Eis ab; völlig rein schm. es bei 91—92° (nicht bei 85,5°, wie früher angegeben). — Die freie Iminobase entsteht, wenn man die alkal. Lsg. nicht mit HCl, sondern mit 3 cem 50%ig. Essigsäure vermischt. Wasserklare, abgescrängte Säulen, bezw. oktaederähnliche Formen aus Methyl- oder Äthylalkohol; F. 139°; wl. in k. W.; ll. in Alkalien u. SS. — Au-Salz. Goldgelbe B'ätchen; sintert bei ca. 155°, schm. bei 169—171°. — Pt-Salz, (C₁₀H₉O₃N)₂·H₂PtCl₆. Orangegelbe Säulen; zers. sich bei 187°. — Beim Destillieren im Vakuum isomerisiert sich Base XI. zu β -Oxyäthylphthalimid; beim Eindampfen

mit HBr der D. 1,49 liefert sie β -Bromäthylphthalimid. — Analog entsteht mit HCl β -Chloräthylphthalimid; l. man die Base aber zunächst in 4 Thn. sd. W. und kocht dann mit 4 Thn. rauch. HCl 1 Stde., so tritt völlige Spaltung in Phtalsäure und salzsaures β -Oxäthylamin, $\text{HO}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$, ein. — Durch konz. KOH wird die Base XI. in ihr K-Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{NK}$, verwandelt; quadratische Schuppen aus A. + Ä.; in W. mit stark alkal. Rk. sl.; löst sich wie Phtalimidkalium mit Alkylhalogeniden umsetzen u. zur Gewinnung sekundärer Amine verwerten. Als es mit Benzylchlorid 3 Stdn. bei 100° geschüttelt worden war, u. der Rest des $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ mittels Wasserdampf entfernt wurde, hinterblieb ein dickes Öl, das sich mit HBr bei 100° in Phtalsäure und β -Bromäthylbenzylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ (GABRIEL, STELZNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2383; C. 96. II. 1051), spaltete. — Heißes W. führt bei längerer Einw. die Anhydrobase XI. in β -Oxäthylphthalimid über; bei Ggw. von Alkali tritt jedoch, wohl infolge B. des K-Salzes, hierbei keine Aufspaltung des Ringes ein. — Kocht man die Base $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}$ mit W. nur auf und dampft die Lsg. rasch auf die Hälfte ein, so entsteht unter Aufnahme von $1\text{H}_2\text{O}$ die β -Aminoäthylphtalestersäure (XII). Flache, zugespitzte Nadelchen; F. 149 bis 150° unter Aufschäumen; ll. in W. — Chlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HCl}$. Flache Nadelchen; F. 189° unter Schäumen; ll. in W. — Pt-Salz, $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N})_2\text{H}_4\text{PtCl}_6$. Hellorangerote, kugelige Nadelgruppen; färbt sich bei 217° dunkel, zers. sich gegen 220° unter Gasentw. — Die Aminogruppe in XII. wird durch die Entw. von N bei der Einw. von NaNO_2 , die Carboxylgruppe durch die B. von β -Aminoäthylmethylphthalchlorhydrat, $\text{CH}_3\text{OOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ (sechseckige Platten; F. 130 bis 131°), beim Behandeln mit Methylalkohol + HCl-Gas nachgewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2389—2404. 8/7. [22/5.*] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

S. Gabriel, Über Nitrosoderivate einiger sauerstoffhaltiger Iminokörper. Die im voranstehenden Ref. beschriebenen Iminobasen I. und II. sind strukturell dem Phtalimidin (III.) verwandt, dessen Nitrosoderivat von Alkali unter N-Entw. in Phtalid (IV.) übergeführt wird; es wurde deshalb das Verhalten der genannten, sowie ähnlich konstituierter Basen gegen NaOH untersucht. — Die Nitrosoanhydro- γ -oxypropylphthalaminsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$, kristallisiert aus A. in hellgelben, gips-

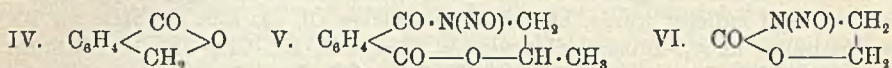


rhombendodekaederähnlichen Formen; F. 123° unter Zers.; l. in h. Bzl., A., Essigester; zeigt die LIEBERMANNsche Rk.; spaltet sich beim Erwärmen mit HCl in N_2O_3 u. Base I. Beim Einkochen mit A. hinterblieb γ -Aminopropylphtalestersäure, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_6\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$ + H_2O (F. 168—169°); durch Erwärmen mit KOH trat Zerfall in Stickstoff, Phtalsäure u. Trimethylenglykol ein, welch' letzteres durch Umwandlung in sein Dibenzozat, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ (kurze Prismen oder Nadeln aus PAe.; F. $57,8^\circ$; vgl. REBOUL, Ann. Chim. Phys. [5] 14. 500) charakterisiert wurde. — Die Nitrosoanhydro- β -oxäthylphthalaminsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$, kann durch Nitrosieren von II., einfacher aber durch Lösen von 5 g β -Bromäthylphthalimid in 3 g KOH + 10 g h. W., Zufügen der äquivalenten Menge 10%ig. HCl und Eintragen von ca. 1,7 g KNO_2 , dargestellt werden. Gelbliche Platten aus A.; F. 137° unter Gasentw.; zeigt die LIEBERMANNsche Rk.; zerfällt beim Erwärmen mit KOH in Phtalsäure, Stickstoff und Acetylen, wobei als primäres Spaltungsprod. wahrscheinlich



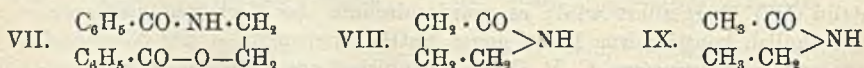
anzunehmen ist. — Die Nitrosoverb. der Basen I. und II. werden demnach von KOH in wesentlich verschiedener Weise verändert; die Verss. mit der Nitroso-

anhydro-β-oxypropylphthalaminsäure (V.), sowie der Nitrosoverb. VI. scheinen zu zeigen, daß die Abspaltung von Acetylenen davon abhängt, daß die Iminogruppe und das O-Atom an 2 benachbarten C-Atomen des heterocyclischen Ringes haften. — Die Nitrosoverb. V. stellte Vf. durch 1½ stünd. Schütteln von 10 g β-Brompropylphthalimid mit 20 ccm ¼-n. KOH, Ansäuern der Lsg. mit verd. HCl u. Zufügen von 3,5 g K-Nitrit dar. Ausbeute 5,5 g. Vierkantige Säulen, resp. rhombische Platten aus A.; F. 147–148°; l. sich in verd. NaOH unter B. von Phthalsäure, Stickstoff u. *Allylen*, CH₂=C·CH₃. — Die *Nitrosoanhydrooxäthylcarbaminsäure* (VI.) wird

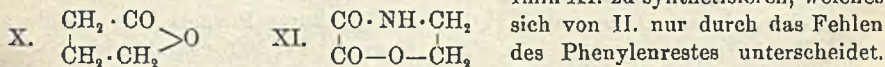


durch Eindampfen von β-Bromäthylaminbromhydratlsg. mit NaHCO₃, Extrahieren mit Bzl. und Nitrosieren der so zu etwa 50% der Theorie gewonnenen Base bereitet. Nadeln aus lauwarmem Essigester + PAe.; F. 53°; mit gelber Farbe sll. in A., Essigester, Bzl.; zll. in W., wenig in PAe.; ziemlich instabil; zers. sich oft von selbst unter starker Gasentw.; zischt in Berührung mit 33%ig. KOH auf und verbrennt dann mit helleuchtender Flamme; in verd. Alkali unter Aufschäumen ohne Färbung l.; die entwickelten Gase enthalten Acetylen u. N, doch läßt deren Menge erkennen, daß neben dem Zerfall in CO₂, N₂, H₂O und C₂H₂, sich noch andere Spaltungsvorgänge abspielen.

Um zu prüfen, ob noch weitere Iminokörper Nitrosamine von ähnlicher Zersetzlichkeit bilden, hat Vf. zunächst das *Benzoylaminoäthylbenzoat* (VII.) dargestellt, welches an Stelle des Phenylenrestes in II. zwei Phenylgruppen enthält. Man gewinnt es durch Aufkochen von β-Bromäthylbenzamid, Br·CH₂·CH₂·NH·COC₆H₅, mit W. und Schütteln der entstandenen Lsg. von bromwasserstoffsauerm Aminoäthylbenzoat, C₆H₅·CO·O·C₂H₄·NH₂·HBr, mit Alkali und Benzoylchlorid. Flache Nadeln aus wenig Ä.; F. 88–89°; sll. in A., Essigester; zl. in Bzl., swl. in PAe.; läßt sich, wohl infolge des Mangels basischer Eigenschaften, nicht nitrosieren. —



Die starke Steigerung, welche der basische Charakter von Iminoverbb. durch cyclische Struktur erfährt, ist besonders deutlich bei einem Vergleich des *Pyrrolidons* (VIII.) mit dem Äthylacetamid (IX.) zu erkennen: nur die erstere dieser beiden Iminbasen bildet gut charakterisierte Salze. — *Nitrosopyrrolidon*, C₄H₆ON·NO, aus Pyrrolidon und KNO₂ in ¼-n. HCl von 0°; citronengelbes, bei –100° kristallinisch erstarrendes Öl; im Vakuum unzers. destillierbar; zerfällt mit KOH unter N-Entw. und B. von γ-Butyrolakton (X.). — Schliesslich wurde noch versucht, das cyclische O-haltige



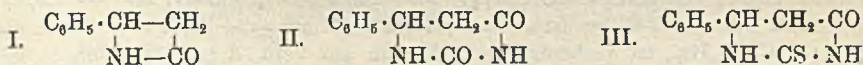
Imin XI. zu synthetisieren, welches sich von II. nur durch das Fehlen des Phenylenrestes unterscheidet. Eine Lsg. von β-Bromäthylaminbromhydrat in W. + n.-KOH von 0° wurde mit Oxalester geschüttelt; die erhaltenen Kristalle (Nadeln aus sehr viel PAe.; F. 61°) erwiesen sich zwar als das erwartete β-Bromäthylloxamäthan, C₆H₅O₂C·CO·NH·CH₂·CH₂·Br, doch gelang es nicht, durch Dest. dieser Verb. Bromäthyl abzuspalten und so den gewünschten Ringkörper zu erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2405–13. 8/7. [22/5.*] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Theodor Posner, *Zur Kenntnis der β-Aminosäuren*. Vf. hatte vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 4305; C. 1904. I. 448) angegeben, daß Hydroxylamin

an Zimtsäure unter B. von α -Oxaminohydrozimtsäure angelagert wird. Inzwischen hat sich ergeben, daß die betreffende S. β -Oxaminohydrozimtsäure ist, da sie glatt in Phenylisoxazolon übergeht. Der Hauptgrund für die Annahme der α -Stellung war die glatte Überführbarkeit der S. in eine Aminohydrozimtsäure gewesen, die mit den Literaturangaben für Phenyl- α -aminopropionsäure sehr annähernd, mit denen zur Phenyl- β -aminopropionsäure dagegen absolut nicht übereinstimmte, und die mit HNO_2 anscheinend Phenyl- β -milchsäure lieferte. Für letztere Annahme war als entscheidend angesehen worden die Zus. des Ba-Salzes (+ 1 Mol. W.) (für das Salz der β -Säure ist $1\frac{1}{2}$ Mol. W. angegeben), da die FF. der beiden Phenylmilchsäuren sehr nahe zusammenliegen. Nachdem nun die Oxaminsäure als β -Säure erkannt war, konnte die Aminosäure kaum die α -Säure sein und wurde daher von neuem untersucht. Tatsächlich erwies sie sich als mit der nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3064; C. 1904. II. 1206) dargestellten β -Phenyl- α -aminopropionsäure nicht identisch. Da nun die neue S. zweifellos eine β -Phenylamino-propionsäure ist, blieb nur die Möglichkeit, daß β -Phenyl- β -aminopropionsäure vorlag, und daß die in der Literatur befindlichen Angaben von POSEN (LIEBIGS Ann. 195 144; 200. 97) über diese S. irrtümlich waren. Diese Vermutung erwies sich als richtig. Vf. konnte nachweisen, daß die von POSEN für Phenyl- β -aminopropionsäure gehaltene Verb. Phenyl- β -milchsäureamid u. das aus derselben durch Wasserabspaltung entstehende angebliche Laktimid Zimtsäureamid ist. War die neue S. die β -Aminosäure, so mußte die daraus mit HNO_2 entstehende S. Phenyl- β -milchsäure sein, wogegen aber die Zus. des Ba-Salzes sprach (s. vorher). Auch hier erwies sich in der Tat die ältere Angabe von FITTIG u. KAST (LIEBIGS Ann. 195. 138) als irrtümlich, denn auch die nach der FITTIGschen Methode dargestellte Phenyl- β -milchsäure liefert ein Salz mit 1 Mol. (nicht $1\frac{1}{2}$ Mol.) H_2O . Bemerkenswert ist, daß die neue Aminosäure außer einem normalen Chlorhydrat auch ein anormales Salz mit 3 Mol. HCl bildet.

Experimenteller Teil. β -Phenyl- β -milchsäureamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, entsteht aus β -Phenyl- β -brompropionsäure und starkem Ammoniak bei 0° und wurde von POSEN irrtümlich für β -Phenyl- β -aminopropionsäure gehalten. Blättchen aus W.; F. 120—121°. Identisch mit der Verb. von GABRIEL und ESCHENBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1129). Liefert mit H_2SO_4 bei 30° Zimtsäureamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, das von POSEN irrtümlich als ein Laktimid (L) angesprochen wurde. Nadeln aus W.; F. 145—146°. — β -Aminohydrozimtsäure (β -Phenyl- β -aminopropionsäure, Phenyl- β -alanin), $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. Zur Darst. löst man 60 g Na in 2 l A., setzt eine Lösung von 180 g Hydroxydamchlorhydrat in wenig W. zu und kocht mit der vom NaCl kalt abfiltrierten Lsg. 180 g Zimtsäure



5 Stunden. Harte Kristallaggregate aus W.; F. 231° unter Zers. bei schnellem Erhitzen. Schmeckt nicht süß, wie die α -Aminosäuren; zwl. in k. W., ll. in A. und h. W. Bildet kein Laktimid, sondern zerfällt beim Erhitzen in NH_3 u. Zimtsäure. Normales Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$. Nadelchen aus A. + Ä.; F. 217—218°; sll. in W. Saures Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}\cdot 3\text{HCl}$. Weiße Nadelchen aus konz. HCl . F. über 300° ; sll. in W. Bei 100° beständig. Sulfat, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2\text{H}_2\text{SO}_4$. Blättchen aus A.; zll. in W. Cu-Salz, $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Blafsblauer kristallin. Nd., wl. in W. Verliert bei 150° das Kristallwasser. Ag-Salz, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{Ag}$. Weißer, pulveriger Nd. — β -Acetylaminohydrozimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{NHCO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. Kristalle aus A. oder Eg.; F. 161—162°. — β -Benzoylaminohydrozimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{NHCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. Kristalle aus wenig Methylalkohol; F. 194—196°. — β -Ureidohydrozimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{NHCONH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. Aus der Aminosäure

mit Kaliumcyanat. Prismen aus W.; F. 191° unter Zers. Liefert beim Erhitzen über den F. unter W.-Abspaltung *Phenyldihydrouracil*, $C_{10}H_{10}O_3N_2$ (II). Nadeln aus A.; F. 216—217°; ll. in A., unl. in W., SS. und Alkalien. Beim Eintragen der Ureidosäure in konz. H_2SO_4 entsteht Zimtsäure und *Cyanursäure*. Aus der Aminosäure und Rhodankalium entsteht nicht der Thioharnstoff, sondern direkt das Anhydrid *Phenyldihydrothiouracil*, $C_{10}H_{10}ON_2S$ (III). Blättchen von sehr bitterem Geschmack aus A.; F. 240—242°; swl. in W., wl. in k. A. Mit HNO_3 liefert die Aminosäure β -Phenyl- β -milchsäure, $C_8H_8 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Kristalle aus Chlf. oder W.; F. 93°. Bariumsalz, $(C_8H_7O_3)_2Ba + H_2O$ (s. Einleitung). Kristalle, zwl. in k. W. — β -Phenyl- β -acetylmilchsäure, $C_8H_7CH(OCOCH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$. F. 100,5° (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2316—25. 8/7. [10/6.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

E. Schulze u. E. Winterstein, *Über das spezifische Drehungsvermögen einiger aus Pflanzen dargestellten Tyrosinpräparate*. Durch Spaltung von r-Tyrosin in die aktiven Komponenten hat E. FISCHER ein Tyrosin erhalten, das in HCl-Lsg. $[\alpha]_D^{20} = +16,4^\circ$ zeigte. Bei der Hydrolyse von Proteinstoffen erhielt E. FISCHER niedriger drehendes l-Tyrosin, das z. B. $[\alpha]_D = -14,6^\circ$, $-13,2^\circ$ und $-12,56^\circ$ aufwies. Aus den Knollen von *Dahlia variabilis* isolierten die Vff. ein Tyrosin mit $[\alpha]_D^{20} = -12,9^\circ$, bei der Selbstverdauung von *Lupinus albus* gewannen sie ein Tyrosin vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{16} = -16,2^\circ$. Die niedriger drehenden Substanzen verdanken das geringere Drehungsvermögen wahrscheinlich einem Gehalt an Racemkörper oder d-Form. (Ztschr. für physiol. Ch. 45. 79—83. 5/7. [28/4.] Zürich. Agrikultur. chem. Lab. des Polytechn.)

NEUBERG.

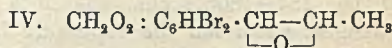
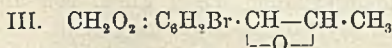
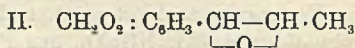
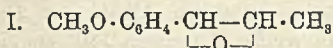
August Klages u. R. Sautter, *Über optisch-aktive Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther*. Die Vff. haben ihre frühere Unters. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 649; C. 1904. I. 937) erweitert und auf optisch-aktive Phenoläther ausgedehnt; auch hierbei zeigte sich der eminente *Einfluss*, den die Aufhebung einer *Doppelbindung auf das Drehungsvermögen* ausübt, u. die geringe Neigung der gesättigten aktiven Phenoläther zur Racemisierung. — akt. *p*-Isopropylmetho-(1³)-pentenylbenzol,

$C_8H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$, entsteht durch Einw. von *Cuminol* auf akt. Amylmagnesiumjodid, Behandeln des so gewonnenen öligen Carbinols mit HCl-Gas und Erhitzen des entstandenen Chlorids mit Pyridin auf 125°. Bei der Fraktionierung im Vakuum ging als Vorlauf stark rechtsdrehendes *Diamyl* (Kp_{10} . 136—140°) über, dann folgte der aromatische KW-stoff, der noch durch wiederholtes Erwärmen mit Disulfidlg. von Cuminolresten befreit werden mußte. Schwach riechendes, mit konz. H_2SO_4 verharzendes Öl; $Kp_{9,5}$. 139—140,5°; D^{16}_4 . 0,8801; $n_D^{16} = 1,5181$; Mol.-Refrakt. 69,6 (ber. 67,5); $[\alpha]_D^{16} = +41,89^\circ$; $[M]_D^{16} = +84,71^\circ$. — Auch das *Dibromid*, $C_{18}H_{22}Br_2$, ist rechtsdrehend; Nadeln aus verd. A.; F. 95—96°. — Bei der Reduktion des Styrols mit Na + A. entstand akt. *p*-Isopropylmetho-(1³)-pentylbenzol (*Isopropylhexylbenzol*), $C_8H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$; schwach riechende Fl.; $Kp_{10,2}$. 131—132°; $Kp_{7,48}$. 265° (F. i. D.); $D^{15,5}_4$. 0,8632; $n_D^{15} = 1,4921$; Mol.-Refrakt. 68,7 (ber. 67,9); $[\alpha]_D^{15,5} = +15,91^\circ$; $[M]_D^{15,5} = +32,50^\circ$; l. sich in H_2SO_4 zu einer *Sulfosäure*, die mit NaCl einen voluminösen Nd. des Na-Salzes liefert, aber von $MgSO_4$ u. $CuSO_4$ nicht gefällt wird. — akt. *Metho*-(1³)-*penten*-(1¹)-yl-2-äthoxybenzol, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$, aus *Äthylsilylcyaldehyd*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ ($Kp_{14,5}$. 127,5°), und akt. Amylmagnesiumjodid, neben *Diamyl*, durch Behandeln des Hauptprod. mit HCl und dann mit Pyridin. Stark lichtbrechendes, fast geruchloses Öl; $Kp_{9,2}$. 132,5—137°; D^{15}_4 . 0,9406; $n_D^{15} = 1,5297$; Mol.-Refrakt. 67,0 (ber. 64,6); $[\alpha]_D^{15} = +40,97$; $[M]_D^{15} = +83,66$; das dickfl. *Dibromid*, $C_{14}H_{20}Br_2$, spaltet leicht HBr ab. — Die Reduktion mit Na + A. führte zum akt. *o*-Hexylphenetol

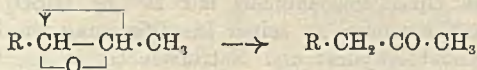
[*o*-Äthoxy-metho-(1⁹)-pentybenzol], $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_4H_9$; leichtfl. Öl; Kp_a 126–127°; Kp_{768} 260° (F. i. D.); D_{16}^{10} 0,9119; $n_D^{10} = 1,4937$; Mol.-Refrakt. 65,8 (ber. 64,9); $[\alpha]_D^{10} = +14,99$; $[M]_D^{10} = +30,91$. — *Sulfosäure*. Zu warzenförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln aus Bzl.; liefert bei 5stünd. Erhitzen mit sehr verd. HCl auf 160° den Phenoläther mit unverändertem Drehungsvermögen zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2312–15. 8/7. [17/6.] Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.)
STELZNER.

Paul Höring, *Über die Oxyde von Propenylphenoläthern und die Umlagerung derselben in die isomeren Ketone; ein Beitrag zur intramolekularen Wanderung der Atome*. Die Mitteilung von KLAGES (S. 130) veranlaßt den Vf., über die Fortsetzung seiner älteren Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1542; C. 1904. I. 1436) bezüglich des Verhaltens der *Anethol*-, *Isosafrol*- und analoger halogenhaltiger *Dibromide* schon jetzt zu berichten. — Läßt man auf die in Eg. gel. Dibromide HNO_3 einwirken, so wird das α -Halogenatom gegen $\cdot O \cdot COCH_3$ ausgetauscht, während gleichzeitig eine Nitrierung des Benzolkerns eintritt. Aus *Isosafrol*dibromid, $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, gewinnt man so das *1- α -Acetoxy- β -brompropyl-3,4-methylen-dioxy-nitrobenzol*, $CH_2O_2 : C_6H_3(NO_2) \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CHBr \cdot CH_3$ (F. 113°), das von alkoh. KOH in *Nitroisosafröloxyd*, $CH_2O_2 : C_6H_3(NO_2) \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \underset{\text{O}}{\text{CH}} \cdot CH_3$ (F. 113–114°)

umgewandelt wird. — In gleicher Weise lassen sich auch die Acetoxybromverb. des *Anethols*, *Isosafrols* und ihrer im Kern bromierten Derivate (diese Körper erhält man am leichtesten aus den Dibromiden und Na-Acetat) mittels alkoh. KOH in die Oxyde *Anetholoxyd* (I., Kp_{11} 132°), *Isosafroloxyd* (II., Kp_9 140–142°), *Bromisosafröloxyd* (III., Kp_{11} 169–173°) und *Dibromisosafröloxyd* (IV., F. 134–135°)



überführen. — Bei der B. dieser Äthlenoxydderivate ist die primäre Entstehung von α -Oxy- β -bromverb. anzunehmen; diese sind aus den Dibromiden mittels wss. Aceton direkt darstellbar und setzen sich mit alkoh. KOH besonders glatt um (vgl. auch POND, SIEGFRIED, C. 1903. I. 969). — Unter vermindertem Druck lassen sich die Oxyde unzers. destillieren, während sie sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter starker Wärmeentw. zu β -Ketonen isomerisieren:



(vgl. hierzu ERLNMEYER jr., LIEBIGS Ann. 316. 75; Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3002; C. 1900. II. 1238, sowie LAPWORTH, C. 98. I. 303). — Die gleiche Umlagerung ist auch durch Erwärmen mit verd. SS. zu bewirken. — *Anetholketon*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Kp 262–264°. — *Isosafrolketon*, $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Kp 283–284°. — *Bromisosafrölketon*, $CH_2O_2 : C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, F. 103°. — *Dibromisosafrölketon*, $CH_2O_2 : C_6HBr_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, F. 116–117°. — Da man nach den Verff. von WALLACH u. POND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2719), sowie HELL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2835) von den gleichen Dibromiden auch zu den α -Ketonen $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ gelangen kann (diese Rk. läßt sich, wie Vf. beim Isosafrol feststellte, durch aufeinanderfolgende Behandlung des Dibromids mit A. und dann mit Na-Äthylat fast quantitativ durchführen), so hängt die B. eines α - oder β -Ketons aus den Propenyldibromiden lediglich davon ab (vgl. WALLACH, LIEBIGS

Ann. 332. 316; C. 1904. I. 1567), ob man vor der Einw. des Alkalis zuerst A. oder W. zur Rk. bringt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2296—99. 8/7. [21/6.] Berlin. Privatlab.)

STELZNER.

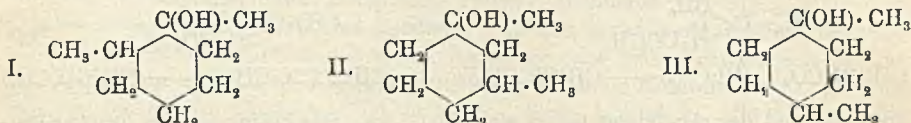
Enrico Rimini, *Über das Myristicin*. II. Mitteilung. (Vgl. Vf., Gaz. chim. ital. 34. II. 281; C. 1905. I. 90.) Zur Darst. des Nitrosits des *Isomyristicins*, $C_{11}H_{12}N_2O_6$, fügt man zu einer Lsg. des *Isomyristicins* in 8 Tln. Ä. eine 15%ige $NaNO_2$ -Lsg. derart, daß auf je 1 Mol. 4 Mol. $NaNO_2$ kommen, und zers. dann unter Kühlung mit verd. H_2SO_4 (Ausbeute 80% der Theorie). Gelblichweiße Krümchen, F. 130 bis 131°. In den Mutterlaugen fand sich ein Nitrosat des *Isomyristicins*, $C_{11}H_{12}O_7N_2$, aus A. glänzende, gelbe Blättchen, F. 147° unter Zers., wl. in A. Bei gelindem Erwärmen des in A. suspendierten Nitrosits mit Piperidin auf dem Wasserbade bis zur völligen Lsg. wird nach dem Eingießen in W. und Fällen der filtrierten klaren Lsg. mit Essigsäure oder einem CO_2 -Gasstrom das β -Nitroderivat des *Isomyristicins*, $(CH_2O_2)(OCH_3)C_6H_4CH:C(NO_2)CH_3$, erhalten, aus A. lange, goldgelbe, glänzende Nadeln, F. 112°, das in alkoh. Lsg. beim Kochen mit den berechneten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat, Na_2CO_3 und einigen Tropfen $NaOH$ *Myristicinaldoxim*, $C_9H_9O_4N$, aus A. feine Nadeln, F. 158°, liefert, ein Beweis für seine Konstitution im Hinblick auf die analogen Unterss. von ANGELI und Vf. (Gaz. chim. ital. 26. I. 7; C. 96. I. 918), ANGELI (Gaz. chim. ital. 30. II. 261; C. 1900. II. 1070) und WALLACH (LIEBIGS Ann. 332. 305; C. 1904. II. 650). In Chlf.-Lsg. oder besser in Essigsäure bildet dieses β -Nitroderivat mit Brom, dessen Überschuß durch schweflige S. entfernt wird, das *Dibrom- β -nitroisomyristicin*, $(CH_2O_2)(CH_3O)C_6H_4Br_2CH:C(NO_2)CH_3$, aus A. gelblichweiße Blättchen, F. 160°, wl. in A. Dasselbe gibt, ein Beweis für seine Konstitution, beim Kochen seiner alkoh. Lsg. mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und etwas überschüssigem Alkali das *Dibrom-myristicinaldoxim*, $C_9H_7NBr_2O_4$, aus PAe. leichte weiße M., gegen 180° erweichend und bei 184—186° schm., das noch zur Identifizierung durch Einw. von überschüssigem Brom auf die essigsäure Lsg. von *Myristicinaldoxim* dargestellt wurde.

Diisonitrosoisomyristicin, F. 136° (l. c.), gibt beim 1-stdg. Kochen mit 20% (ebenso mit 40%ig. H_2SO_4) ein *Monoxim* des *Diketons* des *Isomyristicins*, $C_{11}H_{11}O_5N$, aus Bzl. Würzchen, F. 154°, und bei gleichzeitiger Dest. im H_2O -Dampfstrom das *Diketon* selbst, $(CH_2O_2)(OCH_3)C_6H_4COCOCH_3$, F. 69—70°. Schon WIELAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3020; C. 1903. II. 1002) hatte die B. eines *o*-*Diketons* aus dem *Diisonitrosoanethol* bei Behandlung mit konz. SS. angenommen; Vf. zeigt, daß ein solches der Formel $C_{10}H_{10}O_3$, aus w. W. lange gelbe Nadeln, F. 45°, ll. in A., bei Behandlung des *Diisonitrosoanethols* mit 20%ig. H_2SO_4 und Dest. im H_2O -Dampfstrom wirklich entsteht; zu seiner Identifizierung wurde es noch in alkoh. Lsg. mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in anscheinend ein *Disemicarbazon*, schweres, weißes Pulver, F. 235—236° unter Zers., fast unl. in A., übergeführt. — Beim Erhitzen des *Monoxims* des *Isomyristicindiketons* mit der 4- bis 5-fachen Menge Acetanhydrid entsteht das *Myristicyldiacetylamid*, $(CH_2O_2)(OCH_3)C_6H_4CON(COCH_3)_2$, aus A. feine, weißgelbliche Nadeln, F. 143°, die beim Kochen mit 25%ig. $NaOH$ unter NH_3 - und Essigsäureabspaltung *Myristicinsäure*, $C_9H_9O_6$, F. 208—210°, liefern. Die B. des *Diacetylamids* ist wohl so zu erklären, daß durch das Acetanhydrid das *Monoxim* die BECKMANNsche Umlagerung zur Verb. $(CH_2O_2)(CH_3O)C_6H_4CONHCOCH_3$, erfährt und in einer zweiten Phase der Imidwasserstoff durch den Acetylrest ersetzt wird. (Gaz. chim. ital. 35. I. 406—16. 24/6. [5/6.] Rom. Chem. Lab. della Sanità Publica.)

ROTH-Breslau.

Paul Sabatier u. A. Mailhe, *Synthese der drei tertiären Dimethylcyclohexanole und der sich von diesen ableitenden Kohlenwasserstoffe*. Die drei tertiären Dimethyl-

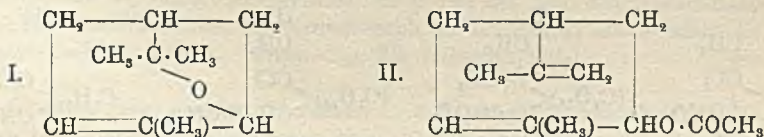
cyklohexanole wurden durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf die drei Methylcyklohexanone (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 356; C. 1905. I. 1004) in sehr guter Ausbeute erhalten. — *Dimethyl-1,2-cyklohexanol-1* (I), kampferartig riechende Fl., Kp. 166° (korr.), D₀ 0,9365, bildet mit Phenylisocyanat nur Diphenylharnstoff. Geht bei der Einwirkung von ZnCl₂ in *Dimethylcyklohexen* über; wenig angenehm riechende Fl., Kp. 132° (korr.), D₀ 0,8411. Durch Hydrierung dieses Dimethylcyklohexens in Ggw. von Ni bei 150° erhält man *Dimethylcyklohexan-1,2*, ziemlich angenehm, etwas kampferartig riechende Fl., Kp. 124° (korr.), D₀ 0,8002. — *Dimethyl-1,3-cyklohexanol-1* (II), dickliche, etwas kampferartig riechende Fl., Kp. 169°



(korr.), D₀ 0,9218, bildet mit Phenylisocyanat langsam ein *Phenylurethan* vom F. 93°. — *Dimethylcyklohexen*, Kp. 124° (korr.), D₀ 0,8210. — *Dimethylcyklohexan-1,3*, farblose, bewegliche, etwas schimmelartig riechende Fl., Kp. 118° (korr.), D₀ 0,7869. — *Dimethyl-1,4-cyklohexanol-1* (III), durchdringend riechende Nadeln, F. 50°, Kp. 170° (korr.), bildet leicht ein *Phenylurethan* vom F. 103°. — *Dimethylcyklohexen*, Kp. 125° (korr.), D₀ 0,8208. — *Dimethylcyklohexan-1,4*, angenehm riechende Fl., Kp. 119° (korr.), D₀ 0,7861. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 20—22. [3/7.])

DÜSTERBEHN.

J. Godlewski, *Über das Cyklenbromid (das feste Pinenbromid)*. Im weiteren Verlauf seiner Studien über die verschiedenen Umwandlungen des *Cyklenbromids* erschien es dem Vf. von Wert, auch die entsprechende Dihydroxyverb. darzustellen und näher zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde das Bromid der Einw. von Silberacetat in Eg. bei Luftabschluss und gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt. Derart wurden *Sobrerol* und der *Essigester des Sobrerols* erhalten. Wird der Vers. derart abgeändert, daß man das Reaktionsgemisch zunächst in der Kälte und bei Lichtabschluss längere Zeit stehen läßt u. alsdann die Temperatur allmählich auf 50, 80, 87 u. 100° steigert, so erhält man *Pinol* (I. nach E. WAGNER) vom Kp_{760,5} 182—188°, dessen Identität durch das Studium der mittels KMnO₄ gewonnenen Oxydationsprodd. nachgewiesen wurde. — Ferner entsteht der *Essigester des Carveols* (II.), welcher nach der Verseifung und Oxydation des erhaltenen Alkohols Carvon

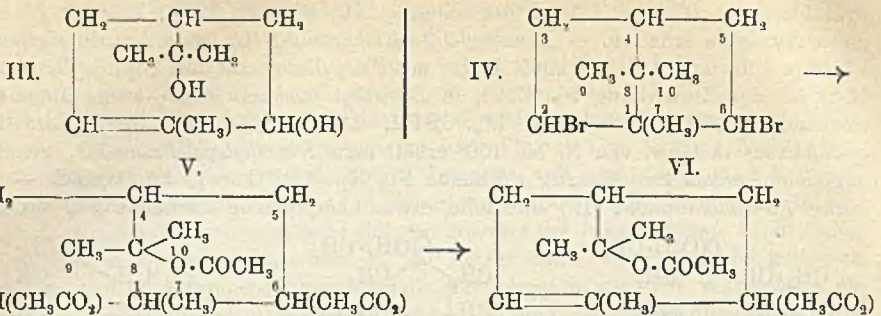


liefert; F. des Semicarbazons 153—154°. — Schliesslich enthält das Gemisch der Reaktionsprodd., wie beim ersten Vers., *r-Sobrerol* (III.) vom F. 130,5—131° u. den *Essigester des r-Sobrerols* (VI.) vom Kp₀ 152—154°.

Der Vf. hält nur die beiden letzten Verb. für die direkt aus *Cyklenbromid* entstehenden Prodd.; die übrigen Verb., welche sich auch im Reaktionsgemisch vorfinden, bilden sich sekundär aus *Sobrerol* und seinem Acetat, wenn die Bedingungen hierfür günstig sind. Die entsprechenden Formelbilder lassen das leicht ersehen.

Die B. des *Essigesters des Sobrerols* aus *Cyklenbromid* läßt sich leicht derart erklären, daß zunächst normaler Weise durch Einw. von Silberacetat die beiden Bromatome durch Acetylreste ersetzt werden, daß sich aber alsdann noch ein CH₃COOH unter Ringsprengung anlagert und ein hypothetisches, bislang nicht

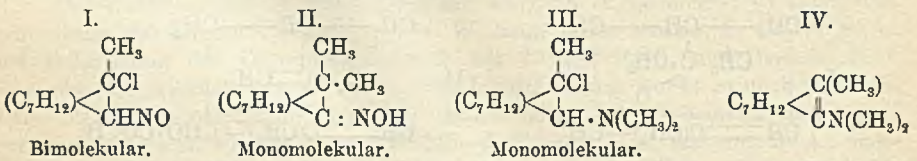
isoliertes Zwischenprod. (V.) entsteht. Die Ringsprengung geht zwischen C¹ u. C⁸



vor sich, und der Acetylrest lagert sich an C⁸ an. Der Essigester des dreiwertigen Alkohols verliert schliesslich bei den ferneren Operationen 1 Mol. CH₃COOH zwischen C² und C¹ oder C⁶ u. C¹, und man erhält den Essigester des Sobrerols (VI.). (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 424—38. 28/6. Warschau. Univ.-Lab.) LUTZ.

William Augustus Tilden und Joseph Arthur Stokes, *Die Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Pinennitroschlorid*. Bei der Einw. von Magnesiummethyljodid auf Pinennitroschlorid (I.) entsteht *Methylpinonoxim* (II.) und daneben eine Base *Chlorhydrodimethylpinylamin* (III.). Die Vff. schliessen daraus, dafs bei dem bimolekularen Nitroschlorid das Chlor nicht an der Bindung der beiden Hälften beteiligt ist, weil sonst die chlorhaltige Base auch bimolekular sein müfste.

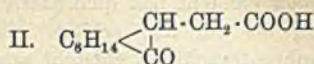
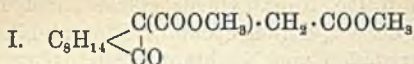
Methylpinonoxim (I.) entsteht, wenn man die Lsg. von 3,5 g Mg u. 25 g CH₃J in 75 ccm Ä. zu einer Suspension von 15 g Nitroschlorid in Ä. zusetzt. Prismatische Nadeln aus Chlf. + Petroleum. F. 193°; ll. in k. A., Ä., Bzl. und Chlf.; l. in warmer, verd. Kalilauge und Salzsäure. Chlorhydrat, C₁₁H₁₀ON, HCl. — *Benzoylverb.* Platten aus Petroleum. F. 118°. — *Methyläther*, C₁₀H₁₅(CH₃):NOCH₃, entsteht beim Kochen mit Methylalkohol, KOH und CH₃J. Prismatische Nadeln aus Methylalkohol. F. 62°. — *Chlorhydrodimethylpinylamin* (II.). Kristalle aus Ä. Reagiert nicht mehr mit Magnesiummethyljodid. Chlorhydrat, C₁₂H₂₂NCl, HCl. Nadeln aus äth. Lsg. der Base. Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf die chlorhaltige Base entsteht *Dimethylpinylamin* (IV.). Farblose Kristalle aus verd. A.



F. 112°. Chlorhydrat, C₁₂H₂₁N, HCl. Nadeln aus der äth. Lsg. der Base. Nitrat, C₁₂H₂₁N, HNO₃. Prismen. Durch Zusatz von konz. Salpeterslg. zur Lsg. des Chlorhydrats. Jodhydrat, C₁₂H₂₁N, HJ. Dieselbe Base entsteht aus Pinylamin und Jodmethyl bei 100°. (Proceedings Chem. Soc. 21. 183. 9/6.; J. Chem. Soc. London 87. 836—40. Juni. London. Royal College.) POSNER.

A. Haller, *Über die Kampfoessig- und β-Kampfopropionsäure*. (Vgl. S. 135.) Werden 42 g Kampfocarbonsäuremethylester mit einer absol.-methylalkoh. Lsg. von 4,6 g Na unter allmählichem Zusatz von 40 g Jodessigester bis zum Verschwinden der alkal. Rk. am Rückfluschkühler erhitzt, so entsteht *Carboxymethylkampfoessigsäuremethylester*, C₁₆H₂₂O₅ (I.), gelbliches Öl, K_{p15}. 194—196°, erstarrt bei —20° nach

nicht, unl. in W. und Alkalien, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, $[\alpha]_D = +65,42^\circ$ (in absol. A.); liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge Kampfoessigsäure unter Abspaltung von CO_2 und CH_3OH . *Kampfoessigsäure* (II.), weisse



Nadeln aus W., F. 175° , $[\alpha]_D = +70,42^\circ$ (in absol. A.). $(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3)_2\text{Cu}$, blaues Pulver, unl. in W. — *Carboxymethyl- β -kampfopropionsäuremethylester*, gewonnen wie der korrespondierende Essigester, gelbes, dickliches Öl, Kp_{10} . $200-204^\circ$, $[\alpha]_D = +51,22^\circ$, unl. in W. und Alkalien, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln; liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder beim Erhitzen mit 10% ig. H_2SO_4 im Rohr auf 200° β -*Kampfopropionsäure*, strahlige Kristallmasse, F. $52-53^\circ$, $[\alpha]_D = +45,35^\circ$ (in absol. A.), wl. in h. W., ll. in A. und Ä., die über das Pb-Salz, $(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3)_2\text{Pb}$, weisse Kristallwarzen aus A., in reiner Form erhalten wird. — Chlor- und Bromessigester reagieren nicht mit Kampfocarbonsäureester.

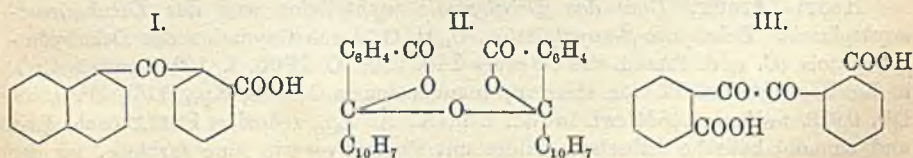
Während die Na-Verb. des Cyankampfers, von einzelnen Ausnahmen abgesehen, stets in der Enolform reagiert, verhält sich der Kampfocarbonsäuremethylester wie ein β -Ketonkörper. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 13—16. [3/7*])

DÜSTERBEHN.

Hugo Ditz, *Über die Oxydation von Naphtalin zu Phtalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart der Oxyde, bezw. Salze der seltenen Erden.* (Vgl. HÖBLING u. DITZ, DRP. 142144 u. 149677; C. 1903. II. 77; 1904. I. 769; DITZ u. MARGOSCHES, DRP. 150226; C. 1904. I. 974.) Vf. beschreibt die anfänglichen Verss., welche die Oxydation des Naphtalins zu Phtalsäure mittels konz. H_2SO_4 zum Ziele hatten, unter Anwendung der bei der Thornitratfabrikation abfallenden Gemische (enthaltend Oxalate, Carbonate, Oxydhydrate etc. von Cer, Lanthan, Neodym, Praseodym, Yttrium etc.). Bei Anwendung des Oxydgemisches entwickeln sich über 100° Gase, bei 220° stärker CO_2 und SO_2 , bei 230° sott die Fl., und es destillierten (unter Ansteigen der Temperatur auf 270°) SO_2 , SO_3 und die weissen Nadeln des Phtalsäureanhydrids über; über 300° ging ausserdem ein dunkelbraunes, fl. Destillat über, das neben H_2SO_4 auch Sulfosäuren der Phtalsäure enthalten dürfte. — Die Wrkg. der Zusätze beruht vermutlich auf einer Oxydation durch den O aus dem Oxydgemisch $+\text{H}_2\text{SO}_4$ oder durch Cerisulfat und auf den katalytischen Fähigkeiten des Cerosulfats, sie hängt anscheinend auch von der Zus. des Oxydgemisches ab. Die gleichartige Wrkg. der Quecksilberverb. (DRP. 91202) ist ebenfalls kaum als rein katalytisch anzusehen. (Chem.-Ztg. 29. 581—82. 31/5.)

BLOCH.

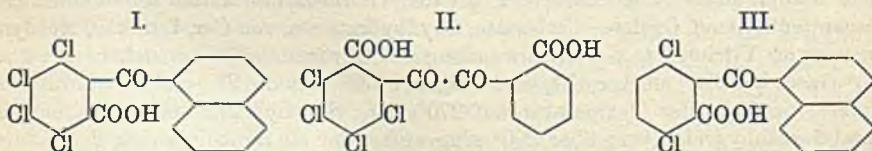
C. Graebe, *Über Naphtoylbenzoesäure. 1-Naphtoyl-2'-benzoesäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (I.), entsteht in bester Ausbeute, wenn man 10 Tle. Naphtalin, 10 Tle. Phtalsäureanhydrid und 40 Tle. CS_2 auf dem Wasserbad erwärmt und nach u. nach 10 Tle. AlCl_3 zugibt. — *Methylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$. F. 120° . — *Äthylester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3$. F. 123 bis 124° . Lässt man auf 2 Mol. der S. in Bzl. 1 Mol. PCl_5 einwirken, so entsteht ein *Anhydrid*, wahrscheinlich von der Formel II. Kristalle aus Bzl. F. 217° .



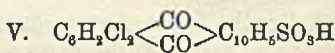
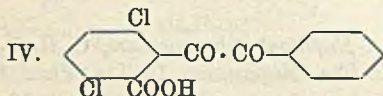
Wird von wss. Alkali schwierig, von NH_3 gar nicht angegriffen. — *Amid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}$. 10 g der S. werden in 100 ccm Bzl. mit 9 g PCl_5 erhitzt und dann NH_3 eingeleitet.

Farblose Nadeln aus A. F. 215°; wl. in k. W. und h. A.; ll. in Bzl. Oxydiert man 4,5 g Naphtoylbenzoesäure mit 1,4 g KOH und 15,6 g KMnO_4 in 275 g W., so entsteht *Diphthylsäure* (III.), Kristalle aus Eg. oder A. F. 270°. — *Naphtanthrachinon* entsteht fast quantitativ wenn man 5 Tle. Naphtoylbenzoesäure mit 4 Tln. PCl_5 bis auf 220° erhitzt. Es liefert bei der Oxydation ebenfalls *Diphthylsäure*. *Naphtanthrachinon* entsteht auch durch Oxydation von *Naphtanthracen*. (LIEBIGS Ann. 340. 249—59. 7/6. [8/4.] Genf. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

C. Graebe u. Walter Peter, *Über Tetrachlor- und Dichlornaphtoylbenzoesäure*. Die Vf. haben die Chlornaphtoylbenzoesäuren in der Absicht dargestellt, daraus Tetrachlornaphtanthrachinon und aus diesem die 1,2-Naphtalindicarbonsäure zu gewinnen, was jedoch nicht gelang. Bei der Esterifizierung bilden die gechlorten Naphtylbenzoesäuren ebenso Ausnahmen von der V. MEYERSchen Regel wie die gechlorten Benzoylbenzoesäuren. — α -*Naphtoyltetrachlorbenzoesäure* (I.) entsteht aus 25 g Tetrachlorphtalsäureanhydrid, 25 g Naphtalin und 160 g CS_2 mit 30 g AlCl_3 . Gelbliche Kristalle aus Chlf. F. 229°. — Na-Salz, $\text{C}_{18}\text{H}_7\text{O}_8\text{Cl}_4\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$; wl. in k. W. — *Methylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Cl}_4$, entsteht leicht durch direkte Veresterung. Kristalle aus A. oder Bzl. F. 130°. Es gelang nicht, aus der S. mit H_2SO_4 das entsprechende *Naphtanthrachinon* zu erhalten, vielmehr entstand eine *Sulfosäure der Tetrachlornaphtoylbenzoesäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_8\text{Cl}_4\text{S}$; zll. in W.; wl. in Salzsäure. Beim Erhitzen der Tetrachlornaphtoylbenzoesäure mit PCl_5 entsteht das *Chlorid*, $\text{C}_{18}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, der S. Kristalle aus Bzl. F. 214°; unl. in W.; ll. in Chlf. und Bzl. — *Tetrachlordiphthylsäure* (II.) entsteht, wenn man 6 g Tetrachlornaphtoylbenzoesäure in 250 cem W. und 1,25 g KOH mit 14 g KMnO_4 kocht. Kristalle aus W. F. 290°. — α -*Naphtoyl-3,6-dichlorbenzoesäure* (III.) entsteht aus 25 g Naphtalin, 18 g 1,3-Di-



chlorphtalsäureanhydrid, 160 g CS_2 und 30 g AlCl_3 . F. 207,5°; wl. in W.; ll. in A., Bzl., Chlf. Liefert mit NaOH bei 290° α -*Naphtoesäure*. — *Methylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Cl}_2$. Kristalle aus Methylalkohol. F. 144°. Durch Oxydation mit KMnO_4 entsteht *3,6-Dichlordiphthylsäure* (IV.). F. 216°; ll. in Eg. und Chlf. Aus Dichlornaphtoylbenzoesäure entsteht mit H_2SO_4 bei 100° *Dichlornaphtanthrachinonsulfosäure*



(V.); zll. in W.; wl. in Salzsäure. (LIEBIGS Ann. 340. 259—66. 7/6. [8/4.] Genf. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Henri Leroux, *Über das Dekahydro- β -naphtylketon und das Dekahydro- β -naphtylamin*. *Dekahydro- β -naphtylketon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$, durch Oxydation des Dekahydro- β -naphtols (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 590; C. 1905. I. 1024) mittels CrO_3 in Eg.-Lsg., farblose Fl. von starkem, unangenehmem Geruch, $K_{p_{15}}$ 116°, D_4^{20} 0,988, D_4^{16} 0,979, $n_D^{18} = 1,4834$, wl. in W., l. in A., Ä., Eg., reduziert FEHLINGSche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg., bildet mit Phenylhydrazin eine farblose, an der Luft äußerst unbeständige, in A. wl., kristallinische Verb. Bisulfitverb., $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{HNa}$, Blättchen, wl. in W., ll. in sd. A. *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$,

Nadeln aus A., F. 195°, l. in Ä., Eg. u. PAe. Oxim, $C_{10}H_{18}NOH$, farblose Prismen aus PAe., F. 76°, ll. in A. und Ä., wl. in PAe. — *Dekahydro- β -naphtylamin*, $C_{10}H_{17}NH_2$, durch Reduktion des Oxims mittels Na in alkoh. Lsg., farblose Fl. von unangenehmem Geruch, Kp_{15} . 112°, zieht begierig CO_2 an. Chlorhydrat, farblose Prismen, ll. in W. und A., wl. in Ä. Pikrat, F. 203–204°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 46–47. [3/7.*])
DÜSTERBEHN.

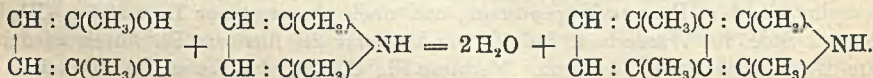
K. Lagodzinsky, *Über die Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoffsäure auf Chinone*. Während LIEBERMANN und MAMLOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1784; C. 1905. I. 1646) das Verhalten von Anthrachinonen gegen k., mit HJ gesättigtes Bzl. studierten, beschäftigte sich Vf. mit der Einw. von sd. Eg. + HJ der D. 1,7 auf *Anthrachinon*, *Anthranol*, *Alizarin* und *Phenanthrenchinon*. Er stellte fest, daß diese in Lg. zwl. Verbb. bei Ggw. von HJ leicht unter B. tiefbrauner Lsgg. aufgenommen werden, aus denen sich beim Erkalten ebenfalls braun gefärbte, gut kristallisierte Körper abscheiden. Ganz ähnlich verhalten sich auch *Chinizarin*, sowie *Anthrachinon-1- und -2-sulfosäure*. — Die Konstitution der neuen Derivate ist noch nicht aufgeklärt; es scheint, als ob in einigen Fällen neben dem Jod auch die Essigsäure an der Rk. beteiligt ist. — Anthrachinon ergab mit Eg. + HJ braune Nadeln mit 31,2% Jod, die bei wiederholtem Umlösen aus Eg. + HJ ihre Zus. etwas ändern und mit dem LIEBERMANN-MAMLOCKschen Prod. nicht identisch sind; beim Erwärmen für sich, sowie mit Ä., A., Bzl. oder Disulfidlauge verlieren sie Jod und gehen in *Anthranol*, $C_{14}H_{16}O$, über. — Letzteres ergibt mit Eg. + HJ ebenfalls braune Nadeln, die dem Anthrachinonderivat sehr ähnlich sind und mit $NaHSO_3$ das Anthranol größtenteils zurückliefern. — Aus Alizarin bildeten sich dunkelbordeauxrote, jodhaltige Nadeln, die viel beständiger sind als das Prod. aus Anthrachinon, aber von A. zers. werden. — Mit Disulfit liefern sie einen orangefarbenen, in Ammoniak u. fixen Ätzalkalien mit intensiv blutroter Farbe l. Nd. — Das Umwandlungsprod. kristall. aus A. in orangefarbenen Nadeln, die sich bei 200° schwärzen, ohne zu schm.; ihre alkal. Lsgg. sind violettrot. — Phenanthrenchinon liefert mit Eg. + HJ schwarze Blättchen; Disulfit verwandelt diese in eine Verb. $C_{20}H_{20}O_4$ [= $2C_{14}H_{16}O$ (Phenanthron) + $CH_3 \cdot COOH - H_2O - H_2$] um. Hellbraune Nadeln aus A.; F. 203°; zll. in A.; Lsg. in verd. KOH braun. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2301–6. 8/7. [13/6.] Warschau. Polytechn. Inst.)
STELZNER.

Hooper Albert Dickinson Jowett und Charles Eddy Potter, *Die Konstitution des Barbaloins. I. Teil*. Über die Konstitution des *Barbaloins*, einer kristallinischen Substanz aus Barbados Aloes, gehen die bisherigen Angaben ziemlich weit auseinander. Vf. findet aus zahlreichen Analysen u. Molekulargewichtsbestimmungen die Formel $C_{18}H_{18}O_7$. Die B. von *Aloemodin* aus Barbaloin und Natriumperoxyd (LÉGER, C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1111. 1584; C. 1902. II. 62. 369. 594) finden die Vff. nicht bestätigt, wohl aber bei der Einw. von alkoh. HCl. Aus *Tribrombarbaloin* entsteht eine *Tetraacetylverbindung*. Barbaloin enthält also wahrscheinlich 4 Hydroxylgruppen. Bei der Dest. dieser beiden Verbb. mit Zinkstaub entsteht *Methylanthracen*. Über die Konstitution läßt sich noch nichts Bestimmtes sagen. Die bisherige Ansicht, daß es sich um ein Derivat des Emodins (Trihydroxymethylanthrachinons) handelt, halten die Vff. für falsch.

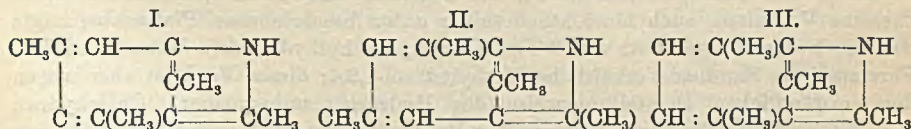
Tetraacetylbarbaloin, $C_{24}H_{26}O_{11}$, entsteht mit Acetylchlorid. Mikrokristallinisches Pulver aus PAe. F. 95–96°, unl. in W., l. in A. Wahrscheinlich identisch mit der von GROENEWALD als *Triacetylbarbaloin* beschriebenen Verb. *Tetraacetyltribrombarbaloin*, $C_{18}H_{11}O_7Br_3(C_2H_5O)_4$. Aus *Tribrombarbaloin* und Acetylchlorid beim Kochen. Gelbe Nadeln aus 70% ig. A. F. 135°, l. in A., unl. in W. (Pro-

dation dieses Methylesters durch Eintropfen desselben (10 g) in 50 g HNO₃, D. 1,48, unter Eiskühlung, entsteht das bereits von DE VARDA (Gaz. chim. ital. 18. 455) aus dem Methyltetrabrompyrrol erhaltene *Methyldibrommaleinimid*, C₄Br₂O₂NCH₃, weiße Nadeln, F. 121°. Aus der B. dieses Imids ergibt sich die Konstitution der obigen Verb., die danach die beiden Cl-Atome in α-Stellung besitzen müssen, und auch die des *Trichlorpyrrols* (vgl. MAZZARA u. BORGO, Gaz. chim. ital. 34. I. 253; C. 1904. I. 120). Ferner bestätigen diese Unterss., daß beim Eintritt in das Pyrrolmolekül das Chlor zunächst die αα-, dann die ββ-Stellungen u. zum Schluß erst den Imidwasserstoff ersetzt. (Gaz. chim. ital. 35. I. 477—86. 24/6. 1905. [8/11. 1904.] Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

G. Plancher u. E. Tornani, *Über einige Pyrrolkondensationen*. I. Mitteilung. (Vgl. PLANCHER, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] II. II. 210; C. 1902. II. 1472.) ZANETTI und CIMATTI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1588; C. 97. II. 345) erhielten aus αα'-Dimethylpyrrol eine Base C₁₂H₁₇N, die von den Vff. auch aus s. Dimethylpyrrol nach der KNORRSchen Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3491; C. 1901. II. 1311) durch Zink und Salzsäure erhalten wurde. In beiden Fällen entsteht gleichzeitig αα'-Dimethylpyrrolin. Durch trockenen HJ in äth. Lsg. läßt sich die Base C₁₂H₁₇N in ein beständiges *Jodhydrat*, C₁₂H₁₇NHJ, aus absolutem A. farblose Prismen, F. über 270°, an feuchter Luft sich langsam grünlich färbend, überführen. Die B. der Base C₁₂H₁₇N erklären Vff. in der Weise, daß das Dimethylpyrrol sich durch das Zinkacetat zunächst in NH₃ u. Acetylaceton, CH₃COCH₂CH₂COCH₃, hydrolysiert und dieses dann sich in seiner Endform mit einem zweiten Molekül Dimethylpyrrol zu einer Verb. C₁₂H₁₅N kondensiert nach dem Schema:



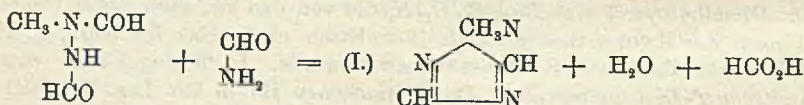
Diese liefert dann bei einer weiteren Reduktion die Base C₁₂H₁₇N, doch liefs sie sich, Schuppen, an der Luft sehr schnell rötend und verharzend, bisher nur in ganz geringen Mengen gewinnen. Dagegen gelang die Darst. der *isomeren Verb.* C₁₂H₁₅N (Formel I. oder II.) bei dreitägigem Kochen von 10 g αβ'-Dimethylpyrrol



in etwa 400 g 90%ig. Essigsäure mit 10—15 g Zinkpulver oder glatter noch bei 24-stünd. Kochen von 5 g as. Dimethylpyrrol mit 150 g 90%ig. Essigsäure u. 10 g Zinkoxyd am Rückfluschkühler. Aus absol. A. farblose Nadeln, F. 74°, von basischer Rk., an der Luft sich allmählich grün färbend; Molekulargew. gef. in Bzl. 166—171, ber. 173. Gibt in alkoh. Lsg. mit HgCl₂ eine gelbe, kristallinische Verb., F. 150°, mit AuCl₃ ein Salz (C₁₂H₁₅NHCl)AuCl₃, hellgelbe Nadeln oder Prismen, F. 109°, und mit PtCl₄ gelbe Kristalle, F. 213° unter Zers. Vff. nehmen auch bei dieser Kondensation an, daß sich das αβ'-Dimethylpyrrol zunächst zu Methylävalinaldehyd hydrolysiert und dieser dann sich mit unverändertem Dimethylpyrrol unter Austritt von W. kondensiert. Entsprechend dieser Auffassung wurde auch bei etwa 30-stünd. Kochen von 2 g as. Dimethylpyrrol u. 3 g Acetylaceton mit 3 g ZnO u. 100 ccm 90%ig. Essigsäure ein ähnliches *Kondensationsprod.* C₁₂H₁₅N (Formel III.) erhalten. Aus PAc. glänzende, weiße Schuppen, F. 135°, von basischer Rk. Au-Salz, C₁₂H₁₅NAuCl₄, hellgelbe M., gegen 115° sich schwärzend und bei 157° unter Zers. schm. Weitere Mitteilungen über derartige Pyrrolkondensationen u. ihre Beziehungen

zu Naturprodd., Alkaloiden etc. sollen folgen. (Gaz. chim. ital. **35**. I. 461—69. 24/6. 1905. [30/11. 1904.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Guido Pellizzari und Angelo Soldi, *Aliphatische Derivate des 1,2,4-Triazols*. (Vergl. PELLIZZARI, Gaz. chim. ital. **24**. II. 22; **26**. II. 413; **31**. II. 105. 111. 123; **32**. I. 189; C. **94**. II. 780; **97**. I. 58; **1901**. II. 124. 353. 1013; **1902**. I. 426. 668.) Durch Einw. von Natriumtriazol auf Halogenalkyl lassen sich in einfacher Weise *Methyl-, Äthyl- und Allyltriazol* gewinnen, denen — das Triazol selbst kommt nur in einer Form vor (vgl. auch DIMROTH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1038; C. **1902**. I. 881) — die as. Struktur zukommt. Denn sie sind verschieden von den nach FREUND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2483; C. **97**. I. 57) aus substituierten Semicarbaziden erhältlichen s. Verbb. Zur weiteren Identifizierung haben Vff. noch das as. N-Methyltriazol nach der allgemeinen Bildungsweise von Triazolverb. aus Diformylmethylhydrazid und Formamid nach dem Schema:



dargestellt u. sich davon überzeugt, daß bei Einw. von Formylhydrazid u. Methylformamid nach FREUND ein davon verschiedenes Prod. entsteht, ohne allerdings in diesem letzteren Falle das *s.-Methyltriazol* isolieren zu können.

Experimenteller Teil. *as.-1-Methyltriazol-1,2,4* (Formel I). B. Zu einer Lsg. von 3,33 g Na in 60 ccm reinem Methylalkohol fügt man 10 g Triazol, aus Formylhydrazid u. Formamid gewonnen, und nach eingetretener Lsg. 20,5 g CH_3J , erhitzt 1 Stde. im Wasserbade bei 100° und reinigt die filtrierte Fl. durch wiederholte Dest., zunächst im Vakuum. Farblose Fl., $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3$, im Eis zu durchscheinenden, dicken Kristallen, F. 20° , erstarrend, D^{20} 1,097, Kp. 178° , sl. in W., A., Ä., ohne alkal. Rk. gegen Lakmuspapier. Die wss. Lsg. gibt mit Kupfersulfat eine Blaufärbung, mit HgCl_2 einen reichlichen, weissen, kristallinischen Nd., l. in HCl , mit konz. AgNO_3 -Lsg. einen ebensolchen Nd., l. in HNO_3 , mit FeCl_3 eine rötliche Färbung, mit Oxalsäure und HNO_3 , im Gegensatz zum Triazol, sl. Salze. Ganz dasselbe Verhalten, auch hinsichtlich seiner unten beschriebenen Platinsalze zeigte das durch vorsichtige Dest. von 3 Tln. Diformylmethylhydrazid (s. unten) u. 2 Tln. Formamid im Sandbade erhältliche Methyltriazol-1,2,4; dieses Verf. ist aber wegen der umständlichen Darstellungsweise des Hydrazids unbequemer. Chlorhydrat, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$. B. durch Sättigen der Base mit konz. HCl und Verdampfen zur Trockne. Aus A. + Ä. weisse, zerfließliche M. Chlorplatinat, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{HCl})_2\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. B. auf Zusatz von konz. PtCl_4 zur Lsg. der Base in wenig konz. HCl . Gelbe, nadelförmige Kristalle, F. wasserfrei 165° und in etwas höherer Temperatur sich zers. Liefert in w., wss. Lsg. (ANDERSONSche Rk.) alsbald das *Tetrachlorplatomethyltriazol*, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3)_2\text{PtCl}_4$, kleine, hellgelbe Kriställchen, unl. in sd. W., das amorph auch beim Erhitzen des n. PtCl_4 -Salzes zur Trockne gewonnen wurde. — *1-Äthyltriazol-1,2,4*. B. Man erhitzt eine Lsg. von 3,33 g Na in 60 ccm absolutem A. und 10 g Triazol mit 10,9 ccm Bromäthyl über 1 Stde. im Wasserbade bei 100° . Farblose Fl., $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3$, auch bei -16° nicht erstarrend, D^{18} 1,046, Kp. $182,5^\circ$, sl. in W., A., Ä. Die wss. Lsg. verhält sich gegen CuSO_4 , HgCl_2 , AgNO_3 — hier entsteht der Nd. erst nach einiger Zeit —, FeCl_3 , HNO_3 und Oxalsäure wie die entsprechende Methylverb., gibt mit CuCl_2 einen blauen Nd., ll. in W. Chlorplatinat, $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{HCl})_2\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. B. aus der in sehr wenig konz. HCl gel. Base durch konz. PtCl_4 . Lange, dünne, gelbe Nadeln mit 4 Mol. H_2O (?) oder, besonders auf Zusatz von etwas A., kurze, dickere Kristalle mit 2 Mol. H_2O , F. $160-165^\circ$

unter Zers., ll. in k. W. Beim Erwärmen in wss. Lsg. oder beim Erhitzen auf 150—160° bis zum konstanten Gew. liefert das PtCl_4 -Salz das *Tetrachlorplatoäthyltriazol*, $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3)_2\text{PtCl}_4$, kristallinischer, hellgelber Nd. — *1-Allyltriazol-1,2,4*. B. aus 2 g Na in 60 ccm Allylalkohol, 6 g Triazol und 10,3 g Bromallyl bei 100° oder besser noch in derselben Weise aus 3,33 g Na in 60 ccm absolutem Äthylalkohol, 10 g Triazol u. 17,5 g Bromallyl. Farblose Fl., $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3$, bei -16° nicht erstarrend, D^{19} 1,056, Kp. 198°, sl. in W., A., Bzl. Gibt mit HgCl_2 einen weissen Nd., l. in HCl , mit CuCl_2 in konz. Lsg. einen hellblauen Nd. u. mit CuSO_4 eine Blaufärbung. Chlorplatinat, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{HCl})_2\text{PtCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (?). B. aus der Lsg. des Triazols in wenig konz. HCl durch konz. PtCl_4 . Aus HCl Prismen, bei 112—115° sich zers., schon bei 100° HCl verlierend. Bei gelindem Erwärmen des in viel k. W. suspendierten, fein gepulverten Salzes ging dasselbe bei 24-stdg., ruhigem Stehen in das *Tetrachlorplatoallyltriazol*, $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3)_2\text{PtCl}_4$, dünne, gelbe, glänzende Nadeln, über, beim Kochen in wss. Lsg. lieferte aber sowohl das n., wie das ANDERSONsche Salz ein *Dichlorplatoallyltriazol*, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3)_2\text{PtCl}_2$, flockige M., das bei mehrstdg. Kochen mit W. schließlich in ein Salz, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_3)_2\text{PtCl}$, umgewandelt wird, das auch aus den anderen obigen Chlorplatinaten bei mehrtägigem Kochen mit W. entsteht. — Zur Darst. von *Diformylmethylhydrazid*, $\text{HCONHN}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, wurden 10 g Methylhydrazinsulfat, nach BRÜNING (LIEBIGS Ann. 253. 7) bereitet, mit 9,5 Teilen trockenem Natriumformiat im Mörser innig gemischt, $1\frac{1}{2}$ Std. auf 100° erhitzt, k. mit A. extrahiert und auf dem Wasserbade eingedampft. Farblose Kristalle, bei 55° erweichend und bei 60° schm., sl. in W., A., swl. in Ä. (Gaz. chim. ital. 35. I. 373 bis 388. 24/6. Genua. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Breslau.

L. Valenti, *Beitrag zum Studium der Mekonsäure*. Zur Extraktion dieser S. aus *Opium* behandelt man dasselbe gepulvert mit verd. HCl , verdampft zur Trockne, erschöpft mit wasserfreiem A., fügt zum Filtrat alkoh. KOH -Lsg. bis zur alkal. Rk., wäscht den abfiltrierten Nd. mit einem Gemisch gleicher Teile A. u. Ä., behandelt die wss. Lsg. mit Bleiacetat, zers. den gut gewaschenen Pb-Nd. mit H_2S , erhitzt zum Kochen und läßt das Filtrat erkalten. Die so gewonnene reine *Mekonsäure* löst sich am leichtesten in Methylalkohol und Essigester im Verhältnis 1 : 50, in W. und Aceton im Verhältnis 1 : 100; l. in A., Bzl., swl. in Amylalkohol, Lg., CS_2 u. Glycerin. — Farbenreaktionen der Mekonsäure: 1. Beim Erhitzen kleiner Mengen S. mit der 3-fachen Menge Kaliumpersulfat entsteht eine bräunliche M., zum Teil l. in W., unl. in A. Verdampft man dagegen eine kleine Menge S. mit einem Tropfen verd. Persulfatlsg. u. fügt zu dem bis zu beginnender Färbung erhitzten Trockenrückstand KOH -Lsg., so entsteht eine intensive Gelbfärbung unter B. eines gelatinösen Nd., unl. in A., der sich durch SS. entfärbt. Beim Verdampfen nach Ausschütteln mit Ä. hinterbleibt ein gelatinöser Nd., der sich mit KOH wieder gelb färbt. — 2. Beim Erhitzen kleiner Mengen Mekonsäure mit einem Tropfen Jodsäure u. 1 ccm konz. H_2SO_4 tritt eine Rosafärbung auf. — 3. Bei vorsichtigem Erhitzen geringster Mengen Mekonsäure und einiger Tropfen konz. HNO_3 bis zur Trockne färbt sich der erkaltete Rückstand auf Zusatz einiger Tropfen alkoh. KOH vorübergehend violett und dann beim Rühren lebhaft rot. — 4. Bei Zusatz von 1—2 Tropfen Mekonsäure zu einer verd. Lsg. von Natriummetavanadat entsteht eine Braunfärbung, die beim Rühren in Violett und dann auf Zusatz von etwas W. in Blau unter Trübung der Fl. übergeht. In konz. H_2SO_4 -Lsg. des Natriummeta- vanadats wird die Braunfärbung durch W. sofort in Blau umgewandelt. — 5. Die Lsgg. der Mekonsäure fällen Eiweißlsgg., reichlich noch in 1%ig. Lsgg. unter B. unl. Verb., die den direkten Nachweis der Mekonsäure, z. B. im Fleisch, verhindern, aber durch HCl bereits zers. werden. — Die wss., stark saure Lsg. der Mekonsäure gibt weiße Ndd. mit Quecksilbernitraten und Bleiacetat, einen gelben,

auch beim Erhitzen beständigen Nd. mit Silbernitrat; das NH_4 -Salz gibt mit Hg-Nitraten gelbliche Ndd., mit AgNO_3 einen weissen, sich beim Erhitzen gelb färbenden Nd., mit CoCl_2 , besonders beim Erhitzen einen pfirsichfarbenen, mit Ni-Salzen einen grünlichen Nd. Mit AuCl_3 liefert die freie S. wie ihre Salze zunächst einen gelblichen Nd. beim Erhitzen, schliesslich aber metallisches Gold, während Pd-Salze nur von dem NH_4 -Salz nach Zusatz von KOH reduziert werden. Mit Ferrisalzen geben SS. wie Salze eine blutrote Färbung, während Cu-, Zn- und Al-Salze nur durch die Mekonate blaugrün, bzw. weifs gefällt werden. Von Alkaloiden bildet mit Ammoniummekonat *Chinindsulfat* einen weissen Nd., u. Mk. prismatische Nadeln, *Papaverinchlorhydrat* ebenfalls einen weissen Nd., *Apomorphinchlorhydrat* einen zunächst weissen, dann bläulichen Nd. (Unterschied von Morphin oder Codein); *Strychninsulfat* setzt erst nach einiger Zeit Kristalle, sehr dünne Nadeln, ab. — Das Reduktionsvermögen der Mekonsäure zeigt sich auch beim Erhitzen einer HgCl_2 -Lsg. mit KOH und Mekonsäure zum Kochen; ferner a) beim Schütteln eines Gemisches von H_2SO_4 u. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. mit etwas Mekonsäure bereits in der Kälte (Grünfärbung); b) KMnO_4 -Lsgg. werden bei Ggw. von H_2SO_4 in der Kälte sofort entfärbt. c) Beim Erhitzen einer Ferrocyankaliumlsg. mit Mekonsäure tritt eine weifsliche Trübung und dann Blaufärbung auf. d) Beim Behandeln von Mekonsäure mit einigen Tropfen Ammoniummolybdat hat man zunächst eine Gelb-, dann beim Erhitzen eine Grünfärbung, die durch H_2SO_4 unter weiterem Erhitzen in ein Blau übergeht, das beim Abkühlen an Intensität zunimmt.

Zur Darst. der Salze der Mekonsäure empfiehlt Vf., zu einer gesättigten Lsg. der Mckonsäure in absol. A. die absol. alkoh. Lsg. des betreffenden Metallacetats hinzuzufügen und ev. noch mit Ä. vollständig auszufällen. Die so erhaltenen Mekonate von K, Na, NH_4 , Li, Co, Ni, Hg und Pb sind weisse Ndd.; ähnlich sind die mit den betreffenden Nitraten erhaltenen Cu- und Ba-Salze. Die Alkalisalze lassen sich auch in der Weise gewinnen, dass man in einem Vorvers. die zur Hervorbringung einer Gelbfärbung (B. eines basischen Salzes) erforderliche Menge Alkali bestimmt und eine etwas geringere Menge der alkoh.-alkal. Lsg. zu der Lsg. der Mekonsäure fügt. Analog kann man auch die Mckonsäure $\text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2$ (COOH), $\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ titrimetrisch bestimmen, indem man aus der bis zum Erscheinen einer Gelbfärbung — B. eines basischen Salzes, Ersatz des Phenolhydroxyds nach B. der weissen Neutralsalze — verbrauchten Menge von $\frac{1}{10}$ -n. KOH die Menge der vorhandenen Mekonsäure berechnet. — Wie die Mekonsäure selbst, erwiesen sich auch ihre Salze für den tierischen Organismus unschädlich, trotzdem sie sich nicht mit den Eiweissstoffen verbinden. Der Nachweis der Mekonsäure in Organen, Eingeweiden, den betreffenden Fll. kann immer durch Zers. des in geeigneter Weise behandelten Trockenrückstandes mit HCl auf Zusatz von FeCl_3 geschehen. (Boll. Chim. Farm. 44. 373—80. Juni 1905. [Juli 1904.] Bologna. Chem. pharmaceut. u. toxikolog. Univ.-Inst.)

ROTH-Breslau.

William James Sell, *Die Chlorierung der Methyl-derivate des Pyridins. I. Teil. 2-Methylpyridin.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 138.) *Hexachlorpikolin*, $\text{C}_6\text{HCl}_5\text{N}$. Beim Einleiten von Cl in Pikolinchlorhydrat bei 105 — 110° . Prismatische Kristalle aus A., l. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in W. F. 102 — 103° . *3,4,5-Trichlorpikolinsäure*, $\text{C}_6\text{HCl}_3\text{COOH}$. Farblose Nadeln aus W. oder A. F. 164 — 165° , zll. in h., wl. in k. W., ll. in sd. A. Ag-Salz. Feine Nadeln. Cu-Salz. Hellblauer, kristallinischer Nd. Fe-Salz. Dunkelrote Prismen. Pb- und Hg-Salze. Nadeln oder Prismen. Alle wl. in k. W. *3,4,5-Trichlorpyridin*, C_6HCl_3 . Farblose Nadeln aus A. F. 72 — 73° . *3,4,5-Trichlorpikolinsäuremethylester*. Farblose Platten aus Methylalkohol. F. 84 — 85° , ll. in allen organischen Lösungsmitteln, zll. in sd. W. *3,4,5-Trichlorpikolinsäureamid*, $\text{C}_6\text{HCl}_3\text{CONH}_2$. Aus dem Methyl-

ester mit konz. NH_3 . Nadeln aus A. F. 184—185°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, zll. in sd. W. Liefert mit Brom und Kalilauge *3,4,5-Trichlor-2-aminopyridin*. Nadeln aus A. F. 160—161°. (J. Chem. Soc. London 87. 799—804. Juni. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)
 POSNER.

J. v. Braun und A. Steindorff, *Zur Darstellung der halogenhaltigen Aufspaltungsprodukte des Piperidins*. (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 956; C. 1905. I. 1008.) Die älteren Vorschriften zur Darst. von Benzoyl- ϵ -chloramylamin, 1,5-Dichlor- und 1,5-Dibrompentan bedürfen, falls es sich um die Gewinnung größerer Quantitäten handelt, der folgenden Abänderungen: *Benzoyl- ϵ -chloramylamin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{Cl}$ (Kp₁₂. 230—240°). Erhitzt man die Mischung von (200—300 g) Benzoylpiperidin und PCl_5 nicht genügend lange (1—1½ Stdn.) und nicht bis zu intensivem Sieden, so spaltet sich das primär entstehende Amidchlorid $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ nicht vollständig, u. beim Zerlegen mit W. resultiert ein nicht trennbares, flüssig bleibendes Gemenge von Benzoylpiperidin u. Benzoylchloramylamin. Bei der geschilderten Arbeitsweise ist die Menge der leicht flüchtigen Nebenprodd. (Dichlorpentan und Benzotrinitril) zwar etwas größer und die Rohbase auch stärker gefärbt als bei dem älteren Verf., aber es gelingt mit Sicherheit, das Material fest zu erhalten. — Die früher empfohlene Vakuumdest. des mit Lg. gewaschenen Rohprod. verläuft manchmal ebenfalls nicht glatt, da sich bei der fortschreitenden Fraktionierung größerer Quantitäten im Rückstand Verunreinigungen ansammeln, die Zers. einleiten können. — Am besten reinigt man das Benzoyl- ϵ -chloramylamin und dessen Homologe (vgl. das folgende Ref.), indem man von der Eigenschaft *halogenhaltiger Säureamide* Gebrauch macht, sich mit *Chlorcalcium* zu gut definierten, durch W. spaltbaren Doppelverb. zu vereinigen. Trägt man z. B. in die tiefbraune äther. Lsg. der Base $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{Cl}$ ein, kocht ¼ Stde., gießt die Lsg. ab und behandelt die Doppelverb. $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{Cl}$, CaCl_2 (luftbeständiges Pulver; F. 148—149°) mit W., so resultiert bereits fast reines Benzoyl- ϵ -chloramylamin.

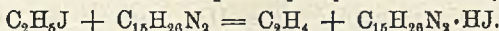
Das bei der Dest. von Benzoylpiperidin mit PBr_5 entstehende Gemisch von *1,5-Dibrompentan* und Benzotrinitril ist zwar für die meisten, aber nicht für alle Zwecke (z. B. nicht für die GRIGNARDSche Rk.) direkt brauchbar. Das zur Verseifung des Nitrils früher empfohlene Erhitzen mit HBr unter Druck ist wegen der geringen Widerstandsfähigkeit von Autoklaven gegen diese S. bei Bewältigung großer Substanzmengen nicht gut brauchbar. Man vermischt deshalb das Rohprod. unter Kühlung mit 110—120% W. und kocht nun 8—10 Stdn. im offenen Gefäß, wobei man eintretender Verharzung durch successive Zugabe von etwas A. vorbeugt. Dann wird ausgeäthert, dem Ä. die Benzoesäure mittels Alkali entzogen, das Dibrompentan mit Wasserdampf abgeblasen, getrocknet und fraktioniert. Ausbeute an reinem Dibromid (Kp₁₄. 103—105°) etwa 70% der Theorie (bezogen auf Benzoylpiperidin). — Für die Reinigung des *1,5-Dichlorpentans* ist das umständlichere Verseifen des Nitrils in Druckgefäßen leider nicht zu umgehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2336—39. 8/7. [26/6.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.)
 STELZNER.

J. v. Braun, *Über einen neuen Weg zur Umwandlung von primären Diaminen in gechlorte Amine und Dichloride*. (Mitbearbeitet von C. Müller.) Die Behandlung primärer Amine mit salpetriger S. und der Ersatz des eintretenden Hydroxyls durch Halogen, wie auch die direkte Einw. von Nitrosylchlorid und -bromid sind bekanntlich recht wenig glatte und überdies unzuverlässige Rkk., bei denen häufig Atomverschiebungen innerhalb des Moleküls vorkommen (SSOLONINA, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30. 431. 606); der Ersatz nur einer NH_2 -Gruppe in aliphatischen Diaminen ist auf diesem Wege überhaupt nicht möglich. — Der Vf. hat nun fest-

gestellt, daß die *symm. Benzoylderivate der* (höheren) *Alkylendiamine* mit PCl_5 , Imidchloride des Typus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot [\text{CH}_2]_x \cdot \text{N} : \text{CCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ liefern, welche beim Dest. unter gewöhnlichem Druck zu etwa 60% der Theorie in Alkylendichloride, $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_x \cdot \text{Cl}$, u. Benzonitril, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$, zerfallen, durch Erhitzen im Vakuum aber — allerdings in geringerem Betrage (höchstens zu 25%) — nur 1 Mol. Nitril abspalten und halogenierte Imidchloride $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot [\text{CH}_2]_x \cdot \text{Cl}$ ergeben, deren Verseifung dann zu den gesuchten chlorierten Aminen $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_x \cdot \text{Cl}$ führt. — Beim *symm. Dibenzoyläthylendiamin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$, erhält man mit PCl_5 das *Bisimidchlorid*, eine gelbe, unter Luftabschluß lange Zeit unzers. haltbare Fl., zwar ohne Schwierigkeit, seine Dest. liefert aber auch im Vakuum nur kleine Mengen *Äthylendichlorid*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, da hierbei der größte Teil der Substanz verharzt. — Die Dichlorverb. wurde durch Kochen mit überschüssigem Na-Phenolat in A. in das *1,2-Diphenoxyäthan*, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ (F. 97—98°), umgewandelt und so mit Sicherheit identifiziert. — *N,N'-Dibenzoylpentamethylendiamin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3583; C. 1904. II. 1406) reagiert mit PCl_5 erst bei 100°; das gelbe *Bisimidchlorid* regeneriert mit W. in stürmischer Rk. das Dibenzoylderivat und zerfällt beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck ziemlich glatt in *1,5-Dichlorpentan* u. 2 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$. — Die Fraktion vom Kp. 80 bis 170°, die beim Destillieren des Bischlorimids im Vakuum nach dem POCl_3 übergeht, hinterläßt, nach dem Abtreiben der flüchtigen Prodd. mit Wasserdampf, *Benzoyl-ε-chloramylamin* (Kristalle aus Ä.-Lsg.; F. 66°), aus welchem durch Verseifen mit konz. HCl *ε-Chloramylamin*, $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$, erhältlich war. — Das *N,N'-Dibenzoylhexamethylendiamin* (S. 238) kann für die Umsetzung mit PCl_5 als bei ca. 140° schm. Rohprod. benutzt werden. Das durch vorsichtiges Erhitzen des Gemisches über freier Flamme als gelbbraunes Öl gewonnene *Bischlorimid* ergibt bei 190° ein Gemisch von Benzonitril mit *1,6-Dichlorhexan*, $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{Cl}$. Das Nitril wird durch Verseifen mit konz. HCl bei 120° in Benzoesäure umgewandelt u. das Chlorid dann mittels Wasserdampfdest. gereinigt. Angenehm riechende Fl.; Kp₂₂. 94°; Kp₇₆₀. 203—205°. Ausbeute 9 g (statt 12 g) aus 30 g Dibenzoylverb. — Bei längerem Kochen mit Na-Phenolat in A. liefert es nahezu die theoretische Menge *1,6-Diphenoxyhexan*, $[\text{CH}_2]_6(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$; Kristalle aus A.; F. 83°. — Wird das Prod. aus Dibenzoylhexamethylendiamin und PCl_5 im Vakuum fraktioniert, so läßt sich aus den unter 25 mm Druck bei 175° übergehenden Anteilen, nach dem Übertreiben flüchtiger Körper mit Wasserdampf, mit Hilfe von CaCl_2 (vergl. das voranstehende Ref.) das ölige *Benzoyl-ζ-chlorhexylamin* isolieren. Dasselbe wurde durch 7-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 150° verseift und so das Chlorhydrat des *ζ-Chlorhexylamins* als sehr hygroskopische Kristallmasse erhalten. — Pt-Salz, $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NCl} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$. Gelbe Schuppen; F. 213—214°; ll. in h. W. — Pikrat, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$. Gelbe, feinkristallinische M. aus A.-Ä.; F. 115°; sll. in A. — Das freie Chloramin, $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH}_2$, ein basisch riechendes Öl, geht in w. wss. Lsg. leicht in *Hexamethylenimin*, $[\text{CH}_2]_6 > \text{NH}$, über, das man jedoch weit bequemer aus *ε-Phenoxy-capronsäurenitril* darstellt (v. BRAUN, STEINDORFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 178. 964; C. 1905. I. 506. 1008). — Die Überführung des *N,N'-Dibenzoylheptamethylendiamins* (S. 238) in das *1,7-Dichlorheptan*, $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{Cl}$, verlief genau wie in der Hexamethylenreihe. Angenehm riechende Fl.; Kp₂₈. 120°. — Liefert mit Na-Phenolat in A. bei 53° schm. *1,7-Diphenoxyheptan*, $[\text{CH}_2]_7(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$. — Auch die Gewinnung des *Benzoyl-η-chlorheptylamins*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{Cl}$ (Kristallpulver; F. 63°) und dessen Spaltung mit HCl gelang analog wie bei den niederen Homologen. — Das *η-Chlorheptylamin* ist ein basisch riechendes, sich intramolekular rasch veränderndes Öl. — Pt-Salz, $(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NCl} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$. Gelbe Kristalle aus W.; F. 203°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2340—48. 8/7. [26/6.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

Hooper Albert Dickinson Jowett, *Die Konstitution des Pilocarpins. I. Teil. Überführung von Isopilocarpin in Pilocarpin.* (J. Chem. Soc. London 87. 794—98. Juni. London. The Wellcome Chem. Research Lab. — C. 1905. II. 140.) POSNER.

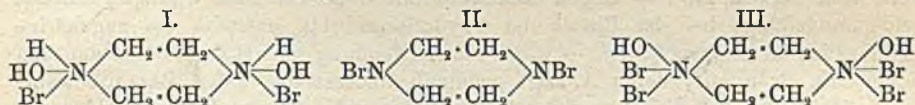
Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Spartein. Einwirkung von Jodäthyl.* (Vgl. S. 262 und 337.) Bei Abwesenheit eines Lösungsmittels reagiert Jodäthyl auf Spartein unter B. von Sparteinjodhydrat und Äthylen:



Bei dreitägigem Kochen gleicher Mengen von Spartein, C_2H_5J und absol. A. am Rückflusskühler bildet sich Sparteinjodhydrat und ein Gemisch von 2 isomeren *Sparteinjodäthylaten*, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_2H_5J$. Letzteres läßt sich durch Kristallisation zunächst aus A. u. dann aus W. in ein Jodäthylat vom $[\alpha]_D = -25,42^\circ$ (in methyloalkoh. Lsg.), mkr. Tetraeder, wl. in k. W., ll. in h. W. und Holzgeist, u. ein Jodäthylat vom $[\alpha]_D = -38,4^\circ$, ll. in k. W., trennen. Durch Behandeln mit HJ in geringem Überschufs geht das Jodäthylat vom $[\alpha]_D = -25,42^\circ$ in das Jodhydrat, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_2H_5J \cdot HJ$, Kristalle aus Holzgeist + Aceton, $[\alpha]_D = -16,8^\circ$ (in wss. Lsg.), über. Findet die Einw. von C_2H_5J auf Spartein und A. im Rohr bei 100° statt, so entsteht ein Gemisch der Jodhydrate der beiden isomeren Sparteinjodäthylate, $[\alpha]_D = -26,91^\circ$ (in wss. Lsg.), welches bereits von BAMBERGER u. MILLS erhalten worden ist, und Sparteinjodhydrat. Gleichzeitig bildet sich infolge der Einw. des C_2H_5J auf den A. eine gewisse Menge Ä., die auch bei der Einw. unter n. Druck entstehen dürfte. — Sparteinjodhydrat fixiert bei $130-140^\circ$ kein Jodäthyl. — Entgegen den Angaben von MILLS wird das Jodhydrat des Sparteinjodäthylats durch Natronlauge bereits in der Kälte unter Abspaltung von Sparteinjodäthylat (nicht von freiem Spartein, wie BAMBERGER angibt) zers. Wahrscheinlich hat BAMBERGER ein Gemisch von Sparteinjodhydrat mit dem Jodhydrat des Sparteinjodäthylats in Händen gehabt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 49—51. [3/7.*])

DÜSTERBEHN.

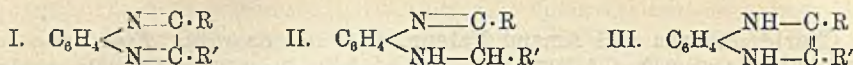
Frederick Daniel Chattaway und William Henry Lewis, *Die Einwirkung von unterbromiger Säure auf Piperazin.* SCHMIDT u. WICHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 3237) haben ein N-Dichlorpiperazin dargestellt u. in analoger Weise eine Substanz erhalten, die sie als das entsprechende N-Dibrompiperazin ansahen, die aber völlig andere Eigenschaften hatte. Die Vf. versuchen, diese Verb. durch Einw. von unterbromiger S. auf Piperazin zu erhalten. Hierbei entsteht anscheinend zunächst ein Additionsprod. (I.) von 2 Mol. HBrO an 1 Mol. Base, das sich teilweise in W. u. *N-Dibrompiperazin* (II.) zers. Diese Verb. kann wiederum 2 Mol.



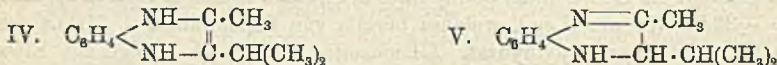
HBrO addieren. Dies Additionsprod. (III.) oder ein Gemisch derselben mit dem ersten Additionsprod. scheint von SCHMIDT u. WICHMANN erhalten worden zu sein. Das Additionsprod. von Piperazin und HBrO (I.) entsteht in wss. Lsg. als gelber amorpher Nd. Zers. sich bei ca. 72° explosionsartig. Durch Einw. von verd. KOH-Lsg. oder von wss. Piperazinslg. entsteht *N-Dibrompiperazin* (*Diacetylendibromdiamin* (II.) Gelbe Prismen aus Chlf. Explodiert sehr heftig bei $79-80^\circ$. Schüttelt man eine Chlf.-Lsg. dieser Verb. mit einer k. Lsg. von HBrO, so entsteht ein *Additionsprod.*, $\text{BrN}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{NBr}$, 2HOBr (III.) als amorphes, gelbes Pulver, unl. in allen Lösungsmitteln. Zersetzt sich explosionsartig bei 72° . (Proceedings Chem. Soc. 21. 183. 9/6.; J. Chem. Soc. London 87. 951—55. Juni. London. St. Bartholomews Coll.)

POSNER.

John B. Ekeley und Robert J. Wells, *Über eine neue Reihe von Dihydrochinoxalinen*. Durch Anlagerung von H_2 gehen die farblosen Chinoxaline (I.) in gelbgrün fluoreszierende Dihydrochinoxaline (II.) über, deren Salze durch eine



intensive, meist rote Farbe charakterisiert sind. Zu einem Repräsentanten der mit II. isomeren Dihydrochinoxaline des Typus III., welchem die erwähnten charakteristischen Eigenschaften fehlen, sind Vf. durch *Kondensation von o-Phenylendiamin mit Mesityloxyd* gelangt. Hierbei entsteht eine Base $C_{12}H_{16}N_2$, für welche a priori vier Formeln möglich wären; von diesen ist jedoch, wie Vf. darlegen, IV. die wahrscheinlichste, da sie mit dem Verhalten der neuen Verb. am besten im Einklang steht. — Leitet man trocknes HCl-Gas in eine Acetonlsg. des Diamins ein, so kondensiert sich das Keton zunächst zu Mesityloxyd, und dann fällt das Chlorhydrat des *2-Methyl-3-isopropyl-1,4-dihydrochinoxalins* (IV.) aus, das sich auch — allerdings mit geringerer Ausbeute — beim Erhitzen einer Lsg. von o-Phenylendiamin in Mesityloxyd mit PCl_5 auf 160° bildet. — Am leichtesten erhält man die freie Base $C_{12}H_{16}N_2$ durch 2–3-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen Diamin und



Mesityloxyd in Bzl. Monokline Prismen aus gesättigter, dünne Blättchen aus verd. Bzl.-Lsg.; F. 124° ; swl. in W.; ll. in Ä., A., Chlf., CS_2 , KW-stoffen und SS.; die Lsgg. färben sich beim Erwärmen goldgelb. — Trocknes HCl-Gas fällt aus der Bzl.-Lsg. der Base zunächst ein citronengelbes, kristallinisches Pulver, welches im wesentlichen aus dem Monochlorhydrat besteht, sich aber bei weiterem Zuführen von HCl in das weiße Dichlorhydrat, $C_{12}H_{16}N_2\cdot 2HCl$, umwandelt; letzteres scheidet sich auch beim Eindunsten einer salzsauren Lsg. der Base (in Nadeln) aus. — Bromhydrate: $C_{12}H_{16}N_2\cdot HBr$, citronengelbes Pulver. — $C_{12}H_{16}N_2\cdot 2HBr$, farblose Nadeln. — Die halogenwasserstoffsäuren Salze sind in W. sl.; die konz. Lsgg. sind farblos, werden aber beim Verdünnen gelb. — Das äußerst ll. Sulfat war nicht in fester Form zu isolieren, da beim Eindunsten der Lsgg. Zerfall in o-Phenylendiaminsulfat, $C_6H_4(NH_2)_2\cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, u. Mesityloxyd eintrat. — Pikrat, $C_{12}H_{16}N_2\cdot 2C_6H_3O_7N_5$. Gelbe Kristalle. — Das Pt-Salz, $(C_{12}H_{16}N_2)_2H_2PtCl_6$, ist ebenfalls gelb. — *Dinitrosderivat*, $C_{12}H_{14}N_2(NO)_2$. Gelbe Nadelchen aus Ä.; F. 177° . — *Dibenzoylderivat*, $C_{12}H_{14}N_2(COC_6H_5)_2$. Gelbe Nadelchen; erweicht bei $85-90^\circ$; zers. sich bei ca. 175° . — Gegen Reduktionsmittel ist die Base $C_{12}H_{16}N_2$ äußerst widerstandsfähig; bei der Einw. von Oxydationsmitteln entsteht das zugehörige Chinoxalin; in einigen Fällen — z. B. bei Anwendung von H_2O_2 — tritt daneben auch eine Base auf, deren Ä.-Lsg. grüngelb fluoresziert. Diese Base ist wahrscheinlich das *2-Methyl-3-isopropyl-1,4-dihydrochinoxalin* (V.), welches aus IV. durch Wanderung des H-Atoms von Stellung 1 nach 3 hervorgehen kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2259–64. 8/7. [20/3.] Univ. of Colorado.)

STELZNER.

Oscar Loew, *Zur Konstitutionsfrage der Eiweißkörper*. Schon vor 20 Jahren hat Vf. (J. f. pr. Chem. [2] 31. 125) bei der *Permanganatwirkung* auf *Eiweißstoffe* Oxamid, Oxaminsäure, Bernsteinsäure und Benzoessäure erhalten, was KUTSCHER und SCHENK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2928; C. 1904. II. 1241) entgangen ist. Das Auftreten von Oxaminsäure läßt noch nicht den Schluß zu, daß diese S. durch Oxydation der Glykokollgruppe hervorgegangen, und daß in diesem Falle eine Präexistenz der Glykokollgruppe in den Proteinstoffen anzunehmen sei. Auch aus Ovalbumin erhielt Vf. durch Oxydation beträchtliche Mengen Oxaminsäure,

MALY aus Peroxyprotsäure. Blausäure — ein Spaltungsprod. mancher Komplexe der Eiweißmoleküle — kann ebenfalls Oxamid und Oxaminsäure liefern. Die vielen Prodd. der Zers. der Eiweißkörper mit starker HCl lassen sich in folgende Gruppen bringen: 1. Diaminoadipinsäure, Diaminoglutarsäure, beide von SKRAUP aufgefunden (jedoch später als d-Alanin, resp. d-Alanin + Glykokoll identifiziert. D. Ref.), Aminoglutarsäure, Aminobernsteinsäure, Aminooxybernsteinsäure, Aminoessigsäure; 2. Cystein (Serin), Brenztraubensäure; 3. Leucin, Lysin, Aminovaleriansäure, Arginin, Histidin, α -Pyrrolidincarbonensäure; 4. p-Oxyphenyl- α -aminopropionsäure (Tyrosin) u. Phenyl- α -aminopropionsäure (Phenylalanin); 5. Tryptophan (wahrscheinlich Skatolaminoessigsäure).

Nach dem Vf. sind diese Körper zum größten Teil nicht als Radikale fertig gebildet in dem Eiweißmolekül, sondern werden aus ungesättigten Atomgruppen unter Wasseraufnahme und eventueller Atomwanderung gebildet. Vf. beschreibt einzelne Fälle der Möglichkeit solcher B. und stellt andere zur Diskussion. Sicher ist nur, daß ein nicht hydroxylierter und ein hydroxylierter Benzolring und der Skatolkomplex in den Proteinstoffen vorhanden ist. (Chem.-Ztg. 29. 604—5. 3/6.)

BLOCH.

Giuseppe Tarozzi, *Über das Eisen- und Manganalbuminat*. Im Anschluß an die Mitteilung von VITALI (Boll. Chim. Farm. 43. 601; 44. 194; C. 1904. II. 1241; 1905. I. 1327) beschreibt Vf. die Darst. eines therapeutisch verwertbaren, citrammoniakal. *Manganeseisenalbuminats*, das etwa 10% trockenes Eisenoxyd u. etwa 5% trockenes Manganoxyd enthalten dürfte. (Boll. Chim. Farm. 44. 416—17. Juni.)

ROTH-Breslau.

Physiologische Chemie.

H. Pellet, *Kalium und Natrium im Zuckerrohr*. In einer Besprechung der Arbeit von PRINSEN-GEERLIGS (Mededeelingen van het Proefstation voor Suckerriet in West-Java. Nr. 76; C. 1905. I. 897) hebt Vf. hervor, daß der genannte Autor, abweichend von früheren Befunden, fast das gleiche Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$ im Zuckerrohr findet, wie es vom Vf. früher ermittelt wurde (6,63 gegenüber 7 : 100), und daß er die früheren Befunde des Vfs. bestätigt hat, nach denen das sich n. entwickelnde Zuckerrohr Na_2O nicht über eine gewisse Menge hinaus aufnimmt, auch wenn im Boden größere Mengen von Na-Salzen vorhanden sind. Auch der Na_2O -Gehalt der *Melassen* von auf Na_2O -reichen Böden gewachsenem Zuckerrohr stimmt mit dem der ägyptischen Zuckerrohrmelassen überein. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 22. 1049—50. Mai.)

MACH.

E. Schulze und E. Winterstein, *Über die aus Keimpflanzen von Vicia sativa und Lupinus albus darstellbaren Monoaminosäuren*. In Keimpflanzen haben die Vff. früher Leucin, Tyrosin, Aminovaleriansäure und Phenylalanin von den Monoaminosäuren nachgewiesen. Zur Prüfung auf dieselben wurde nun das Esterverf. angewendet u. gleichzeitig auf F. EHRLICH'S Isoleucin und Tryptophan gefahndet. In *Vicia sativa* wurde neu *Isoleucin* nachgewiesen, dessen Menge hinter der von Aminovaleriansäure zurückstand u. die Ggw. von Tryptophan durch die Farbenrkk. sowie den Geruch seines Zersetzungsprod. erkannt. Aus den etiolierten Keimpflanzen von *Lupinus albus* konnte nur eine kleine Menge α -Pyrrolidincarbonensäure, sowie Tryptophan dargestellt u. Isoleucin ziemlich wahrscheinlich gemacht werden. Auffallenderweise fehlen Glykokoll, Alanin und Glutaminsäure; vielleicht werden letztere sehr schnell nach ihrer B. umgewandelt, es ist aber auch denkbar, daß sie in Form eines größeren Komplexes (Polypeptid) losgelöst werden. — Die Vff. weisen ferner darauf hin, daß *aminovaleriansaures Cu* in Methylalkohol ebenso ll.

ist wie das Isoleucinsalz, so dafs man durch Methylalkohol auch Leucin u. Aminovaleriansäure trennen kann. Ein Teil aminovaleriansaures Cu braucht bei 18° 52 Tle. Methylalkohol zur Lsg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 38—60. 5/7. [28/4.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. des eidgen. Polytechnik.) NEUBERG.

E. Winterstein und E. Pantanelli, *Über die bei der Hydrolyse der Eiweissubstanz der Lupinensamen entstehenden Monoaminosäuren*. Nach dem Esterverf. haben die Vf. die Eiweissubstanz von *Lupinus albus* u. *L. hirsutus* aufgespalten, nachdem der Proteinstoff nach RITTHAUSENS Verf. gereinigt war. Isoliert wurden Alanin, Aminovaleriansäure, Leucin, α -Pyrrolidincarbonsäure, Phenylalanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure. Nach bekannten Verf. wurden ferner Cystin u. Isoleucin nachgewiesen (Tyrosin hat früher schon E. SCHULZE aufgefunden).

Die Auffindung der Aminovaleriansäure zeigt, dafs diese Aminosäure im Proteïn-molekül vorgebildet ist und entgegen O. LOEWS Ansicht bei der Keimung nicht aus dem Leucin entsteht. Der Nachweis von relativ viel α -Pyrrolidincarbonsäure, die in den Keimpflanzen fehlt, unter den Prodd. der Säurehydrolyse spricht zu Gunsten der Annahme, dafs sie in den Keimpflanzen in Form eines Polypeptids sich findet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 61—68. 5/7. [28/4.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Polytechnik.) NEUBERG.

E. Winterstein, *Zur Kenntnis der aus Ricinussamen darstellbaren Eiweissubstanzen*. Im Hinblick auf die Auffindung des Ricinins, $C_8H_8N_4O_7$, in den Keimpflanzen hat Vf. die nach RITTHAUSEN gereinigte Eiweissubstanz des Ricinussamens auf basische Spaltungsprodd. untersucht. In der Phosphorwolframsäurefällung wurde eine vermutlich dem Lysin isomere Base aufgefunden. Die in bekannter Weise zerlegte Fällung gab bei Behandlung mit Merkursulfat nach KOSSEL und PATTEN in der Histidinfraktion keine Fällung, eine Base blieb vielmehr in Lsg., u. es ist möglich, dafs sie vom Histidin verschieden ist. Die Lysinfraktion wurde mit HCl schwach angesäuert und eingengt. Dem beim Stehen über Natronkalk erstarrten Rückstand entzieht h. Methylalkohol Lysinchlorid, ungelöst bleibt neben kleinen Mengen von NH_4Cl eine Base, die mit $PtCl_4$ nicht ausfällt. Nach Entfernung von $(NH_4)_2PtCl_6$ wird das Pt mittels H_2S ausgefällt, eingengt und das Chlorhydrat aus W. umkristallisiert. Letzteres war optisch-aktiv, und zwar ist $[\alpha]_D = +12,9^\circ$ ($\alpha = 4,5^\circ$, $l = 2$, $c = 6$). Die wss. Lsg. der Substanz wird gefällt durch Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Gerbsäure + NaOH, NESSLERS Rk., $HgCl_2$ + Lauge und Kaliumwismutjodid. Bis auf die Zahlen für C stimmen die analytischen Daten mit der Formel $C_8H_{14}N_2O_5 \cdot 2HCl$. Demnach wäre die Verb. ein Isomeres des Lysins; von letzterem unterscheidet sie sich durch die Nichtfällbarkeit mit $PtCl_4$ und durch den F. 160—162° (Lysindichlorid schmilzt bei 194°) und durch die Fällbarkeit mit Kaliumwismutjodid, durch das Lysin nicht niedergeschlagen wird. Vf. bemerkt, dafs ihm in einem anderen Falle, bei Verwendung des in W. unl. Ricinoseiweisses, die Darst. der neuen Verb. nicht gelang. Das mit Erfolg geprüfte Material enthielt nur 13,6% N und lieferte eine auffallend grosse Menge Arginin, nämlich 16,6%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 69—76. 5/7. [28/4.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Polytechnik.) NEUBERG.

Guignard, *Über die Gegenwart einer Cyanwasserstoff liefernden Verbindung im schwarzen Holunder*. Der schwarze Holunder, *Sambucus nigra* L., enthält, wie Vf. gefunden hat, einen HCN abspaltenden Körper, und zwar findet derselbe sich vor allem in den frischen Blättern dieser Pflanze (bis zu 0,010 g HCN pro 100 g Blättchen), weniger in den grünen Früchten und der grünen Zweigrinde, spurenweise nur in den reifen Früchten und den frischen Blüten, während er in der

Wurzelrinde fehlt. *Sambucus Ebulus* enthält diesen Körper in weit geringerer Menge, *Sambucus racemosa* L. überhaupt nicht. Die HCN ist in dem Gewebe der genannten Organe nur in gebundenem Zustande in Form eines Glucosids enthalten. Dieses Glucosid wird durch ein in allen Teilen der Pflanze, einschliesslich der Wurzelrinde, vorkommendes Enzym gespalten. Dieses Enzym verhält sich wie ein Emulsin und findet sich auch in *Sambucus racemosa*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 16—20. [3/7.*]) DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und Em. Danjou, *Über die Gegenwart eines Cyanwasserstoff liefernden Glucosids in den Blättern des Holunders, Sambucus nigra* L. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. haben, anscheinend unabhängig von GUIGNARD, ebenfalls in den Blättern von *Sambucus nigra* L. ein HCN abspaltendes Glucosid gefunden, welches nach ihrer Ansicht dem Amygdalin sehr ähnlich, wenn nicht mit demselben identisch ist, da es bei der Einw. von Emulsin neben HCN und Glucose auch einen aromatischen Aldehyd liefert. Vf. erklären die Tatsache, dass die Ggw. dieses Glucosids in den Blättern der genannten, weit verbreiteten Pflanze bisher unbekannt geblieben ist, damit, dass diese Blätter im Gegensatz zu den Kirschlorbeerblättern kein Emulsin enthalten. (GUIGNARD will im Gegensatz hierzu in den Blättern des Holunders ein Enzym nachgewiesen haben [Ref.]) 1 kg frischer Holunderblätter lieferten bei der Einw. von Emulsin durch Dest. 126 mg HCN. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 59—61. [3/7.*]) DÜSTERBEHN.

Walther Jones, *Über das Vorkommen der Guanase in der Rindermilz und ihr Fehlen in der Milz des Schweines*. Vf. hat früher gezeigt, dass Milz keine Guanase, wohl aber Adenase enthält (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 35; C. 1904. H. 998). Dagegen kam SCHITTENHELM (Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 228; C. 1905 I. 270) zu dem Resultat, dass Adenase und Guanase identisch sind und ziemlich in allen Organen vorkommen. Die Nachprüfung ergab die Aufklärung dieser Differenz. Schweinemilz, an der Vf. seine Unters. ausgeführt hat, vermag in der Tat nur Adenin in Hypoxanthin zu verwandeln, Guanin aber nicht in Xanthin. Dagegen enthält Rindermilz, mit der SCHITTENHELM operiert hat, beide Fermente, sie ist ausserdem viel reicher an Oxydase, welche Hypoxanthin zu Xanthin und Harnsäure oxydiert. Eine die Guanasewrgk. hemmende Substanz kommt in der Schweinemilz nicht vor. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 84—91. 5/7. [1/5.] JOHN HOPKINS Univ. Physiolog.-chem. Lab.) NEUBERG.

Alfred Schittenhelm, *Zu den Versuchen von Jones, Partridge und Winternitz. Über das Fehlen des Guanin zu Xanthin umwandelnden Fermentes in der Milz und Leber des Rindes*. Vf. hat schon früher behauptet (Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 228; C. 1905. I. 270), dass „Adenase“ u. „Guanase“ entgegen der Behauptung von JONES und seinen Mitarbeitern identisch sind; er zeigt nun, dass Milzextrakt Guanin in a. wie alkal. Lsg. zu Xanthin oxydiert, wenn sie 9 Tage unter Chlf.-Zus. zusammen digeriert werden. Bei gleichzeitigem Durchleiten von O entsteht Harnsäure bis zu 98,8% der Theorie. Das abweichende Ergebnis von JONES (vgl. vorsteh. Mitteil.) kann zum Teil in der Zugabe ungelösten und daher nicht angegriffenen Ausgangsmaterials (Guanins) u. kürzerer Versuchsdauer seinen Grund haben. Jedenfalls enthält Rindermilzextrakt eine Oxydase. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 152—60. 5/7. [10/5.] Göttingen. Lab. der medicin. Klinik.) NEUBERG.

Alexander Ellinger und Max Cohn, *Beiträge zur Kenntnis der Pankreassekretion beim Menschen*. Unterss. von normalem menschlichen Pankreassaft sind spärlich, an einwandfreiem Material haben nur SCHUMM und GLÄSSNER gearbeitet.

Die Vf. haben das Sekret einer länger secernierenden Pankreasfistel untersucht. In guter Übereinstimmung mit den genannten Autoren fanden die Vf. folgende Zus. Wassergehalt 98,8618—98,7386, Trockenrückstand 1,1382—1,2614, n. Gehalt 0,084—0,0765, Globulin 0,0496, Albumin 0,0218, Spez. Gew. 1,008. Der Saft enthielt proteolytisches Ferment niemals vorgebildet, es war erst nach Zus. von Enterokinase aus menschlicher Jejunumschleimhaut wirksam, diastatisches und lipolytisches Enzym waren stets nachweisbar. Die Alkaleszenz des nativen Saftes war für 10,0 ccm = 0,8 ccm $\frac{1}{20}$ -n. H_2SO_4 . Bei Stärkenahrung ist die Menge des abgesonderten Saftes besonders gering, bei gemischter Kost ist sie am reichlichsten. Bemerkenswert ist, daß die Sekretion bei Menschen kontinuierlich, beim Hunde nur während der Versuchszeit stattfindet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 28 bis 37. 5/7. [23/4.] Königsberg i. Pr. Univ. Lab. f. med. Chem. u. exper. Pharmakol.)

NEUBERG.

Alfred Schittenhelm, *Über das urikolytische Ferment*. Das vom Vf. in verschiedenen Organen nachgewiesene harnsäurezerstörende Ferment, das nach Analogie mit der Glykolyse *urikolytisches Enzym* genannt werden soll, läßt sich nach ROSELLS Verf. folgendermaßen isolieren. 400—600 g gut zerkleinertes u. mit Sand zerriebenes Nierengewebe wird mit ca. der Hälfte seines Vol. W. einige Stunden mechanisch geschüttelt, filtriert und dann mit Uranylacetat unter gleichzeitigem Zus. von Na_2CO_3 u. Natriumphosphat ausgefällt, wobei die Rk. stets alkal. bleiben muß. Der Nd. wird mit 0,2%ig. Sodalsg. (600—800 ccm) fein verrieben u. einige Stunden geschüttelt; nach Filtration findet sich das Enzym in Lsg. 250—300 ccm dieser Flüssigkeit zerstören von 0,3 g Harnsäure innerhalb 3 Tagen bei 40° 83 bis 100%. Das Enzym ist nicht isolierbar und wird durch Hitze (bei 80—100°) zersört; es übertrifft an Wirksamkeit das auf etwas andere Weise von WIENER isolierte urikolytische Ferment. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 161—65. 5/7. [10/5.] Göttingen. Lab. der medicin. Klinik.)

NEUBERG.

Alfred Schittenhelm, *Über die Harnsäurebildung und die Harnsäurezersetzung in den Auszügen der Rinderorgane*. Ein weiterer Beitrag zur Kenntnis der Fermente des Nukleinstoffwechsels. Außer in der Rindermilz (Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 228; C. 1905. I. 152) hat Vf. nunmehr nachgewiesen, daß Lunge, Leber, Darm, Muskel und Niere vom Rind die Purinbasen zu Harnsäure umsetzen. Niere, Muskel und Leber vermögen die Harnsäure weiter zu zerlegen, Milz und Lunge besitzen diese Fähigkeit nicht. Rotes Knochenmark scheint sich auch am Purinstoffwechsel zu beteiligen, die Thymus scheint wenigstens die Aminopurine in Oxy-purine zu verwandeln, wenn auch Harnsäure nicht entsteht. Dem 2,8-Oxy-6-aminopurin, das NICOLAÏER nach subkutaner Verabfolgung von Adenin aus Rattenmilz isoliert hat, ist Vf. niemals als intermediäres Prod. begegnet, doch ist durch Unterss. von SALKOWSKI, BURIAN, KRÜGER bekannt, daß ungleiche Tiergattungen sich sehr verschieden im Purinstoffwechsel verhalten. Harnsäurebildung und Zers. sind 2 ganz unabhängige Vorgänge; das folgt sowohl daraus, daß letztere an bestimmte Organe gebunden ist, ergibt sich aber noch deutlicher durch die gelungene Isolierung beider Fermente. Das Enzym, das die Harnsäure erzeugt, kann nach MARTIN JACOBY'S Methode (Ztschr. f. physiol. Ch. 30. 135; C. 1900. II. 683) erhalten werden, das harnsäurezerstörende dagegen nach ROSELLS Verf. Die Zahl der Organe, in denen eine B. von Harnsäure statt hat, ist viel größer als die, welche zerstören. Dabei zeigt sich, daß ohne Sauerstoffzufuhr nur eine Umwandlung der Aminopurine in Oxy-purine sich vollzieht, während bei reichlicher O-Zufuhr glatte Oxydation der Oxy-purine zum 2,6,8-Trioxypurin, zur Harnsäure, erfolgt; das Ferment, das letztere besorgt, hat BURIAN Xanthinoxidase genannt, eine Benennung, der sich Vf. anschließt. — Bei der Autolyse ganzer Organe treten als

Endprodd. in der Regel auch Oxypurine auf; es kann aber auch vorkommen, daß durch die B. von S. wl. Substanzen, wie Guanin, ausfallen und der Einw. der Enzyme entzogen werden. So ist es möglich, einige angegebene Differenzen zu erklären. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 121—51. 5/7. [10/5.] Göttingen. Lab. der medicin. Klinik.)
NEUBERG.

Herm. Hildebrandt, I. *Zur Pharmakologie der Ammoniumbasen.* Es soll untersucht werden, ob die verschiedene Gruppierung der fünf verschiedenen Radikale am Stickstoff, wie sie durch die Arbeiten von M. SCHOLTZ (Arch. der Pharm. 242. 568; Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3627; 38. 595; C. 1904. II. 1509; 1905. I. 750) in den zwei isomeren Additionsprodd. von Halogenalkylen an am N substituiertes Coniin bekannt geworden ist, eine verschiedene physiologische Wrkg. zur Folge hat. — 1. *Äthylbenzylconiniumjodid* (F. 180, bezw. 208°; Mol.-Gew. 373), $C_8H_{16} : N(C_2H_5)(C_7H_7)J$, in wss. Lsg. von 0,373 in 100 ccm. In *Verss. mit Fröschen* wird festgestellt, daß die höher schm. Base eine fast doppelt so starke Wrkg. hat als die niedriger schm. Die eben lähmende Dosis bei der letzteren ist 2,6 mg, bei der ersteren 1,5 mg. — Zwei *Kaninchen* erhalten 25 ccm Lsgg. mit 9,3 cg mittels der Schlundsonde in den Magen und zeigen beide nach wenigen Minuten Nachschleppen der Hinterbeine, das Tier mit der Verb. F. 208° geht am 4. Tag unter mühsamer Atmung ein, das Tier mit der Verb. F. 180° am 9. Tage. — Weiße Mäuse wurden bereits durch 0,3 mg in ca. 15 Min. getötet. — Vergleichsverss. zeigen, daß durch die Überführung des n. Äthylconiins in die quarternäre Base die Giftwrkg. um das 7-, bezw. 12-fache gesteigert wird; völlige Lähmung bei Fröschen rief n. Äthylconiin erst bei einer Dosis von 15 mg hervor, zeigt also ähnliche Wrkg. wie n. Äthylpiperidin. — 2. *Isoamylbenzylconiniumjodide* (F. 170, bezw. 185°, Mol.-Gew. 415), $C_8H_{16} : N(C_6H_{11})(C_7H_7)J$. 0,415%ige Lsgg. 0,6 ccm Lsg. der niedriger schm. Base entsprechen in der Wrkg. 0,5 ccm Lsg. der höher schm. Base, von der 2 mg völlige Lähmung herbeiführt. Durch Ersatz des Äthyls in Äthylbenzylconiin durch Isoamyl steigt bei den niedriger schm. Basen die Intensität um 15%, bei den höher schm. nimmt sie um etwa ebensoviel ab. — 3. *Äthylallylconiniumjodide* (F. 175, bezw. 191°, Mol.-Gew. 323.) Eben lähmend sind 3,1, bezw. 2,7 mg. Ersatz von Benzyl durch Allyl setzt immer die Giftigkeit herab. — 4. *Propylbenzylconiniumjodide* (F. 159, bezw. 197°, Mol.-Gew. 387.) Eben lähmend sind 4,6, bezw. 3,8 mg. Ersatz von Äthyl durch Propyl hat die Giftigkeit vermindert. — 5. *Butylbenzylconiniumjodide* (F. 169, bezw. 188°, Mol.-Gew. 401.) Eben lähmend sind 7,2, bezw. 6,4 mg.

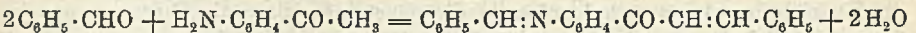
Allgemein läßt sich sagen, daß mit steigendem Atomgewicht eine Verminderung der Giftwrkg. zusammengeht. Die Intensität der Wrkg. bei diesen Ammoniumbasen hängt von dem Bau und der räumlichen Gruppierung der mit dem N verbundenen Radikale ab, sowohl des Alkaloids als auch der zu diesem tretenden Atomkomplexe. Dafür noch einige Belege: 1. *Strychninbrombenzylat*, $C_{21}H_{32}N_2O_2 \cdot C_6H_5CH_2Br$ (Mol.-Gew. 505). Stärker als Strychnin, bewirken 6 dmg bei mittelgroßen Fröschen anhaltende, völlige Lähmung, der nach Übererregbarkeit Erholung folgen kann. Kleine Dosen führen nur zu Übererregbarkeit. — 2. *Strychninjodessigsäuremethylester*, $C_{21}H_{32}N_2O_2 \cdot JCH_2 \cdot COOCH_3$ (Mol.-Gew. 534) und 3. *Brucinbrombenzylat*, $C_{23}H_{36}N_2O_4 \cdot C_6H_5CH_2Br$ (Mol.-Gew. 565) erzeugen bei Dosen von 1,5 mg völlige Lähmung ohne folgende Übererregbarkeit, die auch bei kleinen Dosen nicht beobachtet wird. Ein Kaninchen (1500 g) zeigte nach innerlicher Eingabe von 0,1 g Strychninjodessigsäuremethylester keinerlei Wrkg. — 4. *Cinchoninjodessigsäuremethylester*, $C_{10}H_{22}N_2O \cdot JCH_2COOCH_3$ (Mol.-Gew. 499). Völlige Lähmung bei 3 mg. — 5. *Atropinbrombenzylat*, $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot C_6H_5 \cdot CH_2Br$ (Mol.-Gew. 465). Völlige Lähmung eines Frosches mit 0,6 mg. Im Kaninchenauge deutliche mydriatische Wrkg. Von 0,3 g unter die Rückenhaut erholt sich ein kleiner Hund nach 3 Stdn. — 6. *Tropinjodbenzylat*, $C_8H_{15}NO \cdot C_6H_5CH_2J$

(Mol.-Gew. 359) erzeugt bei 0,06 g, 7. *Tropinodessigsäuremethylester*, $C_8H_{15}NO \cdot JCH_2 \cdot CO_2CH_3$ (Mol.-Gew. 341) bei 0,1 g, trotz des etwas kleineren Moleküls also in fast doppelter Dose, völlige Lähmung. — 8. *Nikotindijodbenzylat*, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot (C_6H_5CH_2J)_2$ (Mol.-Gew. 471). Zur völligen Lähmung des Frosches sind 3 cg nötig. Fünfwertigwerden des Pyrrolidin-N im Nikotin scheint die Giftigkeit herabzusetzen, Fünfwertigwerden des Pyridin-N scheint sie zu verstärken; werden beide NN fünfwertig, resultiert eine mittlere Wrkg.

Vf. hat die von ihm und auch einige von F. LOOS (Inaug. Diss. Giessen 1870) untersuchten Ammoniumbasen nach der Intensität ihrer lähmenden Wrkg. in eine Tabelle geordnet, vom Curarin mit 0,000 008 g bis zum Äthylnikotinsulfat 0,2 g.

Über weitere Verss. des Vfs. mit 3 Paar stereoisomeren Derivaten des Conhydrins (Oxyconiin), $C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, vergl. SCHOLTZ u. PAWLICKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1289; C. 1905. I. 1411). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 76—87. 19/6. Halle a. S. Pharmakolog. Inst.) LEIMBACH.

Herm. Hildebrandt, II. *Über das pharmakologische Verhalten einiger Kondensationsprodukte von p-Aminoacetophenon mit Aldehyden.* Aminoacetophenon selbst bleibt in Dosen von 1,0 g bei einem Kaninchen (1500 g) unwirksam, 2 g erzeugen unvollständige Betäubung. Seine Kondensationsprodukte mit 2 Mol. Aldehyd, wie Benzaldehyd, Toluylaldehyd, Cuminol, Zimtaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal, m- u. p-Nitrobenzaldehyd, die sich in alkoh. Kalilsg. nach der Gleichung:



bilden, rufen keine Betäubung hervor, das Piperonalkondensationsprod. allein eine Lähmung der hinteren Extremitäten. Bei dieser Gelegenheit hebt Vf. hervor, daß das eine Kondensationsprod. des Aminoacetophenons mit 1 Mol. Piperonal: $CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ eine ähnliche Wrkg. wie das mit 2 Mol. hat, während das isomere mit der freien Aminogruppe: $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 : O_2 : CH_2$ wieder die hypnotische Wrkg. des Aminoacetophenons hat.

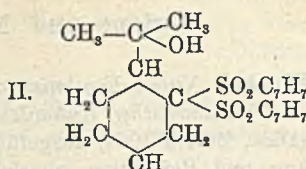
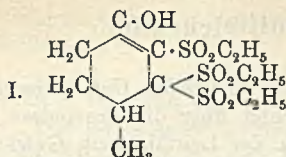
Die Kondensationsprodd. des Aminoacetophenons mit 1 Mol. eines Aldehyds, der eine Phenolhydroxylgruppe besitzt, wie Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd u. Vanillin, z. B. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, erzeugen bei jungen Ratten, in Mengen von 0,2 g eingespritzt, tödliche Betäubung, Kaninchen werden von 2 g nur unvollkommen betäubt.

Vf. kommt zu dem Schlufs, daß der Eingriff von Aldehyden in die NH_2 -Gruppe die Wrkg. des Aminoacetophenons aufhebt, daß aber eine Oxygruppe im Aldehyd sie wieder in Erscheinung treten läßt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 87 bis 90. 19/6. Bonn. Pharmakolog. Inst.) LEIMBACH.

Herm. Hildebrandt, III. *Pharmakologische Studien in der Sulfonylreihe.* Es bedingt keinen Unterschied der physiologischen Wrkgg., ob im Dimethylsulfondi-methylmethan, $(CH_3)_2 : C : (SO_2CH_3)_2$, die beiden CH_3 -Gruppen am Sulfonylrest oder direkt am C durch C_2H_5 - ersetzt werden. Da schien es von Interesse, wie in beiden Fällen der Ersatz der übrigen CH_3 , bzw. der C_2H_5 -Gruppen durch andere Radikale verändernd wirkt.

Phenylmethyl-diäthylsulfonmethan, $CH_3 \cdot C(SO_2C_2H_5) \cdot C_6H_5$ (POSNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3166; C. 1901. I. 27) hat keine narkotischen Eigenschaften. — *Di-phenyl-diäthylsulfonmethan*, $(C_6H_5)_2 : C : (SO_2C_2H_5)_2$ (l. c.), ist stark giftig. 0,5 g töten ein Kaninchen (1000 g) in 24 Stdn. — *n-Butylmethyl-diäthylsulfonmethan*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3$, von POSNER aus Methyl-n-butylketon erhalten, erzeugt in einer Dose von 0,5 g bei einem Kaninchen (1000 g) mehrstündige Betäubung. 0,5 g Sulfonal töteten das Tier in etwa 1 Tage. Propylderivat wirkt stärker als

Sulfonal. Schwächer als das Propylderivat ist das Isopropylderivat. Die Propylverb. löst sich leichter in Öl, als die physiologisch unwirksamen der Reihe. — *Pulegonderivat* (I.) und *Menthonderivat* (II.) (POSNER) erzeugen keine Narkose.



Ohne hypnotische, auch ohne besonders giftige Wrkg. ist das *Äthylidenaceton-trisulfon*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$, während das zweifach phenylierte *Triäthylsulfon-1,3-diphenylbutan*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, sehr different ist. Der eine Phenylrest im *2,2,3-Triäthylsulfon-4-phenylbutan*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$, und im *Allylacetophenonsulfon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1405; C. 1901. II. 214) ist ohne hypnotische und toxische Wrkg. Ohne Einfluss in toxischer Hinsicht war die Phenylgruppe auch bei einer Reihe Verb. mit nur einem Alkylsulfon u. mit einer CO-Gruppe im Mol., wie *Benzalpropiophenonsulfon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; *2-Äthylsulfon-1,3-diphenylpropan*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; *3-Diäthylsulfon-1,5-diphenylpenta-1,4-dien* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1401; C. 1901. II. 214) u. *Benzaldehydbenzoin-sulfon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Ohne hypnotische, aber auch ohne schädliche Wrkg. infolge dazwischen gelagerter CO-Gruppen waren folgende Verb. mit zwei Äthylsulfongruppen an demselben C: *2,2-Diäthylsulfonpentan-3-on*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$; *1-Phenyl-3-diäthylsulfonbutan*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; *2-Diäthylsulfon-3-methylpentan-4-on*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Wirkungslos ist auch das *2,2,5,5-Tetraäthylsulfonhexan*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$, das man sich aus 2-Sulfonal entstanden denken kann, ohne narkotische Wrkg. außerdem: *Äthylisonitrosoacetontrisulfon*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NHO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; *Phtalimidoacetondiamyl* (bezw. *diphenyl*)-sulfon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : (\text{CO})_2 : \text{C}_6\text{H}_4$; *Di-β-diamylsulfonpropylthioharnstoff*, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2\text{NH}]_2 \cdot \text{CS}$; *HCl-Aminosulfonal*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 90–96. 19/6. Greifswald. Chem. Inst.)

LEIMBACH.

Th. Bokorny, *Das Kupfer und die Giftwirkung des destillierten Wassers*. Es ist eine alte Streitfrage, ob das destillierte W. deshalb giftig wirke, weil es Spuren von Kupfersalzen in Lsg. enthalte, die von der kupfernen Destillationsblase herkommen. Besonders empfindlich gegen Kupfersalze sind Algen. Fäden von *Spirogyra* und *Cladophora* zeigten in Kupfervitriol der Verdünnung 1 : 100 Millionen nach 24 Stunden noch deutliche Störungen, sogar bei 1 : 1 Milliarde an einigen Zellen noch schwache Störungen. Es findet offenbar eine allmähliche Aufspeicherung des Giftes in den Zellen statt, das sich mit dem Plasmaciweiß chemisch verbindet. Ähnlich wirken Ag- und Hg-Salze, während Pb und Fe in großen Verdünnungen nicht derartig verbindungsfähig zu sein scheinen. Wie die Pflanzen im Stande sind, Stoffe aus schwächster Lsg. herauszuziehen, kann man bei *Lemma minor* in Lsg. von Methylenblau 1 : 100 Millionen sehr gut verfolgen. Manchmal wird auf die Salzentziehung durch destilliertes W. hingewiesen. Vf. hält diesen Einwand nicht für stichhaltig, da die lebenden Zellen umgekehrt dem umgebenden W. die Nährsalze bis zur völligen Beraubung entziehen. Es bleibt daher zur Erklärung der öfter beobachteten Giftwrkg. des destillierten W. nach Vfs. Ansicht tatsächlich

nichts anderes übrig als die Heranziehung der minimalen, nicht nachweisbaren Spuren von Kupfer in demselben. (Chem.-Ztg. 29. 687—88. 28/6.) Wox.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. Winkel, *Neuere Ergebnisse der physikalisch-chemischen Untersuchung physiologischer und pathologischer Kuhmilch*. Vf. berichtet über die Ergebnisse der von Schnorf (Diss., Zürich 1904) ausgeführten Unters. der Leitfähigkeit, Gefrierpunktniedrigung und Refraktion physiologischer und pathologischer Kuhmilch. Das Leitvermögen ist bei den gleichen gesunden Tieren zu verschiedenen Melkzeiten ziemlich konstant und erleidet während der Aufbewahrung der Milch in Glasflaschen bei 15° innerhalb 48 Stunden keine Veränderung. Durch die Labgewinnung wird das Leitvermögen so lange nicht verändert, als der gebildete Käse in der Molke zurückbleibt. Die Höhe des Leitvermögens der Milch einzelner Viertel desselben Euters ist verschieden und umgekehrt proportional der Milchmenge, während der Gefrierpunkt annähernd derselbe ist. Das Leitvermögen des Kolostrums ist anfänglich n., steigt aber schon beim zweiten Gemelk plötzlich in die Höhe u. fällt in ca. 6 Tagen zur Norm zurück. Die Brunst hat auf die Leitfähigkeit der Milch keinen wesentlichen Einfluss, die Gefrierpunktniedrigung ist jedoch vermehrt. Die Milch euterkranker Kühe weist stets erhöhtes Leitvermögen auf, so dass diese Best. für sich allein schon zum direkten Nachweis von Milchfehlern genügen kann. (Pharm. Zeitung 50. 571—72. 8/7.) DÜSTERBEHN.

Andrea Sanna, *Mittlere quantitative Zusammensetzung der Schafsmilch aus den südlichen Gegenden Sardiniens*. Die gefundenen Durchschnittszahlen enthält die folgende Tabelle:

| Milch von | Jahr | D. | Butter | Kasein | Albumin | Laktin | Asche | Extrakt | W. % |
|------------------------------|------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|--------|
| ASSEMINI (55 Proben) . . | 1900 | 1,0385 | 7,526 | 4,6453 | 1,0083 | 4,0547 | 0,8904 | 18,13 | 81,872 |
| verschied. Orten (15 Proben) | 1900 | 1,0376 | 7,288 | 4,6033 | 1,000 | 4,233 | 0,960 | 18,34 | 81,66 |
| verschied. Orten (62 Proben) | 1901 | 1,0381 | 6,639 | 4,000 | 1,029 | 4,8548 | 0,908 | 17,79 | 82,21 |

Ein Vergleich dieser Zahlen mit den aus der Literatur bekannten Durchschnittswerten zeigt, dass die südsardinische Schafsmilch der anderer Länder an der Zus. durchaus nicht nachsteht. Dabei ist zu bedenken, dass die Viehzucht Südsardiniens noch wenig entwickelt ist, so dass bei rationellerer Betreibung des Ackerbaues u. der Viehzucht auch die Milch an Menge und Beschaffenheit bedeutend gewinnen würde. (Staz. sperim agrar. ital. 38. 289—306. [25/11. 1904.] Cagliari. Chem. Inst. der k. önolog. Schule.) ROTH-Breslau.

A. Funaro und I. Barboni, *Über das Lecithin des Weins*. (Gaz. chim. ital. 35. I. 486—500. 24/6. — C. 1905. I. 552.) ROTH-Breslau.

G. Warcollier, *Über die Gewinnung von süßem Apfelwein*. Zur Gewinnung eines klaren, süßen, moussierenden Apfelweines von angenehmer Blume verfährt man, wie diesbezügliche Verss. ergeben haben, am besten derart, dass man einen Apfelmast, der möglichst wenig O gel. enthält, mit einer begrenzten Menge Hefe versetzt und bei Luftabschluss gären lässt. Unter diesen Bedingungen kommt die

Gärung vor dem vollständigen Verschwinden des Zuckers von selbst zum Stillstand. Zieht man die Fl. sodann unter Luftabschluss ab, so erscheint es ohne weiteres möglich, einen süßen Apfelwein zu gewinnen, welcher die durch die Gärung erhaltenen Eigenschaften unbegrenzt bewahrt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1711—13. [26/6.*])
DÜSTERBEHN.

Thomas L. Osborne und Isaak F. Harris, *Über die Proteinkörper des Weizenkorns. I. Das in Alkohol lösliche Protein und sein Glutaminsäuregehalt.* (Z. f. anal. Ch. 44. 516—25. 5/7. — C. 1905. I. 893.)
BLOCH.

Vasile Dumitriu, *Über die Zusammensetzung des Weizenklebers.* Auf Grund längerer Verss. ist Vf. der Ansicht, daß auch die von RITTHAUSEN aus dem Kleber ausgeschiedenen Bestandteile, Fibrin, Gliadin und Mucedin, nicht Urbestandteile, sondern Umwandlungsprodd. darstellen, die durch die Behandlung mit KOH selbst bei so schwacher Konzentration abgespalten werden. Bei letzterer zeigt eine schwache H₂S-Entw. die Zers. der ursprünglichen Kleberbestandteile an. Vf. glaubt, daß Kleber eine viel einfachere Zus. besitzen wird. (Chem.-Ztg. 29. 689. 28/6. Bukarest.)
Woy.

Frehse, *Seifenfälschungen.* Vf. hat im Verkehr zwei Seifen angetroffen, die nur etwa 15% Seife enthielten, sonst Natronsilikat und W. In frischem Zustande hatten die Seifen ganz das Aussehen n. Seife. Sie enthielten 17,6, bzw. 18,7% Asche, 7,7—8% Fettsäure, 5,11—6,14% SiO₂, Alkalität der Asche als Na₂O: 10,23 bis 9,40%, Gewichtsverlust bei 100°: 69,7—67%. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 237. 15/6.)
Woy.

Pharmazeutische Chemie.

J. Herzog, *Über die verschiedenen Extraktionsmethoden für Drogen zur Gewinnung von Tinkturen und Extrakten.* Vf. hat grob gepulverte Enzian- und Hydrastiswurzel einerseits mit Hilfe des BRUNSSchen Extraktionsapp. (Apoth.-Ztg. 19. 898; vgl. auch S. 160), andererseits durch Maceration, mittels der REALSchen Presse und durch Perkolation unter gleichen Temperatur- und Zeitbedingungen extrahiert und gefunden, daß der Druck die Extraktion nicht vorteilhaft, sondern in den meisten Fällen recht ungünstig beeinflusst, indem er den Extraktgehalt der Auszüge nicht erhöht, sondern wesentlich vermindert. Die Extraktionsmethoden unter Druck sind daher zu verwerfen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 107—17. 148 bis 159. [6/4.*] Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.)
DÜSTERBEHN.

W. Bruns, *Über die Extraktion unter Anwendung von Druck. Die Gewinnung dickflüssiger Extrakte unter Druck. Die Herstellung dickflüssiger Extrakte ohne Eindampfen.* (Chem.-Ztg. 29. 683—84. 24/6. — Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 143—47. [4/5.*]. — Pharm. Centr.-H. 46. 543—45. 13/7. — C. 1905. II. 160.)
DÜSTERB.

E. Beuttner, *Zur Darstellung einer haltbaren Eisenalbuminatlösung.* Es gelang dem Vf. nicht, nach der Vorschrift von CARLSON (C. 1905. I. 1727) ein brauchbares Präparat zu erhalten. Dieser Misserfolg läßt es geboten erscheinen, den Zusatz der Lauge jedem einzelnen Falle anzupassen u. ihn stets nach der Mischung von Eisen und Eiweiß erfolgen zu lassen. Ein Filtrieren, ja selbst ein Kolieren der Eiweißslg. hält Vf. für unnötig, wenn man von frischem Eiweiß ausgeht. Dagegen ist die Forderung CARLSONS, die Eiweißslg. auf einmal zur Eisenlag. zusetzen, begründet, ebenso die Verwendung kleinerer Wassermengen. Auf Grund

der von ihm gesammelten Erfahrungen schlägt Vf. in Anlehnung an die Vorschrift der Ph. H. III. folgendes Verf. zur Darst. von Eisenalbuminatlg. vor: 220 Tle. frisches Eiweiß löst man in 2000 Tln. W., gießt die Lsg. auf einmal zu einer Mischung von 120 Tln. Eisenoxychloridlg. und 2000 Tln. W., neutralisiert die Fl. durch vorsichtigen Zusatz von hundertfach verd. Natronlauge, wäscht den Nd. durch Dekantieren aus, läßt ihn auf einem leinenen Tuch abtropfen u. löst ihn in 3 Tln. Natronlauge. Dieser Lsg. setzt man 2 Tle. aromatische Tinktur, 100 Tle. Zimtwasser, 150 Tle. A. und so viel W. zu, dafs das Gesamtgewicht 1000 Tle. beträgt. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 43. 309—10. 10/11. 1904. Basel.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Hämostypticum Brüninghausen* ist ein mittels A., Ä. und Glycerin unter Druck bei Luftabschluß dargestelltes Fluidextrakt aus 2 Tln. *Secale cornutum* und 1 Tl. *Rhizoma hydrastis canadensis* mit 2,6 % Gesamtalkaloidgehalt. — *Salen* ist eine Mischung der Methyl- u. Äthylglykolsäureester der Salicylsäure, eine ölige, erst zwischen -5 und -10° erstarrende Fl., ll. in A., Ä. Bzl., Ricinusöl, wl. in Olivenöl, leichter in einem Gemisch von Ricinus- und Olivenöl; soll bei Rheumatismus eingerieben werden. — *Ceratum Vaselini* ist eine Mischung aus 5 Tln. weißem, bezw. gelbem Wachs mit 95 Tln. weißer, bezw. gelber Vaseline, die 75 % ihres Gewichts W. aufnehmen kann und an Stelle von Lanolin Verwendung finden soll. — *Dichondra brevifolia*, eine Convolvulacee, hat sich in Form des Extraktes aus Samen und Stengeln als wirksames äußeres Mittel gegen Diphtheritis bewährt. (Pharm. Zeitung 50. 529. 24/6. 552. 1/7.) DÜSTERBEHN.

Russell W. Moore, Untersuchung von Senna. Man kocht 10 g der Droge in einem Literkolben mit W. aus, füllt auf, dampft 200 ccm Filtrat zur Trockne und trocknet im Wassertrockenschranke zur Gewichtsgleichheit. 6 vom Vf. untersuchte Muster hatten 32,75—39,44%, im Durchschnitt 37,06% l. Stoffe, während 28% als Mindestmenge verlangt werden. Eine Extraktion im Soxhletapp. läßt sich nicht durchführen. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 487. 15/5. [19/4.] New-York.) WOX.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Fedorow, Ein besonders interessanter Fall von Kristallogenesis. Die Löslichkeit des Salzes des $i\text{-}\alpha$ -Benzylpiperidins mit Bromkampfersulfosäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{BrSO}_4$, in W. nimmt mit steigender Temperatur sehr stark zu. Kühlt man solche bei höheren Temperaturen gesättigte Lsgg. ab, so scheiden sich aus ihnen zunächst ölige Tropfen ab, die erst später zu Kristallaggregaten erstarren. Vf. beobachtete diese Ausscheidung öligler Tropfen u. ihre nachträgliche Verwandlung in Kristalle in keilförmigen Kapillarräumen u. Mk. und hatte sie eingehend beschrieben. Auf Grund dieser Beobachtungen kommt er zu dem Schlusse, dafs in den betreffenden Lsgg. nur fl. Teilchen des aufgelösten Salzes vorkommen, die sich beim Abkühlen der Lsgg. zu ölartigen Tropfen vereinigen. (Bull. Acad. St. Pétersb. [5] 21. 79—84. 9/6.) v. ZAWIDZKI.

E. Fedorow, Versuch, die Stetigkeit der Kristallisation zu demonstrieren. Gießt man über die Oberfläche einer stark übersättigten wss. Lsg. der Salicylsäure in einem gewöhnlichen Probierrohr etwas Bzl., so wird auch diese Fl. bald übersättigt und scheidet kleine Kristalle aus, die sich an der Trennungsschicht ansammeln, ohne in der wss. Lsg. herunterzusinken. Dort angelangt, rufen sie in der wss. Lsg. strahlige Kristallisation hervor, wobei die sich bildenden außerordent-

lich feinen Nadeln ununterbrochen wachsen, bis sie den Boden des Probirrohres erreicht haben. (Bull. Acad. St. Pétersb. [5] 21. 111—12. 9/6.) v. ZAWIDZKI.

Pierre Weiss, *Magnetische Eigenschaften des Pyrrhotins*. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 19. 537—58. 15/6. — C. 1905. II. 72. 269.) SACKUR.

J. Morozewicz, *Über Beckelith, ein Cero-Lanthano-Didymosilikat von Calcium*. (TSCHERMAKS Mitt. 24. 120—27. — C. 1905. I. 1428.) ETZOLD.

F. Cornu, *Über den Zeophyllit von Radzein im böhmischen Mittelgebirge*. Vf. bestimmte in dem bereits von ZIMMERMANN (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1905. 245 bis 246; C. 1905. I. 1611) beschriebenen Vorkommnis D. 2,748 und fand qualitativ SiO_2 , CaO , H_2O und F (vgl. S. 72). (TSCHERMAKS Mitt. 24. 127—34.) ETZOLD.

O. Fischer, *Über einige Intrusivgesteine der Schieferzone am Nordrande des centralen Granits aus der Umgebung der Sustenhörner (Mittleres Aarmassiv)*. In dem Gebiete sind deutliche Eruptivgesteine und Sedimente nebeneinander gelagert und dynamometamorph verändert, so daß die entstandenen Endglieder oft schwer zu unterscheiden sind. Vf. beschäftigt sich zunächst lediglich mit den Eruptivgesteinen der Granitgneisszone und der Zone der südlichen Gneisse BALTZERS, welche er als Schieferzone des Aarmassivs zusammenfaßt. Der Granit am Nordrand der centralen Zone unterscheidet sich scharf von den anliegenden gequetschten Gneissen, in die er Aplitadern sendet. Er bildet unzählige Abänderungen, von denen eine dunklere (Orthoklas, grünlicher Plagioklas, wenig Quarz und Glimmer in blättrigen Aggregaten) und eine hellere (größere, weißliche Feldspäte, spärlicher Glimmer, mehr Quarz) beschrieben werden. Nach Struktur etc. bilden die Gesteine eine Randfazies des centralen Granits, nach den beigegebenen Analysen gehören sie in die Alkalireihe auf Grund des nach OSANN angestellten Vergleiches (Übergang zwischen basischem Alkaligranit zu Quarzsyenit zwischen den Typen Beaver Creek und Nordmarkit). — Als Granitporphyr sind die von STUDER beschriebenen Porphyre, MÜLLERS Felsitschiefer und Porphyre sowie z. T. BALTZERS Feldspatschiefer zusammenzufassen (die Schiefer vom Kilchli- und Thätlistock sind hiervon abzutrennen, da sie Trümmerstruktur aufweisen). Unter den Granitporphyren sind ein massiger porphyrischer, ein schiefriger porphyrischer und ein dichter felsitischer Typus zu unterscheiden. Je eine Analyse von der Gangmitte und dem Salband eines V. von der Voralp werden gegeben. Das Vorkommen wird zu den Alkaligranitporphyren, Typus Mt. Ascutney, OSANNS gestellt. — Hornblendeminette wird ein Gestein genannt, welches linsenartige Einschlüsse im Granit bildet, aber auch gangartig in 1—2 dm Abstand einen Granitporphyr begleitet. Es besteht aus kleinen Hornblendeprismen und einer Grundmasse von Apatit, Biotit, Magnetit und Hornblende sowie Feldspatresten, Epidot, Quarz und farblosen Glimmerfasern, wird als lamprophyrisches Differentiationsprod. eines granitodioritischen Magmas aufgefaßt, seine Analyse führt aber nicht zu einem der OSANNSchen Typen ähnlichen Werten. — Injektionsamphibolit wird ein basisches geschiefertes Gestein genannt, das von einem Aplit oft innig durchtränkt ist. Sein Chemismus ist analog dem in basischen Gabbros oder in Camptoniten, genetisch mag es in Beziehung zu einem Hornblendeperidotit stehen. Zwischen ihm und dem Aplit hat keinerlei Einschmelzung oder Auflösung stattgefunden. — Von porphyrischen Gesteinen wurde ein Dioritporphyrit, ein Hornblendedioritporphyrit und ein Labradoraugitporphyrit analysiert und beschrieben. — Bezüglich der Differentiations- und Altersbeziehungen der untersuchten, Intrusionen in echten Sedimenten darstellenden Gesteine ist zu sagen, daß ein direkter Zusammenhang mit einem Tiefengestein nicht nachweisbar

war. Man darf auf ein granitodioritisches, intermediäres Magma schließen, das basischer war als der centrale Granit, und von dem dieser, die Granitporphyre, Dioritporphyrite, Aplite und Minetten Differentiationsprodd. sind. (TSCHERMAKS Mitt. 24. 45—112.) ETZOLD.

R. Brauns, *Die zur Diabasgruppe gehörenden Gesteine des Rheinischen Schiefergebirges*. Vf. konnte Strom-, Intrusiv- und Gangdiabase unterscheiden, die sämtlich dem Devon angehören. Die Stromdiabase sind am Ende des Oberdevons am mächtigsten entwickelt und weisen vielfach noch die tauartig wulstige ursprüngliche Oberfläche sowie kugelige Ausbildung auf. Bei den Intrusivdiabasen, denen die eben genannten Merkmale fehlen, fällt auf, daß sie im Mitteldevon primäre Hornblende führen, die in den oberdevonischen nicht vorhanden ist. Gangdiabase sind im Lennegebiet häufig, im Dillenburgischen selten. Mit den oberdevonischen Deckdiabasen steht z. T. Pikrit in genetischem Zusammenhang, indem erstere nach der Tiefe hin ohne merkbaren Übergang aus letzterem, der übrigens im tieferen Mitteldevon gleichfalls Hornblende führt, hervorgehen. Von allen beschriebenen Gesteinen werden, soweit Analysen vorliegen, Formeln nach OSANN berechnet. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 630—38. 22/6.) ETZOLD.

H. Höfer, *Das Erdölvorkommen auf der Insel Zante*. Der Aufsatz ist ein Abschnitt aus ENGLER und HÖFERS Mon.: „Das Erdöl“. Das Vorkommen hat als Bergteer D. 1,02—1,06 und 40% Petroleum und 5% Paraffin. In dem erbohrten Erdöl fand ST. CLAIRE DEVILLE bei D. 0,952 82,6 C, 11,8 H, 5,6 O. Der Teer wird bei Weinstöcken gegen das Ungeziefer verwendet. Seit dem 12. August 1903 läuft auf 3 Jahre wegen der Gewinnung ein Kontrakt zwischen der Regierung und der London Oil Development Cy. Limited. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 338—40. 1/7.) ETZOLD.

Ch. Combes, *Über die behauptete künstliche Herstellung der Diamanten*. Vf., der schon früher (Mon. scient. [4] 17. 785; C. 1903. II. 1410) die Resultate der Arbeiten MOISSANS über die Gewinnung künstlicher Diamanten besprochen, wendet sich von neuem gegen die Annahme eines starken Drucks im Inneren der abgekühlten Metallschmelze, die MOISSAN zur Erklärung der B. des Diamants macht, bestreitet ferner die Zuverlässigkeit der Analysen, sieht auch in den optischen Befunden mehr einen Beweis gegen als für die Existenz eines wirklichen Diamants und citiert eine wenig bekannte Arbeit von LEON FRANK (Stahl und Eisen, Juni 1897): „Über ein kohlenstoffreiches, diamantähnliches Siliciumcarbid“ mit 14,34% Si u. 84,95% C, zu dem seiner Ansicht nach der Diamant MOISSANS ein Analogon bildet. (Mon. scient. [4] 19. II. 492—97. Juli.) LEIMBACH.

Analytische Chemie.

Alfred H. White u. E. D. Campbell, *Verbesserungen am Apparat zur Gasanalyse*. Vf. beschreiben verschiedene Modifikationen des HEMPELSCHEN App. zur Gasanalyse. Die Einzelheiten sind aus den Skizzen und der Beschreibung des Originals zu entnehmen. Die Glasapp. wurden nach den Angaben der Vf. von GREINER u. FRIEDRICHS in Ilmenau (Thüringen) angefertigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 732—36. Juni. Univ. of Michigan. Chem. Lab.) ALEXANDER.

H. N. Morse u. L. S. Taylor, *Eine elektrische Methode zur Verbrennung organischer Verbindungen*. Vf. beschreiben Methoden zur Verbrennung organischer Verb. auf elektrischem Wege. Der angewandte App. in seiner einfachsten Form

ist in Fig. 15 abgebildet. Er besteht aus einem dünnwandigen, einerseits geschlossenen Glasrohr von 350 mm Länge 15 mm innerem Durchmesser. Durch den das offene Ende verschließenden Kautschukstopfen wird eingeführt: 1. das Porzellanrohr *c* (Länge 250 mm, Durchmesser 6 mm); 2. das Glasrohr *k*, durch das die Verbrennungsprodd. in die Absorptionsgefäße eintreten; 3. ein ziemlich dicker Platindraht, der von *f* bis *j* reicht. Das Porzellanrohr *c* ist außerhalb des Stopfens mit einem verzweigten Glasrohr *d* mittels Kautschukschlauch verbunden. Das letztere ist mit einem Stopfen *g* versehen, durch den der Platindraht *e* führt. Dieser reicht

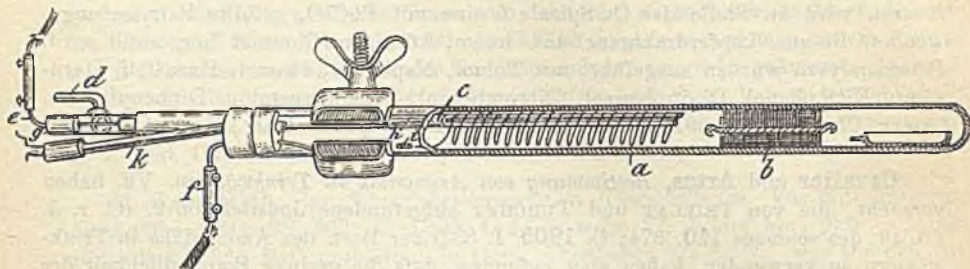


Fig. 15.

in das Porzellanrohr bis zum Punkt *h*, wo er mit einem dünneren Platindraht verbunden ist. Der dünnere Draht ist ca. 1,75 m lang und wiegt gegen 2,5 g. Von der Verbindungsstelle mit dem dickeren Drahte bei *h* geht er durch das Porzellanrohr an dessen inneres Ende und kehrt an der Außenseite in einer Anzahl freischwebender Windungen zum Punkte *j* zurück, wo er mit dem stärkeren Draht *f* verbunden ist. Eine ca. 60 mm lange Kupferspirale ist zwischen das Ende des Porzellanrohres und das die zu verbrennende Substanz enthaltende Schiffchen eingeschaltet. O_2 oder Luft, die bei der Verbrennung gebraucht werden, treten in den App. bei *d* ein u. erwärmen sich, während sie über den im Inneren des Porzellanrohres befindlichen Teil des Platindrahtes streichen. Der überschüssige O_2 und die Verbrennungsprodd. passieren die Windungen an der Außenseite, wo die Verbrennung zu Ende geführt wird.

Bei Ausführung der Verbrennung wird nach der Beschickung des Rohres und dem Ansetzen der Absorptionsgefäße die Stromverb. hergestellt, und der Strom allmählich gesteigert, bis die Drahtwindungen eine dunkelrote Färbung angenommen haben. Dann wird die Kupferspirale *b* mit Hilfe eines Gasbrenners, der eine breite Flamme gibt, so hoch erhitzt, daß das Kupfer durch den aus dem Porzellanrohr austretenden, erhitzten O_2 leicht oxydiert wird. Die Substanz im Schiffchen wird dann mit demselben Brenner oder mit einem anderen, der in der Hand gehalten wird, erhitzt. Die Erhitzung und der Sauerstoffstrom werden so reguliert, daß wenigstens die Hälfte der Kupferspirale oxydiert bleibt. Wenn die Substanz vollkommen verbrannt ist, wird Luft durchgeleitet, bis die Verbrennungsprodd. verdrängt sind. Die Spirale darf nicht zu eng gewickelt sein, damit die Diffusion der Gase frei erfolgen kann. Der durch das Porzellanrohr eingenommene Teil des Glasrohres wird unten durch eine Asbestrinne, oben durch Glimmer geschützt. Beim Abkühlen des Rohres ist Sorgfalt nötig. Der Strom muß sehr allmählich reduziert werden, und es empfiehlt sich, den hinter dem Porzellanrohr befindlichen Teil des Glasrohres anzurufen. Die Windungen des Drahtes dürfen weder während des Erhitzens, noch während des Abkühlens das Glas berühren. Die Verbrennung erfordert gewöhnlich ca. eine halbe Stunde. Während der Zeit der höchsten Erhitzung ist ein Strom von ca. 3,6 Ampère Stärke und 54 Volt Spannung erforder-

lich. An Stelle des einseitig geschlossenen Rohres kann auch ein längeres beiderseitig offenes Rohr verwendet werden. Es ist dann noch eine zweite Kupferspirale hinter dem Schiffchen erforderlich, und während der Verbrennung muß ständig ein langsamer Strom von O_2 oder Luft von hinten durch das Rohr geleitet werden. Bei der Verbrennung N-haltiger Substanzen wird (in das beiderseitig offene Rohr) zwischen das Porzellanrohr und die Spirale b eine dritte, 100 mm lange reduzierte Kupferspirale eingeschaltet und der O_2 -Strom so reguliert, daß nur ca. ein Viertel von b oxydiert wird. Bei halogenhaltigen Verbb. wird dicht am Ende des Porzellanrohres eine ca. 50 mm lange Ag-Spirale eingelegt. Bei S-haltigen Substanzen wird an Stelle der Cu-Spirale b eine mit $PbCrO_4$ gefüllte Patrone angewendet, die aus Kupferdrahtgaze und losem, körnigem Chromat hergestellt wird. Beleganalysen wurden ausgeführt mit Toluol, Naphtalin, Benzol, Harnstoff, Harnsäure, Nitrophenol, Dinitrobenzol, Dibrombenzol, Trichloroacetal u. Diphenylsulfon. (Amer. Chem. J. **33**. 591—603. Juni. [1/3.] JOHN HOPKINS UNIV.) ALEXANDER.

Cavalier und Artus, *Bestimmung von Ammoniak in Trinkwässern*. Vff. haben versucht, die von TRILLAT und TURCHET aufgefundenene Jodstickstoffrk. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 374; C. **1905**. I. 832) zur Best. des Ammoniaks in Trinkwässern zu verwenden, haben aber gefunden, daß die geringe Empfindlichkeit der Rk. — 2 mg NH_3 pro l — ihre direkte Anwendung bei der Mehrzahl der Trinkwässer ausschließt. Es ist ein starkes Eindampfen der Wässer erforderlich, was der neuen Methode ihren Hauptvorteil vor der alten NESSLERSchen nimmt. Das rasche Verschwinden des Jodstickstoffnd. — die schwarze Färbung verblasst bereits nach einer Minute und ist nach 2—3 Minuten völlig verloren gegangen — macht außerdem die kolorimetrische Best. sehr unsicher. Bei der Unters. der Trinkwässer scheint das neue Verf. keinen Vorteil vor der SCHLOESSING-NESSLERSchen Methode zu bieten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 745—47. 5/7. Rennes. Fak. d. Wiss.)

DÜSTERBEHN.

B. M. Margosches, *Zur Verwendung des Benzols, bezw. Toluols als Indikator in der Jodometrie*. Das von SCHWEZOW (Z. f. anal. Ch. **44**. 85; C. **1905**. I. 1046) als Indikator für die Jodometrie empfohlene Bzl. wird zwar in der didaktischen Literatur nicht erwähnt, ist aber schon von MORIDE im Jahre 1852 (C. r. d. l'Acad. des sciences **35**. 789) angegeben worden. Toluol haben schon DITZ u. MARGOSCHES (Chem.-Ztg. **28**. 1191; C. **1905**. I. 293) als Indikator verwendet. (Z. f. anal. Ch. **44**. 392—95. Juni. [März.] Brünn. K. K. deutsche techn. Hochschule.) WOY.

Stanley R. Benedict u. J. F. Snell, *Eine Methode zum Nachweis der häufiger vorkommenden Säuren*. Vff. teilen einen *systematischen Analysengang zum Nachweis der häufiger vorkommenden Säuren* mit, der sich an den von BAILEY u. CADY („A Laboratory Manual of Qualitative Analysis“ 4. Auflage 1901) angegebenen Analysengang anschließt, sich aber wesentlich von demselben unterscheidet. Die Vorteile der angegebenen Methode bestehen darin, daß wie bei den Methoden von BAILEY u. CADY und ABEGG u. HERZ (Z. f. anorg. Ch. **23**. 236; C. **1900**. I. 923) die Mehrzahl der Anionen in einem Teile der Lsg. nachgewiesen und nacheinander entfernt wird, daß die Gruppen so klein als möglich u. die zeitraubenden Operationen des Destillierens u. Eindampfens tunlichst vermieden worden sind. Ferner ist durch die Einführung von Vorproben der Analysengang bei Abwesenheit gewisser Gruppen verkürzt worden. Die Lsg. wird wie gewöhnlich durch Kochen mit konz. Soda-lsg. hergestellt. Die Vorproben dienen einerseits zum Nachweis von Halogen- und Nitritionen, andererseits von Cyanid-, Arsenit- und Jodidionen. Die Gruppen umfassen: I. Gruppe. $Fe(CN)_6^{4-}$, SCN^- , $Fe(CN)_6^{3-}$, CN^- , J^- , Br^- u. Cl^- . — II. Gruppe. ClO_3^- . — III. Gruppe. AsO_3^{3-} . — IV. Gruppe. SO_4^{2-} . — V. Gruppe. SO_3^{2-} . —

VI. Gruppe. C_2O_4'' u. CrO_3'' . — VII. Gruppe. AsO_4''' u. PO_4''' . — VIII. Gruppe. BO_3' und $C_4H_4O_6''$. — IX. Gruppe. S'' , NO_2' , NO_3' , $C_2H_3O_2'$, SiO_3'' , (AsO_4''') . — X. Gruppe. CO_3'' . Betreffs der Einzelheiten in der Ausführung muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 736—44. Juni. Univ. of Cincinnati. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Carl Friedheim, *Kritische Studien über die Anwendung des Wasserstoffsperoxyds in der quantitativen Analyse*. Vf. u. BRÜHL haben (Z. f. anal. Ch. 38. 681; C. 1900. I. 315) nachgewiesen, daß die von JANNASCH vorgeschlagenen Trennungsmethoden mit H_2O_2 nicht die ihnen von letzterem zugeschriebene Anwendbarkeit besitzen. Auf diese Arbeit hat sich JANNASCH in einem Anhang der 2. Auflage seines „Praktischen Leitfadens der Gewichtsanalyse“ nunmehr geäußert. Wiewohl JANNASCH die Berechtigung der früheren Kritik bestreitet, hat er tatsächlich im Buche selbst im Sinne der Kritik Änderungen getroffen, worauf Vf. hinweisen will. (Z. f. anal. Ch. 44. 388—92. Juni [Februar]. Bern. Anorg. Labor. d. Univ.) Woy.

B. N. Gottlieb, *Zur Schwefelbestimmung in Kiesabbränden*. Zur Mitteilung von JENE (Chem.-Ztg. 29. 362; C. 1905. I. 1432) weist Vf. darauf hin, daß es Pyrite gibt, die bis 6% BaO enthalten, in ihren Abbränden bis 8,5%, was für den entsprechenden Schwefel bis 1,8% ausmacht. Bei derartigen Pyriten stellen sich selbstverständlich zwischen der nassen Aufschließung und der Schmelzmethode die von JENE beobachteten Unterschiede ein. Zur Frage, ob beim Lösen von Kiesabbränden in Königsw. H_2S entweichen kann, bemerkt Vf. aus seinen Erfahrungen, daß gut abgebrannte Pyrite nie H_2S entwickeln, dagegen bei schlecht oder ganz unvollständig gerösteten Erzen, die noch ziemlich viel Eisensulfür enthalten, eine solche Entw. mit Abscheidung von S stattfinden kann. Der zu kleinen Klümpchen zusammenschmelzende S l. sich nicht mehr in Königsw. Durch Zugabe von Brom zu Königsw. und verlangsamtes Lösen wird ein S-Verlust vermieden. Die Schmelzmethode übertreffen die nasse Aufschließung durch Raschheit der Aufschließung u. Abwesenheit der lästigen Säuredämpfe. Sie geben den Gesamtschwefel. (Chem.-Ztg. 29. 688—89. 28/6.)

Woy.

W. L. Dubois, *Bestimmung von Schwefel und Phosphorsäure in Nahrungsmitteln, Fäces und Urin*. Im Anschluß an frühere Mitteilungen (vgl. LE CLERC u. DUBOIS, Journ. Amer. Chem. Soc. 26. 1108; C. 1904. II. 1338) beschreibt Vf. eine Modifikation der von NEUMANN und MEINERTZ (Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 37; C. 1904. II. 1622) angegebenen Methode zur *Veraschung von Nahrungsmitteln und Fäces*. 4 g frische oder 2 g getrocknete Nahrungsmittel oder 1,5 g getrocknete Fäces werden in einem 100-ccm-Nickeltiegel, bei trocknen Materialien nach Anfeuchtung mit 2 ccm W., mit 5 g wasserfreier Soda und 5 g Na_2O_2 innig gemischt. Bei getrockneten Fäces kann Na_2O_2 auf einmal zugesetzt werden, bei getrockneten Nahrungsmitteln wird erst die Hälfte u. nach kurzem Stehen der Rest zugemischt. Der Tiegel wird über einer kleinen Spiritusflamme erhitzt, bis die M. trocken ist (ca. $\frac{1}{2}$ Stde. lang), dann wird die Flamme gesteigert u. erhitzt, bis die M. zerfällt und leicht gepulvert werden kann. Die M. wird nun erkalten gelassen, nach dem Erkalten gepulvert, mit Na_2O_2 bedeckt u. zuerst über mäßiger Flamme, schließliclich über dem Gebläse bis zur Verflüssigung erhitzt. Der geschmolzenen M. wird noch etwas Na_2O_2 zugesetzt, damit die Oxydation sicher vollständig ist. In der Lsg. der erkalteten Schmelze werden S und H_3PO_4 wie bei der OSBORNESchen Methode bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 729—32. Juni. U. S. Dep. of Agr., Bureau of Chemistry.)

ALEXANDER.

C. Blacher und U. Koerber, *Die maßanalytische Bestimmung der gebundenen*

Schwefelsäure. Vf. sind bei ihren Verss., eine einfache maßanalytische Methode für Sulfate auszuarbeiten, zu einem ähnlichen, aber etwas einfacherem Verf. gekommen wie MONHAUPT (Chem.-Ztg. 28. 1125; C. 1905. I. 296). Sie titrieren die sd. Lsg. nach Zusatz von 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Sodalsg. u. A., Phenolphthalein als Indikator, durch $\frac{1}{10}$ -n. BaCl₂-Lsg. bis zum Verschwinden der Rötung. (Chem.-Ztg. 29. 722 bis 723. 5/7. Riga. Chem.-techn. Labor. des Polyt. Inst.) Woy.

F. Winteler, *Über Gehaltsbestimmung hochkonzentr. Salpetersäure.* Die moderne Sprengstofftechnik verlangt bei hochkonz. HNO₃ möglichst wenig N₂O₅. So darf Mischsäure vielfach nicht mehr als 0,1% N₂O₅ enthalten. Ein Gehalt an N₂O₅ beeinflusst nun in auffallender Weise die D. hochkonz. HNO₃, worauf bei der Tabelle von LUNGE und REY nicht genügend geachtet worden zu sein scheint. Vf. hat mit reiner S. bei 15° eine Neubest. der D. ausgeführt, deren Ergebnis von der LUNGE-REYSchen Tabelle wesentlich abweicht (bis 2,5%) und zwar niedriger auskommt. Vf. teilt die von 47,0° Bé. in $\frac{1}{10}$ ° fortschreitende Tabelle mit. (Chem.-Ztg. 29. 689. 29/6.) Woy.

Otto Seib, *Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten.* In Belgien werden Superphosphate fast nur nach dem Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure verkauft. Die offizielle PETERMANNsche Methode ist aber für den Fabrikbetrieb zu langwierig. Nach dem folgenden Verf. erhält Vf. in kurzer Zeit Ergebnisse, die mit denjenigen der PETERMANNschen Methode nahezu völlig übereinstimmen. Man mischt 20 ccm konz. H₂SO₄ mit 80 ccm W. vorsichtig in einem Becherglase, verreibt 10 ccm hiervon in einem kleinen Mörser mit 2,5 g Superphosphat, gießt die Fl. in einen $\frac{1}{4}$ l-Kolben, wiederholt dieses dreimal, spült dann das Superphosphat mit dem Rest der H₂SO₄ in den Kolben u. schüttelt $\frac{1}{2}$ Stunde in einem Schüttelapp. Alsdann kühlt man den Kolben ab, füllt mit dest. W. zur Marke auf, filtriert und bestimmt in 50 ccm des Filtrats die Phosphorsäure in gewöhnlicher Weise mittels Magnesiummischung. (Z. f. anal. Ch. 44. 397—98. Juni. Neerpelt (Belgien). Schwefelsäure- u. Düngerfabrik.) Woy.

L. Schucht, *Die freie Säure in Superphosphat.* Nach einer kurzen Übersicht über die bisherigen Methoden, die freie S. im Superphosphat zu bestimmen, berichtet Vf. über seine Verss., eine brauchbare Methode zu schaffen. Es gelang dies einerseits durch Umwandlung von Fe₂O₃ + Al₂O₃ in Oxalate, andererseits durch Verschärfung des Umschlages, die durch Zugabe einer NaCl-Lsg. eintritt. 500 ccm einer Superphosphatlsg. 20 g : 1 l versetzt man mit einer zur Kalkfällung nahezu genügenden Menge von neutralen Kaliumoxalat, die man durch einen Vorvers. ermittelt hat, kocht auf, filtriert, versetzt nach dem Erkalten 200 ccm des Filtrats mit 40 ccm einer 4-n. NaCl-Lsg. u. titriert mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH, Methylorange als Indikator. Die Fl. muß nach dem Titrieren klar bleiben, sonst ist eine neue Probe mit mehr Kaliumoxalat auszusetzen. Bei Verwendung eines hellblauen Titrierglases auf weißer Unterlage erscheint die Fl. beim Farbenumschlage plötzlich grün.

Bei einem zweiten Verf., das mit dem eben beschriebenen sehr gute Übereinstimmung gibt, wäscht Vf. 5 g Superphosphat in dünner Schicht auf dem BÜCHNERschen Schnellfiltriersiebe von 9 cm Durchmesser ausgebreitet, zehnmal mit neutralem, wasserhellem Aceton, so daß jedesmal die Schicht bedeckt ist. Man verbraucht etwa 75 ccm Aceton. Zum Filtrat gibt man ca. 200 ccm W. und titriert nach Zugabe von Natriumoxalat u. NaCl-Lsg. wie vorher. Sollte durch die hinzugefügten Na-Salze ein die Titration störender Nd. von Na₂SiF₆ entstehen, so ist dieser abzufiltrieren.

Durch die Arbeit von GERHARDT (Chem.-Ztg. 29. 178; C. 1905. I. 957) u. die

folgenden Auseinandersetzungen ist nur Unklarheit geschaffen. Im Superphosphat soll freie H_3PO_4 in Ggw. saurer Phosphate bestimmt werden, aber nicht der Aciditätsgrad. (Z. f. angew. Ch. 18. 1020—23. 30/6. [25/4.]) Woy.

G. Sellier, *Der Nachweis von Borsäure in Nahrungsmitteln*. Will man Nahrungsmittel veraschen, um den Nachweis geringer Mengen Borsäure zu ermöglichen, so darf man sich nicht mit Verkohlungen und Auslaugung begnügen, da die Kohle den Hauptteil der Borsäure in einer durch W. nicht auszuwaschenden Form zurückhält. Dagegen ist das Verf. von KJELDAHL zur Zerstörung der organischen Substanz sehr gut brauchbar. Z. B. erhitzt man 10 g Eialbumin mit 10—12 ccm H_2SO_4 , bis man eine klarbraune Fl. erhält, kühlt ab u. gibt direkt 10 ccm Methylalkohol zu. Man erhitzt u. entzündet die zum Kolbenhals herausströmenden Dämpfe. Bei diesem Verf. wird auch HCl , die zur störenden B. von Chlormethyl führen könnte, beseitigt. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 235—36. 15/6.) Woy.

Ferdinand Seemann, *Studien über die quantitative Bestimmung und Trennung der Kieselsäure und des Fluors*. Vf. hat die bisher bekannten Methoden der SiO_2 - und F-Best. in Fällen, wo diese beiden Körper sich nebeneinander vorfinden, einer Nachprüfung unterzogen. Zunächst wurde eine Reihe von Verss., über den Grad der Löslichkeit der aus alkal. Lsg. gefällten, gallertartigen SiO_2 ausgeführt, deren Anordnung und Ergebnis mitgeteilt werden. Vf. kommt zu folgenden Schlüssen: Die Abscheidung der SiO_2 mit Quecksilberoxydammoniumcarbonat ist, wenn die mit dem Reagens im Überschusse versetzte Lsg. ein- bis zweimal zur Trockne verdampft wird, die vollkommenste. Sie bietet auch die einfachste Wägung des SiO_2 -Anhydrids, das durch direktes Glühen des durch Abfiltrieren u. Auswaschen gereinigten Nd. erhalten werden kann. Die Fällung der SiO_2 mit ammoniakal. Zinklsg. steht diesem Verf. nicht nur in Bezug auf die Genauigkeit der Resultate, sondern auch in Bezug auf die Einfachheit des Verf. nach. Die Abscheidung der SiO_2 ohne Eindampfen der Fl. aus alkal. Lsg. ergibt wegen der Löslichkeit des kolloidalen SiO_2 -Hydrates ungenügende Resultate. Zusatz von neutralen Salzen erniedrigt zwar die Löslichkeit der kolloidalen SiO_2 , hebt dieselbe aber nicht vollständig auf. Das beschriebene Verf. der Fällung mit Quecksilberoxydammoniumcarbonat eignet sich vortrefflich für die Trennung der SiO_2 von Fluor, da es nach der Abscheidung der SiO_2 eine Lsg. liefert, in welcher das Fluor direkt bestimmt werden kann. Die Best. des Fluors als CaF_2 ist nicht empfehlenswert u. ist für diese Best. entweder die Methode von FRESENIUS, BRANDL, OETTEL oder jene von CARNOT oder OFFERMANN vorzuziehen. (Z. f. anal. Ch. 44. 343—87. Juni. Prag. Chem. anal. Inst. der deutschen techn. Hochschule.) Woy.

Eduard Jordis, *Silikatanalyse*. I. Vf. berichtet über seine Erfahrungen, die er aus der großen Zahl von Silikatanalysen mit seinen Schülern gesammelt hat. Er bespricht zunächst die Analysen der reinen Erdalkalisilikate und weist darauf hin, daß schon eine geringe Verunreinigung mit Alkali Ursache zu einem Verlust an SiO_2 bedeute. Alle Erdalkalisilikatanalysen weisen eine geringe konstante Differenz gegen 100% auf. Diese könnte einmal durch das Eisen entstehen, ist aber auch durch die Löslichkeit der Kieselsäure in den benutzten Lösungsmitteln bedingt. Es konnte aber auch eine Fehlerkompensation nachgewiesen werden, denn es zeigte sich, daß die Kieselsäure Mineralsäure sehr fest gebunden hält, so daß sie beim Glühen nicht entweicht, sondern nur beim wiederholten Eindampfen mit W., daß ferner bei den Analysen Verunreinigungen durch die benutzten Gefüße und Reagenzien in die Kieselsäure gelangen. Vf. hält es für nicht wahrscheinlich, daß die Kieselsäure im Momente der Abscheidung flüchtig ist, wie

F. KEHRMANN annimmt. (Z. f. anorg. Ch. 45. 362—67. 8/7. [12/5.*] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Karl Novotny, *Titrimetrische Methode zur Bestimmung von NaOH neben Na₂CO₃*. Zur titrimetrischen Best. von NaOH neben Na₂CO₃ titriert man nach CL. WINKLER in einer Hälfte der Lsg. die gesamte Alkalität mit einer starken Mineralsäure u. Methylorange als Indikator, in der anderen nach Zusatz von BaCl₂ die freie Lauge mit Oxalsäure u. Phenolphthaleïn. Theoretisch leidet die Methode an dem Fehler, daß das ausgefällte BaCO₃ nicht völlig unlöslich ist u. daher unter Umständen ebenfalls Oxalsäure verbraucht. Drückt man dagegen durch reichlichen BaCl₂-Zusatz die Löslichkeit des Carbonats stark herab, so wird diese Ungenauigkeit vermieden. Dann kann auch zweckmäßig mit Salzsäure anstatt mit Oxalsäure titriert werden wodurch die B. von schwerlöslichem Bariumoxalat verhütet wird. (Z. f. Elektrochemie II. 453—55. 14/7. [1/6.] Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule. Karlsruhe.) SACKUR.

K. K. Järvinen, *Über die Bestimmung von Magnesium und Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat*. Auch die reinsten MgCl₂-Präparate des Handels enthalten beträchtliche Mengen, 1—2%, Alkalisalze, von denen sie durch Umkristallisieren nicht befreit werden können. Zur Reindarst. calciniert man erdalkalifreies MgCl₂ mit etwa der gleichen Menge reiner Oxalsäure, wäscht mit h. W. aus u. l. in HCl. Bei einer vergleichenden Prüfung der üblichen Methoden von FRESENIUS, GIBBS u. NEUBAUER fand Vf., daß bei FRESENIUS das Resultat nicht so sehr von der Menge des zugesetzten NH₃, als von irgend einem anderen Umstande bei der Fällung, vielleicht von dem schnelleren oder langsameren Zufließenlassen der Phosphatlg., abhängt. Im allgemeinen wird zu wenig erhalten, in Ggw. größerer Mengen Ammoniumsalze zu viel. Statt 0,4168 g Mg₂P₂O₇ wurden bei 12 Verss. 0,4088 bis 0,4193 g erhalten. Der Nd. nach GIBBS enthält zuviel P₂O₅, die sich sehr schwer verflüchtigt. Auch nach NEUBAUER erhält man aus gleichem Grunde ein zu hohes Ergebnis.

Nummehr prüfte Vf. seine Abänderung der P₂O₅-Best. (Z. f. anal. Ch. 43. 279; C. 1904. II. 152) auch bei der MgO-Best. und erhielt auf folgende Weise immer richtige Resultate: Man setzt zu der wenig Ammoniumsalze enthaltenden Lsg. Lackmoid u. neutralisiert genau, tröpfelt langsam eine genügende Menge Diammoniumphosphatlg. zu, zu der noch etwas NH₃ zugesetzt ist, auf 0,42 zu bildendes Mg₂P₂O₇ 20 ccm einer n. Diammoniumphosphatlg., die aufs Liter 40 ccm 10%iges NH₃ enthält. Dann fügt man tropfenweise 1%iges NH₃ zu, bis die Lsg. stark nach NH₃ riecht, setzt jetzt erst $\frac{1}{8}$ des Vol. 10%iges NH₃ zu, filtriert nach 2 Stunden, trocknet das Filter u. verascht es getrennt. Man glüht nur mäßig oder nur kurze Zeit vor dem Gebläse, denn P₂O₅ im Mg-Pyrophosphat scheint etwas flüchtig zu sein. Wenn der Nd. auch etwas grau bleibt, so enthält er doch nur kaum wägbare Mengen Kohle, die das Ergebnis nicht beeinflussen. Mehr als 5 g Ammoniumsalze veranlassen ein zu hohes Ergebnis. Einmal ausgefallenes Mono-Mg-Ammoniumphosphat wandelt sich nicht mehr durch Digerieren im Wasserbade in Diphosphat um. Einmal ausgefallenes Diphosphat ändert sich aber auch nicht.

Ferner hat Vf. die Fällung in Siedehitze studiert. Man erhitzt die stark ammoniakal. gemachte 20—30 ccm 10%iges NH₃ enthaltende Fl. zum Sieden, tröpfelt langsam Ammoniumphosphat zu, versetzt mit NH₃ und läßt erkalten. Der grobkristallinische Nd. enthält sodann nur Diphosphat. Der Vorteil dieses Verf., das dem Vf. als das bequemste und zuverlässigste erscheint, ist, daß fast beliebige Mengen Ammoniumsalze vorhanden sein können, auch Ammoniumoxalat nicht stört. Es eignet sich umgekehrt auch zur P₂O₅-Best. Was die Anwendung von verschie-

denen Phosphaten, wie Ammonium-, Natrium- u. Natriumammoniumphosphat zum Fällen betrifft, so glaubt Vf. nicht, daß sie auf verschiedene Weise wirken, er bevorzugt das Ammoniumphosphat. (Z. f. anal. Ch. 44. 333—42. Juni [Februar]. Helsingfors. Staatslabor.) Woy.

W. B. Giles, Thorerde. *Bestimmung und Trennung derselben von den Oxyden der Yttrium-Ceriumgruppe.* Vf. hat nach zahllosen Verss. gefunden, daß Bleicarbonat ein Reagens ist, das für die Trennung der Thorerde und anderer seltener Oxyde sehr wertvoll ist. Wenn man eine salpetersaure Lsg. dieser Stoffe benutzt und mit überschüssigem reinem PbCO_3 behandelt, so wird ganz gefällt: Th, Zr, $\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, langsam und unvollkommen UO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , nicht gefällt Ceroyd, La, Ne, Pr, Yt, Sa und die Yttererden. Zur Darst. des notwendig reinen Pb-Carbonats löst man $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in ca. 5 Teilen W. bei 70° und fügt eine Lsg. von NH_4 -Sesquicarbonat hinzu. Die Lsg. wird gut umgerührt und von Zeit zu Zeit auf Fe geprüft. Wenn das Fe gefällt ist, filtriert man und läßt in eine überschüssige Lsg. einer klaren, gesättigten Lsg. von NH_4 -Sesquicarbonat laufen. Dann läßt man absitzen, dekantiert und wäscht wiederholt, bis $\frac{1}{2}$ l der Waschl. auf 2 Tropfen $\frac{1}{1}$ -n. HNO_3 sauer reagiert. Dann sammelt man das Pb-Carbonat auf einem Filter, trocknet es zur Paste und bewahrt es in einer weithalsigen Flasche auf. Man verfährt nun zweckmäßiger, um Spuren fremder Erden aus käuflichem Th-Nitrat zu entfernen, so, daß man 1—2 g in 100 ccm W. löst, H_2S zur Reduktion des Cerisalzes einleitet, das Gas wegkocht und durch W. das ursprüngliche Volumen wieder herstellt. Nach dem Abkühlen setzt man Pb-Carbonat hinzu und sammelt den Nd. auf einem Filter. Durch wenig HNO_3 bringt man den Nd. in Lsg., befreit diese durch H_2S von Pb und fällt das Th durch NH_3 . Vf. zeigt noch, daß es gelingt, aus rohem Ceriumnitrat des Handels, welches von Th frei sein sollte, durch einmalige Behandlung seiner Lsg. mit PbCO_3 0,602% Th-Oxyd zu entfernen. (Chem. News 92. 1—3. 7/7.) MEUSSER.

J. Brand, Eine rasche Methode zum Nachweis von Spuren von Zink in Würze, Bier, Wein etc. Bekanntlich gibt Ferrocyankalium mit Zinksalzen in salzsaurer Lsg. Ndd. In rein wss. Lsgg. ist der Nd. von gelatinöser Beschaffenheit und kaum filtrierbar. In Ggw. auch nur geringer Mengen eiweißartiger Körper scheidet sich der Zn-Nd. jedoch schnell in grobflockigem Zustande ab, wobei Eiweiß mit in den Nd. eingeht. Vermutet man in einem Bier, z. B. bei Verwendung von verzinkten Spundbüchsen, Zn, so säuert man etwa $\frac{1}{2}$ l Bier schwach mit HCl an, gibt einige Tropfen Ferrocyankalium zu, schüttelt tüchtig und läßt absitzen. Den Nd. glüht man auf dem Platindeckel, schwemmt den Rückstand mit Essigsäure auf und prüft mit H_2S . Entsteht im Bier mit Ferrocyankalium kein Nd., so darf man sicher sein, daß Zink nicht oder nur in analytisch auf keine Weise mehr bestimmbarer Menge vorhanden ist. (Z. f. ges. Brauw. 28. 438—40. 30/6. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.) Woy.

V. Hassreidter, Zur Löslichkeit des Schwefelkupfers in Alkalisulfüren. Vf. hat in seiner Notiz (Z. f. angew. Ch. 18. 292; C. 1905. I. 1051) darauf hinweisen wollen, daß bei Luftabschlus, d. i. beim Durchleiten von H durch die Lsg. der Schwefel- leberschmelze, alles oder fast alles Kupfer in Lsg. gehalten werden könne. Die Erwiderung von RÖSSING (Z. f. angew. Ch. 18. 465) steht hierzu in keinem Gegensatz. Die Schwefelleberschmelze läßt sich aber bei Erzanalysen nicht immer umgehen, also auch die B. von Polysulfüren, die das Kupfer in Lsg. halten, nicht vermeiden. In solchen Fällen bewährt sich die vom Vf. empfohlene Behandlung mit Na_2SO_3 . (Z. f. angew. Ch. 18. 1023—24. 30/6. [29/5.]. Prayon-Trooz.) Woy.

Carl Friedheim, W. H. Henderson und A. Pinagel, *Trennung von Wolframtrioxyd u. Siliciumdioxyd mittels gasförmiger Chlorwasserstoffsäure*. I. Die Vff. haben ein früher zur Trennung von V_2O_5 und MoO_3 von SiO_2 benutztes Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1611; C. 1900. II. 90) für die Trennung des letzteren von W_2O_5 als brauchbar erkannt. Das mit der HCl überdestillierende Prod. entsteht jedoch erst bei höherer Temperatur und um so schwerer, je höher die Temperatur war, bei welcher die Substanz entwässert wurde. Dieses Verf. ist bereits 1884 von PÉRILLON beschrieben worden. Die Vff. zeigen nun, daß es geeignet ist, manche recht schwierige Probleme der analytischen Chemie zu lösen. Z. B. versagen die bisherigen Methoden zu einwandfreien Bestst. der Zus. der Silicowolframate völlig, während die hier vorgeschlagene Methode des Überdestillierens von W_2O_5 mit HCl zu dem gewünschten Resultate führt. So wurde z. B. Ammoniumsilicowolframat analysiert und gefunden: $SiO_2 + W_2O_5$ durch Glühen 82,86, nach der HCl-Methode im Schiffchen 2,27% SiO_2 , W_2O_5 aus dem Destillat 80,50% = zusammen 82,77%, woraus sich ergibt $SiO_2 : W_2O_5 = 1 : 8,9$, resp. $1 : 8,87$. Nach der Methode von MARGNAC erhält man das Verhältnis 1 : 11. Ähnlich ist das Resultat beim Natrium-silicowolframat. Die Vff. besprechen nun die Anwendung ihrer Methode für die Unters. der verschiedenen Salze und empfehlen für die Analyse von K- und N-Verbb., bei denen leicht Reduktion des W_2O_5 auftritt, den HCl-Strom und die Heizung abzustellen und durch ein vor der Eintrittsstelle des HCl eingeschaltetes T-Stück trockene Luft in das Rohr eintreten zu lassen. Ggw. von O_2 hat den Nachteil, daß sich aus der HCl Cl_2 entwickelt, welches das Pt des Schiffchens angreift. HCl wird zweckmäßig aus großen Stücken von sublimiertem Salmiak und konz. H_2SO_4 hergestellt. Das als Cl-Verb. verflüchtigte Pt stört die Genauigkeit der Analyse nicht.

II. Anwendung von HF bei der Analyse der Silicowolframate. Hier wird das Verf. von KEHRMANN und FLÜRSCHHEIM (Z. f. anorg. Ch. 39. 98; C. 1904. I. 1062) besprochen und gezeigt, daß es weniger zuverlässig und umständlicher als das von den Vff. vorgeschlagene ist. (Z. f. anorgan. Ch. 45. 396—409. 8/7. [6/6.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

G. B. Frankforter und Rodney West, *Gasometrische Bestimmung von Formaldehyd*. Wenn Lsgg. von NaOH oder KOH auf Formaldehyd einwirken, so werden entsprechend der Gleichung: $2CH_2O + KOH = HCO_2K + CH_3OH$ Ameisensäure und Methylalkohol gebildet. Wie Vff. zuerst bei Anwendung der BLANK und FINKENBEINERSCHEN Methode zur Best. von Formaldehyd beobachteten, entspricht dagegen bei Anwesenheit von H_2O_2 der Reaktionsverlauf quantitativ der Gleichung: $2CH_2O + 2KOH = 2HCO_2K + 2H_2O + H_2$. Der entwickelte H_2 ist vollkommen rein, und die Rk. kann zur *gasometrischen Bestimmung von Formaldehyd* verwendet werden. Die Hydroxyde aller Leichtmetalle setzen H_2 bei Ggw. von H_2O_2 in Freiheit, die Peroxyde derselben Metalle auch ohne Zusatz von H_2O_2 . Die Einw. der Alkaliperoxyde auf konz. Formaldehydlsgg. erfolgt unter Explosionsercheinungen, bei verd. Lsgg. findet eine lebhafte Rk. statt, und wenn die Rk. zu heftig ist, werden neben H_2 kleine Mengen O_2 entwickelt.

Zur *gasometrischen Bestimmung des Formaldehyds* verwenden Vff. eine Entwicklungsflasche mit Seitenrohr (SCHEIBLER - FINKNER). In das Seitenrohr werden 1 ccm Aldehyd, in die Flasche 10 ccm H_2O_2 und 20 ccm n. KOH gebracht, dann wird die Flasche verschlossen und das W. im Mefsrohr (300 ccm) auf 0° gebracht. Wenn die Temperatur konstant geworden ist, wird das Gemisch aus H_2O_2 u. KOH in kleinen Mengen zum Aldehyd fließen gelassen. H_2 wird rasch unter starker Wärmetw. in Freiheit gesetzt. Wenn die Rk. beendet ist, wird stehen gelassen, bis der Generator wieder Zimmertemperatur angenommen hat, und das Volumen

des H_2 abgelesen. Aus dem korrigierten Volumen des Gases kann leicht der Gehalt an CH_2O berechnet werden.

Werden an Stelle von H_2O_2 vorsichtig bereitete wss. Lsgg. von Na_2O_2 verwendet, so entspricht der Reaktionsverlauf der Gleichung:



Die erhaltenen Resultate sind etwas zu hoch, weil sich die B. von O_3 nicht völlig vermeiden läßt. Ba_2O_2 wirkt analog wie Na_2O_2 auf CH_2O ein, doch mit weit geringerer Energie. Der Reaktionsverlauf ist nur beim Erwärmen quantitativ. MnO_2 und PbO_2 reagieren mit CH_2O nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 714 bis 719. Juni. Univ. of Minnesota.)

ALEXANDER.

Carl Neuberg, *Zur Bestimmung der Glucuronsäure*. Vf. betont, daß der Hauptvorteil des jüngst von ihm und W. NEIMANN mitgeteilten Verf. zur Best. der Glucuronsäure (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 127; C. 1905. I. 1113) darin besteht, daß es ohne vorherige Isolierung der gepaarten Glucuronsäuren und bei einem Gemisch von letzteren mit Kohlehydraten der Fünfkohlenstoffreihe anwendbar ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 183—84. 5/7. [16/5.] Berlin. Chem. Lab. des Patholog. Inst. d. Univ.)

NEUBERG.

Fritz Pregl, *Über die Ursache der Schwefelsäurefluoreszenzreaktion der Gallensäuren*. Zu dem bisher unbekanntem Körper, der die Fluoreszenz der Gallensäuren mit konz. H_2SO_4 bedingt, gelangt man wie folgt. 20 g trockene *Cholalsäure* werden in Kölbchen mit 50 ccm Eg. + 10 ccm konz. H_2SO_4 am Steigrohr erhitzt. Es entweicht SO_2 , und S scheidet sich ab. Die Fl. färbt sich gelbgrün, später dunkler und beginnt nach $\frac{5}{4}$ Stunden stark zu stosen. Sie wird jetzt in ca. $\frac{1}{2}$ l k. W. gegossen, und der entstandene olivengrüne Nd. unter Zusatz von $\frac{1}{4}$ Vol. ges. NaCl-Lsg. abgesaugt. Letzterer wird noch feucht in Ä. gel. und mit sehr verd. NaOH wiederholt ausgeschüttelt; in Lsg. geht eine organische S., deren Na-Salz auf Zusatz von konz. NaOH oder NaCl ausfällt, während SS. die freie Verb. ausscheiden. Letztere zeigt, in konz. Schwefelsäure gel., keine Fluoreszenz, doch kommt solche der wss. Lsg. des Na-Salzes zu. — In Ä. gel., bleibt eine Verb., deren Lsg. in konz. H_2SO_4 intensive Fluoreszenz zeigt; der Rückstand wird durch fraktionierte Ausscheidung aus h. A. gereinigt. Ein Teil der amorphen Verb. schm. bei 150—160°, der andere bei 80—100°. Die in A. ll. Fraktionen sind Gemische (C = 82,51—84,11%; H = 8,26—8,74%). Der in A. swl. Teil läßt sich wieder in einen in PAe. wl. und ll. zerlegen. Letzterer zeigt sehr konstante Zus., die der Formel $C_{24}H_{28}O$, eventuell auch $C_{23}H_{27}O$ entspricht. Diese Verb., *Dehydrocholon* genannt, ist l. in A., Ä., Bzl., Chlf., PAe., Eg. und hat den F. 90—100°. Schon ganz dünne Lsgg. zeigen in konz. H_2SO_4 starke Fluoreszenz und einen Absorptionsstreifen bei der Linie D und Verdunklung von F an; konz. Lsgg. lassen nur noch rotes Licht hindurch. — HNO_3 liefert eine Dinitrocarbonsäure. Vergleicht man die Formel $C_{24}H_{28}O$ mit der Formel des dem Ausgangsmaterial der Cholalsäure, zu Grunde liegenden KW-stoffs, $C_{24}H_{42}$, so kommt man zu der Ansicht, daß bei der Annahme einer CO-Gruppe im Dehydrocholon 12 H-Atome fortoxydiert sind, und daß die hydrierte cyclische Verb. in eine dehydrierte (aromatische?) übergegangen ist. Die Best. der Mol.-Refr. u. -Dispersion (s. Original) ergab tatsächlich in der Cholalsäure keinen Anhalt für die Ggw. doppelter oder Benzolbindungen, wohl aber für solche im Dehydrocholon. — Auch andere Wege, wie Reduktion mit J + Zn-Staub oder S, führen zu dehydrierten Verb. der Cholalsäure, die vermutlich zu den hydrierten carbocyclischen Verb. zählt. — Im Anschluß teilt Vf. die Daten für die *Verbrennungswärme der Cholalsäure* mit; sie beträgt für 1 g reiner

Substanz im Mittel 8103 Kal. = 33,9007 = $33,9 \times 10^{10}$ Erg = 34,567 mkg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 166—75. 5/7. [11/5.] Graz. Physiolog. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

A. Leuba, *Zur Bestimmung des Kupferferrocyanids*. Nach der Gleichung $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{NaOH} = 2\text{CuO} + \text{Na}_4\text{F}(\text{CN})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ setzt sich Kupferferrocyanid beim Kochen mit Lauge quantitativ in CuO um. Das CuO löst sich aber teilweise im Laugeüberschufs. Vf. zieht deshalb die Zers. durch Oxalsäure vor: $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{CuC}_2\text{O}_4 + 6\text{CNH}$. Man kocht 0,3—0,5 g des sehr fein zerriebenen Salzes am Rückfluskkühler 2 Stunden lang mit einer 5% ig. Oxalsäurelsg., filtriert vom grüngelben Nd. ab, wäscht sorgfältig aus, l. den Nd. in HNO_3 und gibt die Lsg. dem Filtrate zu. Man engt die Fl. auf dem Wasserbade ein und trennt Fe und Cu in üblicher Weise. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 218—19. 15/6. Genf. Univ. Chem. anal. Lab. von Prof. DUPARC.) WOY.

A. L. Winton u. E. Monroe Bailey, *Die Bestimmung von Vanillin, Cumarin, und Acetanilid im Vanilleextrakt*. (Vgl. WINTON und SILVERMAN, Journ. Amer. Chem. Soc. 24. 1128; C. 1903. I. 205.) Nach der folgenden Modifikation der HESS und PRESCOTT'schen Methode können *Vanillin, Cumarin u. Acetanilid in Vanilleextrakten* (das V. von Acetanilid in Vanilleextrakten wurde im letzten Jahr von den Vf. wiederholt beobachtet) genau bestimmt werden.

25 g der Probe werden in ein 200 ccm-Becherglas gebracht, das Marken bei 25 u. 50 ccm besitzt. Nach dem Verd. auf 50 ccm wird in einem nicht über 70° warmen Wasserbade auf 25 ccm eingedampft u. dies ein zweites Mal wiederholt. Dann wird unter Rühren tropfenweise n. Bleiacetatlg. zugesetzt, bis kein Nd. mehr entsteht, durch ein feuchtes Filter filtriert u. dreimal mit so viel h. W. gewaschen, daß das Gesamtfiltrat nicht über 50 ccm beträgt. Das abgekühlte Filtrat wird einmal mit 20 ccm u. dreimal mit je 15 ccm Ä. geschüttelt. Die in einem anderen Schütteltrichter vereinigten Ä.-Extrakte werden einmal mit 10 ccm u. 3- bis 4 mal mit je 5 ccm 2% igem NH_3 geschüttelt und die vereinigten NH_3 -Lsgg. für die Vanillinbest. bei Seite gestellt. Die äth. Lsg. wird in gewogener Schale bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen, im Exsikkator getrocknet u. gewogen. Der Rückst. wird 2—3 mal 15 Minuten lang mit je 15 ccm PAe. (Kp. 30—40°) gerührt und die klare Fl. in ein Becherglas gegossen. Das in PAe. Unlösliche wird an der Luft u. dann im Exsikkator getrocknet. Das Gewicht desselben wird vom Gewichte des Ä.-Extraktes abgezogen und so der Gehalt an *Cumarin* ermittelt. Ist der in PAe. unl. Rückst. Acetanilid, so muß er bei ca. 112° schmelzen und die von RITSERT Pharm. Ztg. 33. 383) angegebenen qualitativen Rkk. geben. Das PAe.-Extrakt muß, falls es reines Cumarin ist, bei ca. 67° schmelzen und die LEACHSche Probe („Food Inspection and Analysis“ S. 732) geben. — Die für die Vanillinbest. aufbewahrte NH_3 -Lsg. wird mit 10% iger HCl schwach angesäuert u. wie bei der 1. Ä.-Extraktion 4 mal mit Ä. geschüttelt. Die äth. Lsg. wird in einer Platinschale bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen, über H_2SO_4 getrocknet und gewogen. Bei Abwesenheit von Acetanilid muß dieser Rückst. reines Vanillin sein u. bei ca. 80° schmelzen. Ist Acetanilid gefunden worden, so wird der Rückst. in 15 ccm 10% igem NH_3 gelöst u. 2 mal mit dem gleichen Volumen Ä. ausgeschüttelt. Die äth. Lsg. wird verdunsten, der Rückst. getrocknet und gewogen. Das frühere Gewicht nach Abzug des Gewichtes dieses Rückst. ergibt den Gehalt an reinem Vanillin. Das Gesamtgewicht des Acetanilids wird erhalten durch Addition des Gewichtes dieses letzteren Rückst. mit dem Gewichte des früheren als Acetanilid identifizierten Rückst. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 719—24. Juni. Connecticut Agr. Exp. Stat.)

ALEXANDER.

Felice Gorni, *Über den Nachweis der Salicylsäure in Nahrungsmitteln*. Bei Unterss. über den Nachweis von Salicylsäure in tierischen Geweben durch die FeCl_3 -Rk. im äth. Extrakt fand DUCCESCHI (Arch. Pharmacolog. sperim. 4. 23. [1905]), daß die Ggw. von *Milchsäure* bei dieser Rk. störend wirkt, und empfahl daher, bei Prüfung auf Salicylsäure vorher die Fl. mit neutralem Bleiacetat zu behandeln. Ein solches Verf. wäre aber nach Vf. für die so häufig erforderliche Prüfung auf Salicylsäure zu umständlich. Vf. hat daher zunächst festzustellen gesucht, ob Milchsäure selbst bei geringen Mengen in Ä. und auch andere Lösungsmittel übergeht, und in welchem Grade sie die FeCl_3 -Rk. zu beeinflussen vermag. Bei der Extraktion von 4—14 Vol.-% alkoh. Lsgg., die 0,35% Milchsäure enthielten, entsprechend dem im Wein anzunehmenden Milchsäuregehalt, mit Ä. fand Vf., daß aus 100 ccm der Lsg. 0,0324 bei 4 und 0,0459 bei 14 Vol.-% Ä. extrahiert wurden, daß dagegen PAe. gar keine, ein Gemisch gleicher Volumina Ä. u. PAe. nur 0,0024—0,0027 g Milchsäure auszog. Bei Ggw. von etwa 0,065 g Milchsäure kann 1 mg Salicylsäure im Ä.-Extrakt mit FeCl_3 nicht mehr erkannt werden, $\frac{1}{2}$ mg ist bei Ggw. von 0,036 und $\frac{1}{10}$ mg Salicylsäure bei Ggw. von 0,008 g Milchsäure nicht mehr nachweisbar, indem an Stelle der Violettt- sich nur eine Gelbfärbung zeigte. In diesen Fällen empfiehlt es sich, den Rückstand, den man mit FeCl_3 geprüft, mit wenig destilliertem W. aufzunehmen, anzusäuern und von neuem zu extrahieren, bei Wein aber vor allem zur Extraktion statt Ä. ein Gemisch gleicher Teile Ä. und PAe. zu verwenden, da ja bekanntlich außer Milchsäure Weinsäure, Önotannin und dergl. störend wirken können. In dieser Weise ließen sich noch 0,003 g Salicylsäure im 1 bei Ggw. von 3—4% Milchsäure nachweisen. Minimale Mengen von Salicylsäure wird man zweckmäÙig nach SPICA, bezw. MONTANARI (Gaz. chim. ital. 25. I. 207; 33. II. 484; 34. I. 292; C. 95. I. 1084; 1904. I. 698. 1373. 1458) erkennen. Bei der Unters. von Bier, Milch und Butter wird analog zur Extraktion der Salicylsäure stets statt Ä., PAe. bezw. ein Gemisch desselben mit Ä. anzuraten sein. (Boll. Chim. Farm. 44. 409—14. Juni. [April.] Ferrara. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Breslau.

Harris E. Sawyer, *Die technische Analyse von Zuckerrohrmelassen. I. Optische Methoden*. Vf. bespricht die Fehlerquellen bei der *polarimetrischen Best. des Zuckergehaltes von Melassen*. Es wird gezeigt, daß der Gesamtzuckergehalt mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ bestimmt werden kann, wenn statt der üblichen Normallsgg. $\frac{1}{2}$ -n. Lsgg., d. h. Lsgg. verwandt werden, die 26,048 g in 500 ccm (nicht $\frac{1}{5}$ dieser Menge in 100 ccm) enthalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 691—713. Juni. Boston. Mass. Lab. of FELTON and SON.)

ALEXANDER.

Maxime Carimantrand, *Einfluss des Invertzuckers auf die Bestimmung des kristallisierbaren Zuckers in Bezug auf die Ausbeute an raffiniertem Zucker*. Die an Gemischen von Invert- u. Kristallzucker von bekanntem Gehalt ausgeführte Unters. hat folgendes ergeben. Die Inversion von reinem Zucker durch Weinsäure geht um so rascher und vollständiger vor sich, je mehr sich die Konzentration der Lsg. 35—36° Bé. nähert; sie ist eine langsame bei 10% ig. Zuckerlsgg. und = 0 bei Rohrzucker melassen, welche eine größere Menge von Invertzucker enthalten. Unterhalb eines gewissen Reinheitsgrades scheint die Autoinversion des Zuckers in Ggw. der Salze und organischen Substanzen trotz günstiger Bedingungen in bezug auf Acidität und Temperatur von selbst aufzuhören. Verd. reine Zuckerlsgg. (20 g Zucker, 5 g Weinsäure pro l) invertieren sich dagegen in der Kälte vollständig. — Da der Gehalt der rohen und Farinzucker an nicht kristallisierbarem Zucker fast stets unter 5% bleibt, so ist in solchen Fällen eine Inversion durch HCl oder Weinsäure unnötig, weil das Drehungsvermögen des Zuckers durch eine derartige

Menge von nicht kristallisierbarem Zucker nicht beeinflusst wird. Steigt die Menge an letzterem jedoch auf 10% oder mehr, so ist nach vorheriger Reinigung durch Bleiessig die Methode von CLERGET anzuwenden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 795—99. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Hermann Stadlinger, *Die Untersuchung des Bienenhonigs*. Vf. fasst die bewährten Methoden der Honigunters. in Form eines systematischen Analysenganges zusammen, bei welchem man mit verhältnismäßig wenig Material und Zeitaufwand folgende Prüfungen vornimmt: D. der Lsg. 20 g:100 ccm, Trockensubstanz und Wassergehalt (indirekt durch Benutzung der WINDISCH-Tabelle), Mineralstoffe, freie S., Invertzucker und Rohrzucker, Nichtzucker, Polarisierung vor und nach der Inversion, nach der Vergärung, Verhalten zu AgNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, NH_3 und A., Eigenschaften der unvergärten Bestandteile, Verhalten zu Methylalkohol- $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und zu Bleiessig nach BECKMANN, zu Ammoniak- AgNO_3 nach LEYS. Schliesslich wird geprüft mkr. Beschaffenheit, Geruch, Geschmack und Konsistenz. Der Verwertung der gefundenen Zahlen für die Reinheitsbeurteilung des Honigs ist ein längerer Abschnitt gewidmet. (Pharm. Zeitung 50. 536—38. 28/6. u. 549—51. 1/7. Erlangen.)

Woy.

H. Lajoux, *Zur chemischen Analyse und Kryoskopie der Milch*. Nach Besprechung der Umstände, die bei Beurteilung der Reinheit einer Milch nach ihrer chemischen Zus. so grosse Vorsicht nötig machen, behandelt Vf. die Kryoskopie der Milch. Diese Methode ist für Beantwortung der Frage, ob eine Milch gewässert ist oder nicht, von grosser Bedeutung geworden. Eingehende Verss. haben die Mitteilungen von WINTER (Rev. intern. falsific. 16. 151; C. 1904. I. 1458) vollkommen bestätigt, insbesondere die Unabhängigkeit der Gefrierpunkterniedrigung von Rasse und Art der Fütterung. Sie beträgt im Durchschnitt 0,555 und liegt meist bei $-0,55^\circ$. Vf. fand als Grenzwert $-0,54$ bis $-0,58^\circ$. Das zur Best. benutzte Thermometer prüft man am besten durch Best. der Gefrierpunkterniedrigung einer genau 1% ig. NaCl-Lsg., die $-0,60^\circ$ betragen muss. Es besteht die Möglichkeit einer Verfälschung der Milch durch isotonische Lsgg. Wie LESAGE und DOUGIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 612; C. 1902. I. 889) gezeigt haben, ist die elektrische Leitfähigkeit unveränderter Milch ebenso konstant, wie die Gefrierpunkterniedrigung. Durch Messung der ersteren würde man einen derartigen Zusatz auffinden können. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 219—31. 15/6.) Woy.

W. Schneider, *Die Sichelersche Sinacid-Butyrometrie*. Entgegen den Erfahrungen von AUFRECHT (Pharm. Zeitung 50. 165; C. 1905. I. 1053) hat Vf. mit der SICHERSchen Methode im Vergleich zu GERBER sehr wenig befriedigende Ergebnisse erhalten. Besonders bei Ziegenmilch wurde erheblich zu wenig Fett gefunden. Vf. kann beide Methoden noch nicht als gleichwertig bezeichnen. (Chem.-Ztg. 29. 690. 29/6.) Woy.

O. R., *Über die Fettbestimmung bei fettarmen Milchen oder bei sehr kleinen Milchmengen*. An der Skala der gewöhnlichen Acidbutyrometer lassen sich Bruchteile des Zehntelprozents nur noch unsicher schätzen. Vom molkereitechnischen Institut SICHLER u. RICHTER sind deshalb Kapillar-Ventilbutyrometer angefertigt worden, bei denen die Skala bei Verwendung von 10 ccm Milch 1% Fett im Hundertelprozent angibt. Diese neuen Butyrometer sind sowohl für die Acid-, wie für die Sinacidbutyrometrie gleich gut brauchbar u. haben sich bei fast einjährigem Gebrauch bestens bewährt. Zur Verwendung kommt eine Schwefelsäure D. 1,800. Bei stark verd. Milch geschieht die Umrechnung auf Proz. beim Sinacidverf. unter Verwendung von 10 ccm durch die Formel $\frac{a \cdot 10,25}{b}$, beim Acidverf. unter Ver-

wendung von 11 cem durch die Formel $\frac{a \cdot 11,275}{b}$, wobei *a* die abgelesene Zahl, *b* die angewandte Substanzmenge in g bedeutet. (Milch-Ztg. 34. 291—92. 17/6. Leipzig.) Woy.

Albert Bruno, *Bestimmungen von Fetten bei nur geringer Substanz*. Vf. behandelt das Problem, wenn von einem Fett nur sehr geringe Mengen vorliegen, gleichwohl die Best. der Art des Fettes durch chemische u. physikalische Unters. auszuführen. (Ann. Chim. anal. app. 10. 214—18. 11/6. Boulogne-sur-Mer. Labor. departemental.) Woy.

E. Milliau, *Verfahren zur Ermittlung der Reinheit von Kokosbutter*. Das Verf. beruht auf der gleichzeitigen Einw. von Phloroglucin und Resorcin in saurer Lsg.; bei Ggw. von Samenölen entsteht eine johannisbeerrote Farbe. — Die Versuchstemperatur hat 10—12° zu betragen, das Öl mufs klar u. wasserfrei sein. Die zur Verwendung kommende HNO₃ von 40° Bé. mufs frei von nitrosen Dämpfen sein; die Phloroglucin- und Resorcinlsgg. sind gesättigte, sie sind frisch zu bereiten und vor Wärme u. Laboratoriumsdämpfen zu schützen. Man mischt in einem 15 cem-Röhrchen 4 cem Kokosbutter mit 2 cem einer äth. Phloroglucin- und 2 cem einer Bzl.-Resorcinlsg., hängt das Röhrchen einige Augenblicke in 10° k. W., gibt 4 cem HNO₃ hinzu, gießt die Fl. in ein 15 mm weites Röhrchen um und schüttelt 5 Sek. kräftig. Tritt keine Rk. ein, so wiederholt man in Zwischenräumen das stofsweise Schütteln. Reines Coprahöl färbt sich hierbei gar nicht oder höchstens vorübergehend sehr schwach rosa, während die Ggw. eines Samenöles, wie Arachis-, Sesam-, Cotton-, Mohn-, Colza-, Ricinusöl, ebenso diejenige von Talg, Naphtaölen u. Harzölen in Mengen von 5% und weniger eine lebhaftere johannisbeerrote Färbung hervorruft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1702—3. [26/6.*]) DÜSTERBEHN.

Aufrecht, *Über die Bestimmung der Fettsäuren in Kresolseifen auf dem Wege der Destillation*. Bei den Kresolseifenpräparaten ist die Trennung der Fettsäuren und Neutralöle von den Kresolen auf dem Wege der Dest. unter vermindertem Druck nicht durchführbar u. mit beträchtlichen Fehlern behaftet. Bei der Dest. findet eine Esterb. zwischen den Fettsäuren u. den Kresolen statt. Dagegen gelingt die Trennung durch Dest. im Wasserdampfstrom, da in keiner Seife erhebliche Mengen flüchtiger Fettsäuren vorhanden sind. Die in jedem Kresolseifenpräparat in geringer Menge vorkommenden Neutralöle, etwa 0,75%, lassen sich durch PAE. quantitativ ausscheiden. (Pharm. Ztg. 50. 538—39. 28/6. Berlin.) Woy.

Edwin Ackermann, *Über refraktometrische Bieranalyse*. BARTH teilt (Z. f. ges. Brauw. 28. 304; C. 1905. I. 1747) zwei Formeln zur Berechnung des A.- und Extraktgehaltes aus D. u. Refraktion mit. Bei den Formeln liegt ein Druckfehler vor, indem *x* u. *y* verwechselt sind. Zur Vermeidung umständlichen Rechnens u. der dabei leicht unterlaufenden Fehler ist die Benutzung von Vfs. Rechenscheibe immer wieder zu empfehlen. (Z. f. ges. Brauw. 28. 441—42. 30/6. [Juni.] Genf. Kant. Labor.) Woy.

O. Mohr, *Empfehlte sich ein Beibehalten der zurzeit gültigen saccharometrischen Grundlage?* Auf dem 5. internationalen Kongrefs für angewandte Chemie in Berlin ist bei der Malzunters. für die Extraktbest. Pyknometrie bei 17,5° und Benutzung der BALLINGSchen Tabelle vereinbart worden, während früher die Würzenunters. bei 15° nach der WINDISCHSchen Tabelle ausgeführt wurde. Als Hauptgrund dieser Änderung wurde die Tatsache angeführt, dafs die Extraktbest. nach WIN-

DISCH um etwa 1,1% höhere Werte ergeben, als die nach BALLING. Vf. tritt entschieden für die Benutzung der WINDISCHSchen Tabelle bei 15° ein. Während diese Tabelle mit weitgehendster Genauigkeit ausgearbeitet ist, kann an der Unrichtigkeit der BALLINGSchen Tabelle kein Zweifel mehr bestehen. Die bestehende Differenz beider Tabellen ist nur durch die Fehlerhaftigkeit der BALLINGSchen Tabelle verursacht. Ferner sind Melsgefäße bei 17,5° nicht eichfähig. (Wechschr. f. Brauerei 22. 297—99. 3/6. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.) Woy.

Georg Gregor, *Zur quantitativen Zuckerbestimmung im Harne mit dem Lohnsteinschen Präzisions-Gärungssaccharometer.* Der LOHNSTEINSche App. hat sich beim Vergleich mit der polarimetrischen Best. bestens bewährt. Bei alten Harnen jedoch, bei denen durch ammoniakalische Gärung, durch *Micrococcus ureae* veranlaßt, aus dem Harnstoff Ammoniumcarbonat gebildet wird, besteht hierdurch eine Fehlerquelle, da eine nicht allein durch vergorenen Zucker bewirkte Steigung der Hg-Säule bewirkt wird. Vf. kann die guten Erfahrungen von HELCH (Pharm. Post 37. 730; C. 1905. I. 302) mit ROBERTS densimetrischer Methode vollauf bestätigen. (Pharm. Post 38. 355—57. 18/6. Czernowitz. Chem.-techn. Labor.) Woy.

O. Gasparini, *Über eine neue Methode zur Zerstörung der organischen Substanz bei der toxikologischen Analyse.* Über diese elektrolytische Methode ist bereits nach einer früheren Mitteilung des Vfs. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. II. 94; C. 1904. II. 852) berichtet worden. Bei unvollständiger Zers. der organischen Substanz, d. h. vor der Wiederholung der Elektrolyse, finden sich nach VITALI geringe Mengen Oxalsäure, die später auch noch angegriffen werden. Überhaupt hat VITALI bei einer Prüfung der Methode des Vfs. (vgl. VITALI, Giorn. Farm. Chim. 1905. Nr. 4. 15/4.) dieselbe durchaus verlässlich und empfehlenswert gefunden. (Gaz. chim. ital. 35. I. 501—9. 24/6. 1905. [5/10. 1904.] Rom. Chem. pharmazeut.-toxikolog. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

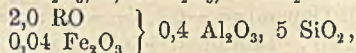
Technische Chemie.

E. E. Basch, *Kohlensaurer Baryt zur Wasserreinigung.* Vf. hat Laboratoriumsverss. mit BaCO₃ als Wasserreiniger angestellt. Unerlässlich sind ein Überschuss des Füllungsmittels u. gute Durchmischung. Die Firma HANS REISERT, welcher das Verf. der Wasserreinigung mit BaCO₃ patentiert ist, behauptet, daß der ausgeschiedene Schlamm die Wirksamkeit des BaCO₃ sogar erhöhe, deshalb nicht entfernt zu werden brauche. Nach Vfs. Ansicht kann hierüber nur die Praxis entscheiden. Die Preisfrage spricht nicht gegen das Verf. (Chem.-Ztg. 29. 721—22. 5/7.) Woy.

G. Lunge, *Der jetzige Stand der Schwefelgewinnung in Louisiana nach dem Verfahren von Hermann Frasch.* Vf. hat über das FRASCHSche Verf. schon in der 3. Aufl. seines Handbuches der Schwefelsäurefabrikation berichtet. Überhitztes W. wird in den Boden eingeführt, der Schwefel in einer Teufe von 240 m geschmolzen u. nachdem er von selbst 120 m gestiegen ist, in riesige Holzkisten hochgepumpt. Das Verf. hat eine ungeahnte Ausdehnung und Bedeutung erlangt. Schon jetzt beträgt die Durchschnittsproduktion täglich 1000 t bei 99,6% S, die nach neuen Anlagen auf 3000 t gesteigert werden kann. (Z. f. angew. Ch. 18. 1009—11. 30/6. [26/4.] Zürich.) Woy.

Chiri Otsuki, *Kurze Mitteilung über die blutrote chinesische Glasur.* Die fertige gebrannte Ware hatte nach sorgfältiger Entfernung der sie begleitenden M.: 59,58% SiO₂, 0,32% SnO, 1,20% CuO, 8,20% PbO, 1,39% Fe₂O₃, 3,38% Al₂O₃, 11,11%

CaO, 1,70% MgO, 2,74% K₂O, 5,27% Na₂O, Spur MnO. Hieraus ist die Formel der Glasur 0,4 RO, 0,008 Fe₂O₃, 0,08 Al₂O₃, 1 SiO₂ oder



wo RO aus folgenden Substanzen besteht: 0,5% SnO, 3,7% CuO, 9,0% PbO, 48,0% CaO, 10,0% MgO, 7,1% K₂O, 22,0% Na₂O. Die dieser Formel entsprechende Glasur kann zusammengestellt werden aus 175,0 g SiO₂, 1,0 g SnO, 5,4 g Cu(CO₃)₂, 29,0 g Pb(CO₃)₂, 57,0 g CaCO₃, 17,0 g KHCO₃, 34,0 g NaHCO₃, 4,0 g rotes Fe₂O₃, 24,0 g Al₂O₃, 5,0 g MgO. (Z. f. angew. Ch. 18. 1054—55. 7/7. [29/5.] Japan.)

WOY.

Ch. Frémont, *Veränderung der anfänglichen Eigenschaften des Eisens und Stahls bei der Fabrikation von Nieten*. Es wurden 7 verschiedene Eisen- u. Stahlsorten untersucht und von jeder einzelnen 3 Proben der folgenden Behandlung ausgesetzt: Die erste wurde unmittelbar den mechanischen Prüfungen unterworfen, die zweite auf 900—1000° erhitzt und wieder abgekühlt, die dritte ebenfalls auf diese Temperatur gebracht und hier einem Drucke von 25 Tonnen unterworfen. Es ergab sich, daß das Metall durch das letzte Verf. verbessert und die Bruchfestigkeit erhöht wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 39—40. [3/7.*])

SACKUR.

Léon Guillet, *Aluminiumstahle*. Nach der früher benutzten Methode (S. 418) wurden die Aluminium-Eisen-Kohlenstofflegierungen untersucht. Bis 1% Al enthalten sie wie die Al-freien stahlarmen Stable Perlit. Bei höherem Al-Gehalt wird der Perlit mehr und mehr kompakt. Bei 15% Al ist der Stahl nicht mehr mit Pikrinsäure ätzbar. In Stählen mit 0,8% C entstehen bei wachsendem Al-Gehalt weißse Zonen von Ferrit. Bei 10% Al tritt Zementit auf. Die mechanischen Eigenschaften werden durch das Al wenig beeinflusst. Beim Härten tritt an die Stelle des Perlits Martensit; die Eisen-Aluminiumlegierung ist also nicht im Stande, den Kohlenstoff aufzulösen. Graphit ist beim Abschrecken niemals erhalten worden. Das Fe vermag bis 15% Al in Lsg. aufzunehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 35—36. [3/7.*])

SACKUR.

L. Gottstein, *Die Gewinnung von Strohzellstoff nach dem Sulfitverfahren, zugleich Bemerkungen über die Abwässer der Zelluloseindustrie*. Zum Artikel von DIETZ (Z. f. angew. Ch. 18. 648; C. 1905. I. 1676) bemerkt Vf., daß schon im Jahre 1885 mit sehr gutem Erfolge in einer schwedischen Fabrik Strohzellstoff nach dem Sulfitverf. hergestellt worden ist. Daß das von DIETZ vorgeschlagene Verf. der Vorbehandlung mit HF eine Verbesserung in technischem Sinne sein kann, soll nicht bestritten werden. Dagegen muß Verf. bestreiten, daß die Verff. von DORN-FELDT u. FRANK sich zur Vernichtung oder Verwertung der Holzzelluloseablaugen bewährt haben. Beide sind nur noch in ganz vereinzelt Fällen und wahrscheinlich auch dort nur der behördlichen Vorschrift wegen in Gebrauch. — Auch heute noch kann die Lsg. der Abwasserfrage der Zellstoffabriken nur in der ausreichenden Mischung der fl. Abgänge mit dem W. eines genügend großen Vorfluters gefunden werden. (Z. f. angew. Ch. 18. 983—84. 23/6. [18/5.])

WOY.

M. Rakusin, *Über das optische Drehungsvermögen der Pflanzenfette*. Der Vf. hat 21 Pflanzenfette auf ihre optische Aktivität untersucht. Dieselbe ist gering u. erreicht in seltenen Fällen $\pm 0,5^\circ$ (Saccharimetergrade), meistens jedoch nur $\pm 0,1$ bis $0,3^\circ$. In vielen Fällen kann das optische Drehungsvermögen auf geringe Beimengungen aktiver Körper zurückgeführt werden. Die Resultate gelten für Ventzkegrade (untersucht im 20 cm-Rohr). Senföf (Sarepta) = $-0,5^\circ$; Weißsenföf = $-0,43^\circ$;

Schwarzenöl = -0,8 bis -1,44°; Olivenöl = +0,2 bis +0,6°; Kastoröl = +8 bis +40,7°; Crotonöl = +14,5 bis +43°; Mandelöl = -0,1 bis -0,7°; Rapsöl (französ.) = -2,1°; Rapsöl (japan.) = -0,1 bis -1,6°; Sesamöl = +1,9 bis +9,0°; Erdnufsöl = -0,40 bis +1,15°. Hanföl = +0,1°; Gartenkressenöl = 0°; Leinöl = -0,3 bis +0,23°; Mohnöl = 0 bis +0,17°; Nigeröl = 0 bis +0,86°; Nufsöl = +0,15 bis -0,3°; Sonnenblumenöl = +0,1°; Leindotteröl = -0,1°; Safloröl = +0,17 bis +0,66°; Cottonöl = -0,1°. Kokosfett = +0,38° (in Bzl.); Palmfett = +0,2° (in Bzl.); Kakaobutter = +0,2° (in Bzl.); Lorbeeröl = +3,6° (in Ä.). Die Bzl.-Lsg. war stets 50%ig, die äth. Lsg. 25%ig. — Jasminöl = +0,9°; Resedaöl = +0,6°. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 442-51. 28/6.; Seifensiederzeitung 32. 494. Moskau.)

LUTZ.

Wilhelm Biltz, *Weitere Beiträge zur Theorie des Färbevorganges*. (Vgl. Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1904. 1; C. 1904. I. 1039.) I. Messungen über die Bildung anorganischer Analoga substantiver Färbungen. Die in der früheren Mitteilung geschilderten Verss. führten zu der Erwägung, dass die einfachsten Färbevorgänge (Färben mit substantiven Farbstoffen) möglicherweise als Adsorptionswirkungen kolloidaler Stoffe aufgefasst werden könnten. Zur weiteren Begründung dieser Auffassung war noch zu untersuchen: 1. Ob bei der Aufnahme anorganischer Kolloide durch die Faser quantitativ ähnliche Beziehungen obwalten wie bei der Farbstoffaufnahme (letztere erfolgt bekanntlich entsprechend der Formel

$$\frac{C^n_{Faser}}{C_{Flotte}} = K; \text{ worin } C_{Faser} \text{ die Konzentration des Farbstoffes in der Faser, } C_{Flotte}$$

diejenige in der Flotte bedeutet u. der Exponent n grösser als 1 und häufig ganzzahlig ist), — 2. ob anorganische Substrate von physikalisch ähnlicher Beschaffenheit wie die pflanzliche oder tierische Faser nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ in gleicher Weise zur Farbstoffaufnahme befähigt sind.

Bei den Verss. ad. 1 kamen als anorganische Kolloide *Molybdän* u. *Vanadin-pentoxyd*, als organischer Vergleichsfarbstoff Benzopurpurin zur Anwendung. Molybdänblau wurde auf Baumwolle und auf Seide, Vanadinpentoxyd nur auf Seide gefärbt, da das Kolloid den für Baumwollfärbungen üblichen Salzzusatz nicht zulässt. Verss. mit kolloidalem Selen zeigten, dass ausser Seide auch Wolle u. Baumwolle das Kolloid aufzunehmen vermögen; doch konnte der Verlauf des Färbevorganges wegen Trübung der Lsgg. nicht kolorimetrisch verfolgt werden. Goldlsgg. und Sulfidlsgg. verhalten sich ähnlich; sie sind, wenn einmal ausgefällt, nicht wieder l. Zum quantitativen Vergleich mit organischen Farbstoffen sind anorganische Kolloide nur dann brauchbar, wenn sie unter den obwaltenden Umständen reversibel sind. Die Ergebnisse der Verss. sind im Original tabellarisch u. in Kurvenform dargestellt. Es zeigt sich, dass zwischen den anorganischen und dem organischen Farbstoffe kein wesentlicher Unterschied besteht. Ebenso wenig zeigt sich ein solcher zwischen den Ausfärbungen auf Seide und auf Baumwolle. Die Zus. der gefärbten Faser ist bei gegebener Temperatur in ausgesprochenem Mafse von den Färbebedingungen: der Konzentration des Farbstoffes und der Salzzusätze abhängig.

Bei den Verss. ad. 2. wurde das *Hydrogel des Aluminiumoxyds* als anorganisches Substrat verwendet; gefärbt wurde es mit Molybdänblau, Collargol (einem kolloidalen Silber) und Benzopurpurin. Es ergab sich, dass für die verwendeten Farbstoffe die Faser durch das anorganische Hydrogel ersetzt werden kann, ohne dass der quantitative Verlauf des Adsorptionsvorganges geändert wird.

Auf Grund der nunmehr vollständigen Neubildung eines Färbevorganges mit rein anorganischem Material scheint die Frage nach der Natur des Vorganges beim

Färben mit Stoffen vom Typus des Benzopurpurins zu Gunsten der Adsorptionstheorie entschieden zu sein.

II. Über die Zustandsaffinität einiger Schwefelfarbstoffe (gemeinschaftlich mit Paul Behre). Vff. haben die von der Fabrik LEOPOLD CASSELLA & Co. in Frankfurt a. M. hergestellten *Schwefelfarbstoffe*, Immedialdirektblau B, Immedialbordeaux G konz., Immedialschwarz NN konz., Immedialgelb G, zum Gegenstande einer Unters. gemacht und zeigen, daß sich diese Farbstoffe in ihrem Verhalten als Kolloide, besonders in ihrer Fähigkeit, Adsorptionsverbindungen zu liefern, den sonstigen bisher untersuchten Kolloiden anschließen.

Die Lsgg. der Farbstoffe in Schwefelalkalien wurden dialysiert, und es wurden (im Zeitraum von 10—14 Tagen) alkalifreie, kolloidale Lsgg. erhalten, welche (abgesehen von dem stark getrübbten Immedialgelb) klar u. haltbar waren. Bei ultramikroskopischer Prüfung bemerkte man in verd. Lsgg. einen mehr oder minder deutlichen Lichtkegel; Einzelteilchen waren nur in ganz unwesentlichen Mengen vorhanden. Gegen Elektrolyte sind die Lsgg. ebenso empfindlich wie andere kolloidale Lsgg. Die Fällungskraft des Elektrolyten wächst mit der Valenz des Kations; Nitrate fällen weniger stark als Chloride. Die kolloidalen Lsgg. der Immedialfarben sind nahezu Isolatoren, erleiden aber unter dem Einfluß des elektrischen Stromes eine konvektive Überführung infolge einer Potentialdifferenz zwischen Kolloidteilchen u. Lösungsmittel; erstere sind gegenüber letzterem negativ geladen. Demgemäß werden die Immedialfarben aus ihren dialysierten Lsgg. durch positiv geladene Kolloide gefällt, durch negative nicht. — Ausfärbeversuche mit technischen Farbstofflösungen. Die Adsorptionsverb. von Immedialfarben und Baumwolle sind entsprechend den bei anderen Kolloiden gemachten Erfahrungen in ihrer Zus. abhängig von der Konzentration der Farbflotte. Die Faser kann auch hier durch die Hydrogele von Al_2O_3 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 ersetzt werden, und zwar wird der Farbstoff von diesen in der Kälte vollständiger als in der Kochhitze niedergeschlagen. Dialysierte Lsgg. von Immedialfarben färben Baumwolle kaum an oder werden schon bei geringem NaCl-Zusatz vollständig sedimentiert, zeigen also wiederum Analogie mit den irreversiblen anorganischen Kolloiden. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 46—63. [11/2.*] Göttingen. Univ.-Lab.) PRAGER.

Leopold Specht u. A. Hutschek, *Phosphorsäure und ihre Salze als Reserven unter Alizarinfarbstoffen*. Als Reserven und Ätzen für Tonerde-, Eisen- u. Chrombeizen werden allgemein organische SS., wie Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure und ihre Salze verwendet. Die Vff. haben nun gefunden, daß sich *phosphorsaure Salze* für diesen Zweck sehr gut eignen, ja wegen ihrer geringeren Hygroskopizität und ihrer Billigkeit den organischen Verb. überlegen sind. Insbesondere kommt das zweibasische Ammoniumphosphat in Betracht. Die von den Vff. aufgefundene reservierende Wrkg. der Phosphate ist um so bemerkenswerter, als bekanntlich die Phosphate sich gerade als Fixierungsmittel gut gebrauchen lassen. In geringer Konzentration üben sie eine fixierende, in größerer die reservierende Wrkg. aus. Auch Arseniate und Silikate wirken in der Weise.

Das Phosphat kann auch in Oxydationssätzen (z. B. für Indigo) die organischen SS. ersetzen. (Z. f. Farben- u. Textilchemie 4. 297—98. 1/7. Marienthal.) PRAGER.

Wilhelm Massot, *Faser- und Spinnstoffe*. Bericht über Neuerungen auf dem Gebiete der Faser- u. Spinnstoffe mit Besprechung neuerer Patente. (Z. f. angew. Ch. 18. 1041—47. 7/7. und 1089—98. 14/7. 5/5.) Woy.

O. Meister, *Rhodianverbindungen zur Verbesserung der Haltbarkeit chargierter Seide*. Die übliche Zinn-Phosphat-Silikatcharge verleiht zwar der Seide bezüglich

Vol- u. Gewichtsvermehrung, Glanz, Griff u. Vollständigkeit sehr wertvolle Eigenschaften, macht aber die Seide, besonders gegen Belichtung, sehr empfindlich. In solchen Seiden wird bei Belichtung die Faser selbst zerstört, während selbst empfindliche Farbstoffe noch nicht gelitten haben. Es scheint hierbei eine mechanische Einw. eingelagerter scharfer SiO_2 - oder SnO_2 -Kristalle eine Rolle zu spielen, da der Seidenstoff nach Behandlung mit HF wieder vollständig kräftig u. brauchbar wird, auch wenn er vorher ganz brüchig u. innerlich zerfallen dieser Behandlung unterworfen wird, worauf MÜLLER (Z. f. Farben- u. Textilchemie 2. 160; C. 1903. II. 74) ein Verf. der Wiederherstellung gegründet hat. Vf. hat nun gefunden, dafs ein Zusatz von 1% Rhodansalz, auf das Seidengewicht berechnet, eine ganz auffällige Schutzwirkung für Seide mit Zinn-Phosphat-Silikatcharge ausübt. Über den Wert der Rhodansalze als Gegenmittel gegen Fleckenb. hat Vf. schon (Chem.-Ztg. 29. 529; C. 1905. I. 1750) berichtet. Vfs. Benutzung der Rhodansalze reicht schon ins Jahr 1902 zurück. (Chem.-Ztg. 29. 723—25. 5/7. Thalwil b. Zürich. Labor. v. A. WEIDMANN & Co.) Woy.

Wilhelm Szigeti, *Einwirkung von mit säurehaltigen Tinten geschriebenen Schriftzügen auf Papier*. Beim Erwärmen von mit Citronensäure etc. beschriebenem Papier bräunen sich die beschriebenen Stellen. Bringt man ein trockenes, unbeschriebenes Papier mit einem trockenen, vorher mit säurehaltiger (HCl), gewöhnlicher Schreibtinte beschriebenem Blatt in enge Berührung, so treten auf dem unverändert erscheinenden ersten Blatt beim Erwärmen die Schriftzüge in Spiegelbildform hervor. Säurefreie Tinte zeigt die Wrkg. nicht. (Chem.-Ztg. 29. 691. 28/6. Marasesti.) BLOCH.

S. Carpenter, *Über rationelle Kohlenvergasung*. (Vortrag vor der Southern District Gas Association in London.) Die Aufgabe des Gasfachmannes besteht jetzt in der Produktion eines lichtschwachen Gases von hohem Heizwert mit den Hauptbestandteilen Wasserstoff und Methan und wenig (2%) schweren KW-stoffen. Gute Normalvergasungsbedingungen werden erreicht, wenn man die verbrennenden Gase möglichst nahe an den Retorten ausströmen läßt, den Verbrennungsraum im Ofen höher legt, besser noch mehrere Verbrennungsräume übereinander anordnet und durch Anwendung cylinderförmiger Retorten einen gleichmäßigen Widerstand herbeiführt. Diese cylindrischen Retorten sollen vollständig mit Kohle von gleicher Stückgröße angefüllt sein, wodurch Graphitansätze verhindert werden. Durch Steigerung der Temperatur auf 1000—1400° unter Benutzung geeigneten feuerfesten Ofenmaterials läßt sich noch viel Naphtalin in Methan und Kohlenstoff spalten. Zwingt man das Gas, in Form feiner Strahlen den Koks zu passieren, so wird es erst tatsächlich auf die Retortentemperatur erhitzt, und mehr Teer als bisher zerfällt. (Nach Journ. of Gaslight 1905. 700 aus Gas 48. 415. 13/5. [9/3.]) BLOCH.

E. E. Munro Payne, *Kalken*. Der sogen. Kalkprozeß ist bei der Bereitung des Leders aus Häuten und Fellen von der größten Wichtigkeit, da dabei begangene Versehen sich bei der Weiterbehandlung kaum wieder gut machen lassen. Vf. bespricht die verschiedenen Stadien dieses Kalkens und unterscheidet dabei das eigentliche Kalken, die Verb. des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit den Hautbestandteilen, die B. verschiedener Salze, den Enthaarungs-, Entfettungs- etc. Prozeß. Eine Haut hat beim Kalken im Mittel 3,347% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ absorbiert, berechnet auf die bei 100° getrocknete Haut. Natürlich ist es bei der verschiedenartigen Beschaffenheit der Haut und Gerbstoffe ganz unmöglich, ein für alle Gerbmateriale allgemein gültiges Kalkverfahren anzupfehlen. (Yearbook of the Manchester, Liverpool and District Tanners Federation 1905; Collegium 1905. 179—80. 3/6. u. 181—84. 10/6.) Roth-Breslau.

F. P. Veitch, *Die Extraktion von Gerbmaterialien mit verschiedenen Extrakto-*
 Vf. bespricht die Nachteile der für die *Extraktion von Gerbmaterialien* am häufig-
 stens angewandten App. (die Extrakto- von KOCH und von WEISS). Diese Nach-
 teile können vermieden werden, wenn der von ZULKOWSKY angegebene App. zur
 kontinuierlichen Extraktion verwendet wird. Die Abhandlung enthält eine Skizze
 dieses Extrakto-. Es werden die Resultate vergleichender Verss. mitgeteilt, die bei
 verschiedenen Gerbmaterialien mit diesen drei Extrakto- erhalten wurden. Die
 angegebenen Zahlen zeigen, daß die Resultate unter verschiedenen Extraktions-
 bedingungen stark differieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 724—29. Juni.
 U. S. Dep. of Agr. Bureau of Chemistry. Leather and Paper Lab.) ALEXANDER.

M. Nierenstein, *Zur näheren Kenntnis einiger „Blume“ gebender Gerbstoffe.*
 II. Mitteilung. (Vgl. Vf., Collegium 1905. 21; C. 1905. I. 701.) Die Algaro-
 billa (*Caesalpinia brevifolia*) wie auch der Divi-Divi (*C. coriaria*) ent-
 halten etwa 40—45% zur Pyrogallolreihe gehörender Gerbstoffe, die bei ver-
 hinderter Fermentation ein helles, im Schnitte bläuliches Leder geben. Eine Auf-
 klärung für diese Blaufärbung bietet der *Gallussäuremethylester*, der als Bestand-
 teil der Algarobilla (s. u.) nachgewiesen wurde. Dieser Ester gibt nämlich mit
 überschüssiger Kalkmilch ein tiefes Blau, wohl eine cörulignonartige Verb. (vgl.
 LIEBERMANN, LIEBIGS Ann. 169. 231), das beim Schütteln mit Luft unter B. eines
 farblosen Kalksalzes verschwindet. Wahrscheinlich lagert sich bei der Algarobilla
 das blaue Kalksalz im Inneren der Haut, wo es vor Oxydation geschützt ist.

Experimenteller Teil. 145 g ausgesuchte, möglichst stärkefreie Algaro-
 billaschoten wurden mit 4 l W. h. extrahiert u. 3 Tage stehen gelassen, wobei sich
 etwa 20 g roher *Ellagsäure* abschieden, die durch Kochen mit A. gereinigt wurden.
 Nach dem Auskristallisieren der Ellagsäure aus der alkoh. Lsg. wurde aus dem
 eingeeengten Filtrat eine Kristallmasse erhalten, die bei der Kalischmelze bei
 185° *Phloroglucin* und *Gallussäure* lieferte. Die aus der Ellagsäure gewonnene
Tetraacetyllellagsäure, $C_{22}H_{16}O_{12}$, schm. bei 311—313° (vgl. S. 407). Aus dem ein-
 geeengten wss. Filtrat der Ellagsäure wurde durch Bleiacetat, Zers. des mit sd. W.
 gewaschenen, filtrierten Bleisalzes mit H_2SO_4 , Ausäthern des Filtrats, Behandlung
 des Ä.-Rückstandes mit h. W., Einleiten von CO_2 in die mit $NaHCO_3$ versetzte
 wss. Lsg. *Gallussäuremethylester*, $C_8H_8O_5$, ausgeäthert. Aus W. kleine Kristalle, F.
 189—190°, die mit $FeCl_3$ sich blau färben und die oben beschriebene Kalkwasserrk.
 geben. Der Ester wurde noch durch alkoh. KOH zur *Gallussäure*, $C_7H_6O_5$, ver-
 seift, die sich auch in der nach der Extraktion des Methylesters verbleibenden Soda-
 lsg. vorfand. Schließlich wurde noch aus der wss. von Gallussäure befreiten Lsg.
 durch Extraktion mit Essigäther, Aufnehmen mit W., Fälln mit Bleiacetat, Zers.
 mit k. verd. H_2SO_4 und Extraktion mit Essigäther *Tanninglucosid*, glasige M., F.
 217—221° (vgl. A. G. PERKIN, J. Chem. Soc. London 71. 1135; C. 97. II. 1047)
 erhalten, die in wss. Lsg. durch H_2SO_4 in *Gallussäure* und *Traubenzucker*, identi-
 fiziert durch sein *Osazon*, zerlegt wurde. Das Tannin wurde, außer durch seine
 spezifischen Rkk., noch durch ein *Acetylprod.*, F. 127°, charakterisiert. (Collegium
 1905. 197—200. 24/6. Lab. d. Leather Ind.-Depart. d. Univ. Leeds.) ROTM-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12. Nr. 159524 vom 2/S. 1901. [18/7. 1905].

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

stellung einer Triacetylverbindung der Zellulose. Das Verf. zur Darst. eines Zellulose-triacetats besteht darin, dass man die Zellulose, zweckmässig unter Anwendung eines Lösungsmittels, wie Eg., der Einw. von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei Temperaturen unterhalb 50° unterwirft. Das Prod. zersetzt sich beim Erhitzen gegen 250°. Das Zellulose-triacetat ist ll. in Chlf., Epichlorhydrin, Nitrobenzol und Eg.; etwas weniger ll. in Aceton und Pyridin; unl. in A., Ä., Essigester, Amylacetat u. in Glycerin; es wird durch Alkalicarbonate nicht, durch kaustische Alkalien nur sehr schwer zerlegt. Beim Verdunsten der Lsgg. bleiben farblose, durchsichtige Häutchen zurück, die selbst in einer Dichte von 0,5 mm vollständig biegsam sind und beim Lagern nicht brüchig werden. Die konz. Lsgg., insbesondere in Eg., zeigen die charakteristische Eigenschaft, dass sie beim Eingiessen in solche Fl., welche Acetat nicht l., zu eigentümlichen walzenförmigen Gebilden erstarren, welche ausserordentlich grosse Mengen des betreffenden Fällungsmittels, wie z. B. W. oder A., enthalten. Beim Trocknen schrumpfen diese schwammartigen Gebilde auf einen kleinen Bruchteil ihres Volumens zusammen.

Kl. 12o. Nr. 162 059 vom 14/3. 1903. [20/7. 1905].

Compagnie „Morana“ Société Anonyme, Zürich, Verfahren zur Darstellung geschwefelter Kohlenwasserstoffe. Lässt man Ketone u. Aldehyde in Ggw. einer Lsg. von Metallsulfiden, Polysulfiden, Sulhydraten oder Schwefelammonium aufeinander einwirken, so wird der Ketonsauerstoff durch Schwefel ersetzt und gleichzeitig tritt unter Wasseraustritt eine Kondensation an der $C \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \llcorner \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ -Gruppe des Aldehyds ein. So gewinnt man z. B. aus Acetophenon und 40%ig. Formaldehydlsg. in Ggw. von Alkalisulfidlsg. ein schwach gelb gefärbtes, zähes Öl der Formel C_9H_8S , welches mit Wasserdampf nicht flüchtig ist und so von noch nicht umgewandeltem Acetophenon getrennt werden kann. Dieses Öl ist unl. in W., Ä. und Lg., wl. in A., ll. in Bzl., Kp_{20} . 130—140° (unter Zers.). Benzophenon gibt mit Formaldehyd weisse Nadeln von der Zus. $C_{13}H_{10}S$, F. 36°, ll. in A. Aus Aceton u. Citrol wird ein gelb gefärbtes, schwach laubartig riechendes Öl von der Zus. $C_{14}H_{20}S$, Kp_{12} . 150—153°, erhalten.

Bibliographie.

- Jahrbuch der Zuckerindustrie, herausgegeben von R. Hanel. Jahrgang 1905. Wien 1905. 8. 131 SS. Mark 3.
- Küster, F. W., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. Im Einverständnis mit der Atomgewichtskommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft berechnet und mit Erläuterungen versehen. 5., vermehrte Auflage. Leipzig 1905. 8. 99 SS. geb. Mark 2.
- Legahn, A., Physiologische Chemie. 2 Teile. Leipzig 1905. XII. 134 u. 138 SS. mit 3 Tafeln. Leinenband. Mark 1,60.
- Liebigs Annalen der Chemie. Generalregister zu den Bänden 277—328 (1893 bis 1903), bearbeitet von V. Villiger. Leipzig 1905. 8. VI und 1062 SS. Mark 36.
- Lindner, P., Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben, mit Einführung in die technische Biologie, Hefenreinkultur und Infektionslehre. 4., neubearbeitete Auflage. Berlin 1905. gr. 8. VIII und 521 SS. mit 4 Tafeln und 257 Abbildungen. Leinenband. Mark 19.