

## Apparate.

**H. Hafland**, *Bunsenbrenner mit Stativ*. Am Fus des Bunsenbrenners ist seitlich eine Stange angebracht, an der ein Ringtrger verstellbar befestigt werden kann. Gesetzlich geschtzt. (Apoth.-Ztg. 20. 592. 29/7. Berlin.) BLOCH.

**Fritz Hinden**, *Glaskhler mit Kugelmundstck*. Zur Vermeidung der durch heie Dämpfe bald zerstörten Kork- und Gummistopfen hat das eine Khlerende ein konisch erweitertes Kugelmundstck, das auf Rund-, Steh- u. Erlenmeyerkolben, auch kleine Bechergläser, gengend dicht aufgesetzt werden kann. Gesetzlich geschtzt. Zu beziehen von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig. (Chem.-Ztg. 29. 809 bis 810. 29/7.) BLOCH.

**Heinrich Biltz**, *Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff etc.* Der App. hat im allgemeinen die von CLEMENS WINKLER angegebene Form, besteht aber aus Steinzeug, so das beliebige SS. zur Fllung verwendet werden können. Zu beziehen von den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken, A.-G., Charlottenburg. (Chem.-Ztg. 29. 809. 29/7.) BLOCH.

**Franz Fischer**, *Eine fr chemische Zwecke geeignete Quecksilberbogenlampe mit Quarzeinsatz*. In einem mit der Luftpumpe verbundenen Glasgefs befindet sich unten Hg mit einem eingeschmolzenen Pt-Draht, oben umgibt eine an zwei eingeschmolzenen Pt-Drähten hängende, ringförmige Fe-Anode ein doppelwandiges Quarzgefs. Das Quarzgefs ist mittels Siegellackdichtung in das Glasgefs eingesetzt. Der Raum zwischen beiden Wänden ist evakuiert. Zur Khlung setzt man die Lampe in eine umgekehrte Glasflasche ohne Boden mit W. und setzt mittels Stopfens einen Glaskhler in das Quarzgefs, der das Gefs fast ausfllt. Der Khler wird von W. durchströmt und dient zugleich mittels zweier Ansätze zur Gaszuleitung und -ableitung. Die Zndung wird durch ein Induktorium bewerkstelligt. Die Lampe wird mit Gleichstrom betrieben: 5 Amp. und 20 Volt Lampenspannung. Sie brennt mit blaablauem Licht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2630—33. 22/7. [12/7.] I. chem. Univ.-Inst. Berlin.) W. A. ROTH-Berlin.

**Morris W. Travers** und **A. G. C. Gwyer**, *Vergleich des Platinthermometers mit dem Normalthermometer zwischen 444 und  $-190^{\circ}$ ; Beobachtungen ber konstante Temperaturen unterhalb  $0^{\circ}$* . (Kurzes Ref. nach Proc. Royal Soc. London 74 s. C.

1905. I. 1683.)  $\frac{R_{100} - R_{\theta}}{100 R_{\theta}} = \alpha$  ist fr das reine Pt der Vff. 0,003899. Andere wirkliche konstante, tiefe Temperaturen als  $-78^{\circ}$  und die Temperatur der fl. Luft finden die Vff. nicht.

Die Parabelgleichung mit  $\delta = 1,90$  macht zwischen  $+32$  und  $-190^{\circ}$  einen maximalen Fehler von  $0,2^{\circ}$  bei  $-100^{\circ}$  aus. Bei  $32^{\circ}$  scheint zwischen der konstanten

Druck-Luft- und der konstanten Volumen-Wasserstoffskala eine Differenz von 0,08° zu bestehen. Für die Temperaturen oberhalb 100° finden die Vf. dieselben Werte wie CALLENDAR und GRIFFITHS, wenn sie  $\delta = 1,50$ , nicht 1,90 setzen. (Z. f. physik. Ch. 52. 437—48. 21/7.)

W. A. ROTH-Berlin.

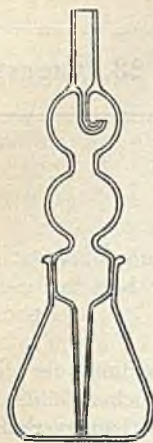


Fig. 18.

Louis E. Levi, *Pipettenwägeschchen*. Der besonders zur *Milchanalyse* bestimmte Apparat, Fig. 18, ist eine Kombination von *Pipette* und *Wägeschchen* nach H. M. HILL in einer für größere technische Laboratorien abgeänderten Form; der Wägeschchen hat  $1\frac{3}{4}$  Zoll weitesten Durchmesser,  $2\frac{1}{2}$  Zoll Höhe und  $\frac{3}{4}$  Zoll Halsweite; die Pipette mit drei Kugeln ist  $5\frac{1}{2}$  Zoll lang; die unterste Kugel wirkt als Stopfen, die oberste, mit einer gebogenen Kapillare versehene verhindert die Verdunstung. Der App. leistet auch gute Dienste bei der *Analyse* von *Ölen* und leichten *Fll.*; behufs Wägung schwerer *Fll.*, wie *Rindenextrakten*, müssen Pipette und Kapillare von größerem Durchmesser sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 614 bis 615; Collegium 1905. 244. Mai. Milwaukee, Wis. PFISTER & VOGEL LEA Co.)

BLOCH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Hermann Steinmetz, *Umwandlungsvorgänge polymorpher Substanzen*. Wenn die neutrale Volumenkurve, auf der  $\Delta_v = 0$  ist, die Umwandlungskurve in der  $p - T$ -Ebene schneidet, vollzieht sich die Umwandlung im Schnittpunkte ohne Volumenveränderung. Bei polysymmetrischen Scheinmodifikationen ist die Umwandlung ohne Volumenänderung sogar ein Charakteristikum. — *Na-Mg-Uranylacetat* wandelt sich bei Atmosphärendruck und 27,5° aus dem monoklinen, pseudo-hexagonalen Zustand in den hexagonalen ohne Volumenänderung um; doch haben beide Modifikationen einen sehr verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten. Bei 53 kg pro qcm ist die Umwandlungstemperatur 30°; dann tritt auch eine ca. 0,2% betragende Volumenvergrößerung ein. Bei Atmosphärendruck tritt auch keine Wärmetönung bei der Umwandlung auf. *Isopropylaminplatinchlorid* hat bei 32° und Atmosphärendruck (32,5° bei 53 kg pro qcm) einen Umwandlungspunkt (monoklin, pseudo-rhombisch  $\rightarrow$  rhombisch). Die Volumenvergrößerung beträgt nur ca. 0,04% (bei 53 Atm. ca. 0,03%), eine Wärmetönung ist nicht bemerkbar. — Bei *Natronkatapleit* (Ca, Na, Zr, SiO<sub>2</sub>) ist die Volumenänderung bei der Umwandlung (ca. 35°)  $< 0,03\%$ , bei *Tridymit* (ca. 115°; Umwandlung in ein vom Quarz verschiedenes SiO<sub>2</sub>) ca. 0,6%, bei *Chromglaserit* höchstens 0,006%. Mit Erhöhung des Druckes steigt die Umwandlungstemperatur. All diese Substanzen sind normalpolymorph, nur der Chromglaserit ist polysymmetrisch; er besitzt keinen scharfen Umwandlungspunkt.

Vf. beschreibt die Arbeitsmethode (Dilatometer) ausführlich, namentlich die unter Druck durchgeführten Verss., bei denen das Springen der Glasapp. nur dadurch zu verhindern war, daß auch von außen ein dem inneren ungefähr gleicher Druck wirkte. Das Versuchsmaterial wird ausführlich mitgeteilt. — Qualitativ werden noch untersucht: *Leadhillit* (basisches Pb-Sulfat-Carbonat), der bei 115° unter beträchtlicher Volumenvergrößerung rhombisch wird (vorher monoklin, pseudo-rhombisch), *Calciumchloraluminat*, AlO<sub>2</sub>Ca(CaCl)·3H<sub>2</sub>O + 2H<sub>2</sub>O, das bei 35,8° (1 Atm.) unter geringer Volumenverkleinerung hexagonal wird, *Hexachloräthan*

dehnt sich bei beiden Umwandlungen (45° rhombisch → triklin u. 71° triklin → kubisch) aus, ebenso dehnt sich *Tetrabromkohlenstoff* bei seiner Umwandlung monoklin → kubisch stark aus. (Z. f. physik. Ch. 52, 449–466. 21/7. [13/4.] Lab. Mineral. Inst. Univ. München.) W. A. ROTH-Berlin.

**J. Koppel, Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse analoger Doppelsalze.** (Nach Verss. von H. Wetzel, A. Gumperz und J. Koppel.) Für ein systematisches Studium der chemischen Seite des Doppelsalzproblems ist die Kenntnis des Einflusses der äußeren Faktoren Voraussetzung. Erst dann kann man die Fragen beantworten, welche Beziehungen zwischen zwei Salzen bestehen müssen, damit sie sich zu einem Doppelsalz vereinigen können, und wie die Eigenschaften des Doppelsalzes von denen der Komponenten abhängig sind. Als analog bezeichnet Vf. Doppelsalze, deren eine Komponente gemeinsam ist, während die andere einer Reihe von chemisch möglichst verwandten Stoffen angehört. Untersucht wird die Doppelsalzreihe  $\text{Na}_2\text{R}''(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , wo R'' Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Mg, Mn, Cu bedeutet. Von den Salzen ist nur das Doppelsalz des  $\text{MgSO}_4$  und des  $\text{CuSO}_4$  näher untersucht. Vf. bestimmt die Gleichgewichte zwischen der kryohydratischen Temperatur und +40° nach den üblichen Methoden (Best. der Löslichkeit unter Berücksichtigung der Zus. des Bodenkörpers, Analyse der Doppelsalze, Best. des Umwandlungspunktes nach der dilatometrischen u. thermometrischen Methode). Wo es erforderlich ist, wird auch die Löslichkeit des Vitriols neu bestimmt (z. B. Co). Die Resultate werden in ausführlichen Tabellen zusammengestellt, die Kurven gezeichnet und diskutiert:

Einfache Salze.

Formel $\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Kryohydr. Temp.	Erstes Entwässerungsprod. $\text{S} \cdot y\text{H}_2\text{O}$	Umwandlungstemp.
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	— 3,0°	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40,7°
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	— 3,9°	{ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ }	31,5°
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	— 2°	{ blau, quadratisch }	—
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	— 6,5°	?	—
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	— 6°	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	39°
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	— 2°	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	48,2°
		?	56°
$\text{CdSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—16,8°	$\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$	{ Wegen Eisabscheid. nicht erreichbar.

Doppelsalze.

Formel	Bildungstemp.	Endpunkt des Bildungsintervalls	Kryohydr. Temp. des Komponenten-gemisches	Umwandlungstemp. d. Glaubersalzes bei Ggw. von Doppelsalz
$\text{CoNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	. . . 17,4°	18°	—4,5°	31,5°
$\text{NiNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	. . . 16,5°	16,5°	—5,1°	31,8°
$\text{FeNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	. . . 18,5°	20,5°	—3,0°	31,4°
$\text{ZnNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	. . . 8,7°	21°	—8,3°	31,5°
$\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	. . . 20,6°	24,5°	—	30°
$\text{CuNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	. . . 16,7°	17°	—3°	32°
$\text{CdNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	. . . —14,8°	20,5°	—17,7°	31°.

Also enthalten die Doppelsalze des von dem Verhalten der typischen Vitriole abweichenden Sulfate weniger W. als die übrigen.  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  wird früh entwässert, das Tetrahydrat des  $\text{MnNa}_2(\text{SO}_4)_2$  geht früher (unterhalb 40°) in das Dihydrat über als die anderen Tetrahydrate.

Die Löslichkeitsdiagramme der untersuchten Salze zeigen weitgehende Analogien. Obwohl die Vitriole sehr verschieden l. sind, haben die Doppelsalze ganz ähnliche Löslichkeit. Die mittlere Löslichkeitsänderung der Doppelsalze in Molen pro ° ist beim Cd-Salz +0,011, beim Mg-Salz +0,006, beim Zn-Salz +0,0016, das Fe-Salz zeigt ein Löslichkeitsminimum, die Änderung ist beim Cu-Salz -0,010, beim Co-Salz -0,030, beim Ni-Salz -0,039. Da diese Temperaturkoeffizienten meist recht klein sind, bestimmt in den Systemen Doppelsalz und Einzelsalz der Charakter der Löslichkeitslinien der Einzelsalze das Bild. Die MEYERHOFFERSche Regel, daß bei einer Umwandlung eine deutliche Löslichkeitsänderung nur für die verschwindenden Körper auftritt, bestätigt sich. Eine halbwegs sichere rechnerische Behandlung des Materials auf Grund der Sätze über die Löslichkeitsbeeinflussung ist nicht möglich, da die Lsgg. zu konz. u. die Dissociationsverhältnisse zu wenig bekannt sind. Bis gegen 30° steigt die Löslichkeit von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Zusatz von Vitriol oder Doppelsalz. Für die Vitriole trifft das nur für FeSO<sub>4</sub> zu; alle anderen sind bei Ggw. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Doppelsalz weniger l. als in reiner Lsg. Aus Löslichkeitserhöhung darf man also auf Doppelsalzbildung schließen, aus dem Fehlen oder Löslichkeitserniedrigung kann man aber keinen Schluss machen. Im ganzen scheint Doppelsalzbildung die verschiedenen Löslichkeiten der Komponenten einander zu nähern.

Die Faktoren, die die Existenz eines Umwandlungsintervalls bestimmen, werden diskutiert. Der Anfangspunkt der Löslichkeitslinie der reinen Doppelsalze ist eine recht charakteristische Konstante.

Auch bei Temperaturen, wo Doppelsalz neben Lsg. nicht bestehen kann, sind in der Lsg. Doppelsalmoleküle vorhanden, deren Menge von der Massenwirkungskonstante  $k$  abhängt:  $C_{AB} = \frac{C_A \cdot C_B}{k}$ . Die Bildungstemperatur des Doppelsalzes hängt von allen vier Faktoren ab. Gleiche Löslichkeit und gleiche Löslichkeitsbeeinflussung aller in Betracht kommenden festen Stoffe vorausgesetzt, liegt bei einer Reihe von Doppelsalzen deren Existenzgebiet bei steigender Temperatur erreicht wird, die Bildungstemperatur um so tiefer, je kleiner die Zerfallskonstante  $k$  ist; die Doppelsalzlöslichkeit liegt um so tiefer, je größer die Löslichkeit der Komponenten ist. — Doppelsalzbildung findet um so leichter statt, je verschiedener der Charakter der sich vereinigenden Ionen ist, d. h. je verschiedener die Potentiale der Metalle gegen 1-n. Lsg. ihrer Ionen ist. Die Löslichkeit der Doppelsalze bei 40° sinkt mit zunehmender Negativität der Metalle; nur das Cd-Doppelsalz fällt aus der Reihe heraus. Bei tieferen Temperaturen verschwindet die Regelmäßigkeit, weil die Zerfallskonstanten  $k$  wachsen, und damit der Einfluß der Einzelsalze. Auch die Endpunkte der Umwandlungsintervalle der Doppelsalze zeigen mit den Potentialen eine Parallelität. — Ausgenommen beim Mg und Cu steigt der Theorie entsprechend die Bildungstemperatur bei fallender Löslichkeit der Vitriole (bei der Bildungstemperatur der Doppelsalze). Bei den Doppelsalzen des Cu und Mg, den Extremen in der Potentialreihe u. in der Reihe der Löslichkeiten der Doppelsalze, treffen manche der vereinfachenden Voraussetzungen nicht mehr zu. (Z. f. physik. Ch. 52. 385—436. 21/7. [April.] Wissensch.-chem. Lab. Berlin N.) W. A. ROTH-Berlin.

L. Pissarszewski und N. Lemcke, *Einfluss des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtskonstante und die Beziehung zwischen dem elektrischen Leitvermögen und der inneren Reibung*. Kurzes Ref. nach Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36. 1070 s. C. 1905. I. 1. Die von den Vf. berechneten Konstanten  $K$  sind  $= \frac{C_{K_2SO_4}}{C^2_{KCl}}$ . Die Dissociation von 0,01-n. KCl in einer 1-n. KNO<sub>3</sub>-Lsg. ergibt sich aus dem Leitvermögen zu 58%, diejenige von 0,01-n. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter denselben Bedingungen zu

38%. Doch kann das Leitvermögen nicht als Maß für den Dissoziationsgrad gelten, wenn man nicht die Änderung der inneren Reibung berücksichtigt. Die Vff. setzen

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_{\infty}} \cdot \frac{\eta}{\eta_{\infty}}$$

und bestimmen die Werte von  $\mu$  und  $\eta$  für rein wss. und glycerinhaltige Lsgg. von NaCl. Mit den für die innere Reibung korrigierten Leitfähigkeitszahlen erhält man nach dem einfachen Massenwirkungsgesetz Dissoziationskonstanten von  $v = 100$  ab.  $\mu_{\infty} \cdot \eta_{\infty}$  hat für NaCl in W., 10% Glycerin- und 10% Mannitlsg. den gleichen Wert. In Glycerinlsgg. ist NaCl stärker dissociiert als in reinem W. Die innere Reibung von rein wss. NaCl-Lsgg. geht beim Verdünnen durch ein Minimum. Ersetzt man das W. durch eine 10%ige Glycerinlsg., so steigt und fällt die innere Reibung beim Verdünnen fortgesetzt; ähnlich ist die Kurve, die die Vff. für NaCl in 10%igem Glycerin erhalten. Das bestätigt ARRHENIUS' Voraussetzung, daß eine Verminderung der inneren Reibung des W. durch gewisse Salze schon in 1-n. Lsgg. durch die Ionisation der Salze erklärt wird. Wahrscheinlich vermindern alle Salze mit einfachen Ionen bei großen Verdünnungen die innere Reibung des W. (Z. f. physik. Ch. 52. 479—93. 21/7. [4/4.] Chem. Univ.-Lab. Dorpat.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Battelli u. A. Stefanini, *Natur des osmotischen Druckes*. Die Vff. stellen die alte Anschauung von VAN'T HOFF u. die von J. TRAUBE (z. B. PFLÜGERS Arch. 105. 541; C. 1905. I. 32) einander gegenüber: Die kinetische Erklärung des osmotischen Druckes und die Zurückführung auf Verschiedenheiten der Oberflächenspannung. Ähnliche Gedanken wie die von TRAUBE waren schon früher von anderen Forschern, auch von den Vff. in einer 1899 erschienenen Mon. ausgesprochen worden. Doch stehen einzelne Beobachtungen mit der Theorie in Widerspruch: so geht, wenn man W. u. A. durch eine semipermeable Membran trennt, das W. zum A., statt umgekehrt, wie es nach der Größe der Oberflächenspannungen sein sollte. Die Vff. modifizieren die Theorie von TRAUBE dahin, daß zwar stets die Differenz der Oberflächenspannungen den Sinn der Osmose bestimmt, daß aber der Durchgang in der Richtung erfolgt, daß die Oberflächenspannungen der beiden Fl. sich ausgleichen, nicht immer ausschließlich in der Richtung von der Fl. mit kleinerer Oberflächenspannung zu der Fl. mit größerer Oberflächenspannung. Ist die Membran für A. absolut undurchlässig, so wandert das W.; ist sie für beide Fl. permeabel, so wandern beide. Sind beide Strömungsrichtungen möglich, so wird die Richtung bevorzugt, bei der die Änderung der Oberflächenspannung durch Zuwandern fremder Moleküle relativ am stärksten ist. Trennt man W. u. Salizinlsg. durch eine Membran, so wandert das W., entgegen der TRAUBESchen Auffassung. Doch ist das bei einer semipermeablen Membran die einzige zum Ausgleich führende Möglichkeit. Daß auch in den normalen Fällen (W./Lsg. mit größerer Oberflächenspannung) etwas Gel. die „semipermeable“ Membran durchdringt, namentlich wenn man die Wanderung des Ws. durch Herst. eines Gegen-drucks, des osmotischen Drucks, verhindert, spricht für die Auffassung der Vff. Die oft großen Differenzen in den mit verschiedenen App. gefundenen Werten für den osmotischen Druck dürften ihre Ursache in dem Hindurchgang von Gel. haben. Fügt man zu einer KNO<sub>3</sub>-Lsg., die vom W. durch eine für KNO<sub>3</sub> tatsächlich undurchlässige Wand getrennt ist, A., bis die Oberflächenspannung der Lsg. unter die des Ws. sinkt, so soll nach TRAUBE KNO<sub>3</sub> nunmehr durch die Membran wandern können. Die Vff. glauben, daß nur der A. wandert u. die Oberflächenspannung beider Fl. ausgleicht.

Trennt eine semipermeable Membran zwei nicht isotonische Lsgg., die aber gleiche Oberflächenspannung besitzen, so bildet sich — im Gegensatz zu der herrschenden Anschauung — keine Druckdifferenz an der Membran heraus. Verss.

von OKER-BLOM (Z. f. physik. Ch. 31. 744; C. 1901. II. 454) erklären die Vff. auf Grund ihrer Anschauung.

Wirklich semipermeable Membranen, wie die Thermodynamik sie annimmt, gibt es nicht. Die Ableitung der Formeln für die elektromotorischen Kräfte mit Hilfe des osmotischen Druckes durch NERNST ist kein Beweis für die Richtigkeit der osmotischen Theorie, da die Formeln auch auf anderem Wege abgeleitet werden können (z. B. HELMHOLTZ). (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 3—14. [2/7.\*] Phys. Inst. Univ. Pisa.) W. A. ROTH-Berlin.

Eduard Jordis, *Theorie der Kolloide*. Vf. polemisiert gegen BECHHOLD (Z. f. Elektrochemie 11. 339; C. 1905. I. 1579) der seine Ausführungen nicht sinngemäß richtig wiedergegeben habe. Auch die eigenen Ausführungen BECHHOLDS enthielten mehrere Unklarheiten, auf die im einzelnen hingewiesen wird. (Z. f. Elektrochemie 11. 482—84. 28/7. [23/6.] Erlangen.) SACKUR.

J. Duclaux, *Osmotischer Druck kolloidaler Lösungen*. Die Leitfähigkeit einer kolloidalen Lsg. ist aus zwei Teilen zusammengesetzt, deren einer den Kolloidteilchen, deren anderer den kristallinischen, gelösten Stoffen entspricht. Die Kolloidteilchen sind den Ionen zu vergleichen; sie üben wie diese einen osmotischen Druck aus. Zu seiner Sichtbarmachung und Messung dient eine Membran aus Kollodium, die die Kolloidteilchen zurückhält, aber für die Lsg. durchlässig ist. Auf diese Weise kann Druck bis zu 1 m W. gemessen werden. Auf elektrischem Wege ist die Anzahl der aktiven Kolloidteilchen gemessen worden (S. 195); sie muß der Größe ihres osmotischen Druckes proportional sein, was in erster Annäherung auch bestätigt wurde. Der osmotische Druck einer gleichionigen, kristallinischen Lsg. ist viel größer, da in ihr die Ionen freier beweglich sind. Mit dieser Einschränkung sind die Lösungsgesetze auch auf kolloidale Lsgg. auszudehnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1544—47. [5/6.\*].) SACKUR.

Ch. Leenhardt, *Kristallisationsgeschwindigkeit übersättigter Lösungen*. Nach den Verss. von TAMMANN wächst die Kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlter Schmelzen mit wachsender Unterkühlung. 15—20° unter dem F. bleibt sie für etwa 30° konstant u. nimmt bei sinkender Temperatur schliesslich bis 0 ab. Ganz dieselben Gesetze fand Vf. bei übersättigten Lsgg. Die Verss. wurden mit *Natriumsulfat* u. *Natriumacetat* ausgeführt. Die Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit ist proportional der Quadratwurzel derjenigen Menge wasserfreien Salzes, die in derselben Quantität des kristallisierten Salzes gelöst ist. Die Unters. wird fortgesetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 188—89. [17/7.\*].) SACKUR.

M. Chanoz, *Wirkung von Membranen in Flüssigkeitsketten*. In einer Kombination: Lsg. von MR | H<sub>2</sub>O | Lsg. von MR besteht keine Potentialdifferenz, wenn die Konzentrationen symmetrisch sind. Befindet sich aber bei 1 oder 2 eine sorgfältig ausgewaschene Membran von Pergament oder Gelatine, so tritt eine Potentialdifferenz auf; untersucht wurde das Element: Zn | ZnSO<sub>4</sub> | Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | H<sub>2</sub>O | Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | ZnSO<sub>4</sub> | Zn. Die Größe dieser elektromotorischen Kraft, die mit dem Kapillarelektrometer gemessen wurde, hängt von den Konzentrationen der Lsgg. und der Reinheit des W. ab. Wird die Membran mechanisch erschüttert, so steigt die Potentialdifferenz. Auch die Natur der Membran ist für die Größe und Richtung der Kraft maßgebend. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 184—85. [17/7.\*].) SACKUR.

M. Chanoz, *Wirkung von Membranen in Flüssigkeitsketten*. In Fortsetzung der früheren Unters. (s. vorst. Ref.), wurde die Kombination: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | H<sub>2</sub>O | Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

untersucht. Wird bei I eine gut gewaschene Pergamentmembran eingefügt, so wird diese Seite negativ; sie wird positiv, wenn die Membran vorher in verd.  $H_2SO_4$  getaucht worden war. Durch Hinzufügen von  $H_2SO_4$ , von Sulfaten von Schwermetallen zu beiden Lsgg. kann Richtung und Gröfse der elektromotorischen Kraft verändert werden. Wahrscheinlich entsteht an der Membran eine elektrische Doppelschicht, weil die Ionen verschieden fest an die Membran gebunden werden. Der grofse Einfluss von SS. wird dadurch erklärt, dafs nach den Unterss. von PERRIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 513; C. 1903. II. 1047) das  $H^+$ -Ion besonders fest gebunden wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 243—45. [24/7.\*])

SACKUR.

**W. Holtz**, *Sehr ungleiche Elektroden — Ventilzellen — Metallvegetationen*. Vf. baut sich aus zwei sehr ungleich grofsen Elektroden desselben Metalls und einer S. oder Salzlsg. Zersetzungszellen zusammen, durch die er Ströme verschiedener Spannung schickt. Er findet, dafs fast stets eine Änderung der Stromrichtung den Galvanometerausschlag ändert. Bei manchen Metallen ist er kleiner, wenn das kleine Blech Anode ist, bei manchen umgekehrt. Meist ist der Unterschied des Ausschlags gröfser, wenn die Konzentration der Lsg. und die Spannung kleiner ist. Ventilzellen, welche die Al-Zelle zwar nicht erreichen, aber ihr nahe kommen, liefern Fe, Pb, Ni, Sb, Bi in 1%iger  $H_2SO_4$  bei kleiner Spannung, Cu in  $CuSO_4$  und  $CuCl_2$  bei mittlerer Spannung. — Ausser in den bekannten Fällen entstehen Metallbäume noch bei Cu, Zn, Fe, Cd, Co. Beim Cd ist die Verzweigung am feinsten, bei Co ist sie pilzig. Die kleine Elektrode dürfte immer die Ursache der Unregelmäfsigkeiten sein. (Oxyd- oder Superoxydschicht, wenn sie Anode ist,  $H_2$ -Schicht oder lockere Metallausscheidung, wenn sie Kathode ist.) (Physikalische Ztschr. 6. 480 bis 485. 1/8. [29/6.]

W. A. ROTH-Berlin.

**P. Gouré de Villemontée**, *Beitrag zum Studium dielektrischer Flüssigkeiten*. Die Ausbreitung elektrischer Ladungen durch Petroleum oder Paraffinöl folgt denselben Gesetzen wie die Ausbreitung in kristallisierten Körpern, deren Verlauf von CURIE untersucht worden ist. Eine ähnliche Analogie hatte schon HERTZ zwischen Benzin u. Kristallen postuliert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 179—81. [17/7.\*])

SACKUR.

**Ch. Eug. Guye u. H. Guye**, *Disruptive Entladung in Gasen bei hohen Drucken*. Befindet sich zwischen 2 Kondensatorplatten vom Abstände  $d$  ein Gas unter dem Druck  $p$  u. der Temperatur  $T$ , so ist nach den Unterss. von PASCHEN u. BOUTY das Potential, bei dem plötzliche Entladung eintritt, nur abhängig von dem Ausdruck

$\frac{p \cdot d}{T}$ , d. h. von der Anzahl Molekeln, welche sich zwischen den Platten befinden.

Die Vf. prüfen dieses Gesetz bei hohen Drucken, bei welchen die einfachen Gasgesetze nicht mehr gelten. Die gewünschte Potentialdifferenz wurde durch eine TOEPLERSche Maschine erzeugt und mit dem Elektrometer gemessen. Als Entladungsröhr diente ein starkwandiges Glasrohr, wie es schon von CAILLETET benutzt wurde, als Elektroden 0,1 em starke Pt-Drähte. Der obere Teil der Röhre tauchte in ein Bad von Vaseline, dessen Temperatur gemessen werden konnte. Zur Druckmessung wurde ein Stickstoffmanometer benutzt, das nach den Angaben von AMAGAT hergestellt wurde. Die Verss. erstreckten sich über die Gase Luft,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  u.  $CO_2$ . Für jeden Druck wurden drei Bestst. ausgeführt, nämlich erstens des Potentials, bei welchem der Funken bei konstantem Druck zum ersten Male überspringt, zweitens des Potentials, bei welchem der regelmäfsige Funken bei wachsendem Druck aussetzt, und drittens des Potentials, bei welchem der Funken bei abnehmendem Drucke wieder auftritt. Alle drei Methoden geben nahezu übereinstimmende Resultate. Die graphisch wiedergegebenen Ergebnisse sollen in einer

zweiten Abhandlung erörtert werden. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 20. 5 bis 27. 15/7.) SACKUR.

O. W. Richardson, *Wiedervereinigung der Ionen in Gasen*. Die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung der Ionen in Gasen ist eine Funktion des Druckes. Nach LANGEVIN verschwinden die Ionen infolge von Zusammenprall. Aus LANGEVINs Verss. berechnet Vf., daß die meisten Ionen nach dem Zusammenstoß mit 4 Molekeln ihre Beweglichkeit verlieren, manche jedoch schon nach dem Zusammenstoß mit 2 oder 3 Molekeln. Bei niedrigem Druck verringert sich die Anzahl der zum Zusammenstoß notwendigen Molekeln. Das Verhältnis der Vereinigungskoeffizienten zu der Summe der Beweglichkeiten beider Ionen ist eine Funktion des Druckes u. hängt bei verschiedenen Gasen nur von je einem Parameter ab, nämlich der freien Weglänge eines Ions in dem betreffenden Gase. In  $\text{CO}_2$  enthält ein Ion bei hohem Druck wahrscheinlich ebenso viele Molekeln wie in Luft. (Philos. Mag. [6] 10. 242 bis 253. August.) SACKUR.

A. D. Denning, *Einfache Methode zur Bestimmung der Strahlungskonstanten*. Eine mit Ruß geschwärzte Cu-Schale wurde durch einen Zylindermantel so umfaßt, daß sie mit Hilfe von Dampf von der konvexen Seite her auf die gewünschte Temperatur gebracht werden konnte. Im Kugelmittelpunkt befand sich eine Silberplatte, welche als der eine Bestandteil eines Silber-Konstantanpyrometers diente und die Strahlung der Halbkugel auffing. Ihre Erwärmung wurde galvanometrisch gemessen. Für Temperaturen zwischen 0 und  $100^\circ$  ergab sich die Konstante des STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes  $R = \sigma \cdot T^4$   $\sigma$  zu  $5,3 \cdot 10^{-6}$ . KURLBAUM hatte mit seinen sorgfältigeren Verss.  $5,32 \cdot 10^{-6}$  erhalten. (Philos. Mag. [6] 10. 270—78. August. [12/5.\*] Birmingham. Univ.) SACKUR.

C. Camichel, *Über Fluoreszenz*. Um die Einwürfe von BARKE (S. 199) zu widerlegen, veröffentlicht Vf. seine Verss., in welchen der fluoreszierende Körper selbst als Lichtquelle dient. Diese besteht in einer von der Sonne bestrahlten Lsg. von Fluorescein. Als absorbierendes Medium dient ebenfalls eine Lsg. von Fluorescein. Eine zweite Versuchsreihe wurde mit *Urannglas* angestellt. In beiden Fällen ergab sich das frühere Resultat, daß die Absorption von fluoreszierenden Stoffen sich nicht vermindert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 185—88. [17/7.\*]) SACKUR.

C. Camichel, *Über Fluoreszenz*. Die in der vorhergehenden Abhandlung (s. vorst. Ref.) benutzte Methode, nur Fluoreszenzlicht selbst zu verwenden, ist nicht im Stande, den mittleren Wert des Umwandlungskoeffizienten zu geben. Um eine vollständige Lsg. der Streitfrage herbeizuführen, muß man untersuchen, ob nicht für irgend eine Strahlung eine merkliche Veränderung des Absorptionskoeffizienten während der Fluoreszenz eintritt. NICHOLS u. HEWITT (Physical Review, Dez. 1904) haben eine solche für die Wellenlänge  $0,507 \mu$  gefunden. Vf. verwendet als Lichtquelle eine Nernstlampe von 200 Watt, ferner eine Lsg. von *Fluorescein*; er konnte wiederum für Strahlen von  $0,527$ — $0,504 \mu$  keine merkliche Veränderung des Absorptionskoeffizienten nachweisen. Auch indirekt kann das Problem angegriffen werden. Nach BECQUEREL ist die Intensität des Phosphoreszenzlichtes proportional der Intensität der primären Lichtquelle. Da Fluoreszenz nichts anderes ist als Phosphoreszenz von sehr kurzer Dauer, so ist dieses Gesetz ohne weiteres auf jene übertragbar. Der Versuch ergab die Bestätigung des BECQUERELschen Gesetzes u. somit die Unabhängigkeit der Absorption von der Fluoreszenz. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 249—52. [24/7.\*]) SACKUR.

Daniel Lagerlöf, *Thermochemische Studien*. Sehr scharfe Polemik gegen



JULIUS THOMSEN (vgl. J. f. pr. Chem. [2] 71. 164; C. 1905. I. 986). Vf. hält alle seine Einwände u. Berechnungen gegen THOMSEN aufrecht, hält auch die Bestat. THOMSENS nicht für einwandfrei, im Gegensatz zu den von BERTHELOT u. seinen Schülern gemessenen Verbrennungswärmen. THOMSENS frühere und letzte Berechnungen werden außerordentlich scharf kritisiert, ohne das neues Material beigebracht wird. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 80—104. 12/7. [März.] Stockholm.)

W. A. ROTH-Berlin.

H. B. Dixon, *Über Explosionswellen*. Der hauptsächlichste Inhalt dieses Vortrags vor der Deutschen chemischen Gesellschaft ist C. 1905. I. 1297 zu lesen. Präzisierend und erweiternd seien hier angegeben: Redner bezeichnet als Zweck seiner langjährigen, den Durchgang einer *Flamme durch Gase* betreffenden Verss. die Aufklärung der Natur der *Detonation*, den Unterschied zwischen ihr und einer gewöhnlichen Explosion.

BUNSENS Theorie der diskontinuierlichen Verbrennung. Werden Gasgemische erhitzt, in welchen eines der Gase, nämlich O, sich bei der Explosion zwischen zwei andere — H und CO — zu verteilen hatte (BUNSEN, LIEBIGS Ann.

85. 137), so ist das Gleichgewicht  $\frac{\text{CO} \times \text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2 \times \text{H}_2} = \text{konstant}$  zu berücksichtigen (cf.

C. 1905. I. 1296; cf. auch HORSTMANN, LIEBIGS Ann. 190. 228). Der Koeffizient ändert sich mit Änderung der Temperatur, wird aber konstant bei den höheren Temperaturen. Die Konstante steigt immer nahe dem Punkte, wo die Kondensation ermöglicht wird, an, ganz gleichgültig, wie groß der Druck sein mag. Die vom Vf. festgestellte Tatsache, daß sich Wasserdampf auf den Gefäßen während der Rk. kondensieren kann (und so das Gleichgewicht ändert), beweist, daß die Gase wirklich (und zwar verhältnismäßig lange) auch während der Abkühlungszeit aufeinander reagieren. Die Verss. stimmen mit dem *Massenwirkungsgesetz* überein, u. auf diese Weise kann BERTHELOTS Satz geprüft u. als richtig festgestellt werden.

Feststellung der Drucke bei Explosionen. Nachzutragen (C. 1905. I. 1296; cf. BUNSEN, LIEBIGS Ann. 131. 161; MALLARD und LE CHATELIER, Annales des Mines [8] 4; BERTHELOT u. VIEILLE, Ann. Chim. Phys. [6] 4. 13) ist: Redner bemühte sich, die spezifische Wärme von CO<sub>2</sub> mit der von Luft oder von H zu vergleichen, indem er die Schallgeschwindigkeit in einer erhitzten Röhre maß (er fand hierbei, daß es möglich ist, die *Schallgeschwindigkeit* in einem Gase, welches sich in einem Schlangrohr befindet, ziemlich genau zu messen). Auch dabei zeigte es sich, daß die *spezifische Wärme der Kohlensäure* mit der Temperatur zunimmt, gleichzeitig aber dissociiert bei der Temperatur der Detonationswelle die CO<sub>2</sub> partiell.

Einfluß von Wasserdampf auf Verbrennungen. Vf. zieht ein über 100 Jahre altes, fast vergessenes Buch von Mrs. FULHAME ans Tageslicht (Essay on combustion with a view to a new art of dying and painting wherein the phlogistic and antiphlogistic hypotheses are proved erroneous; London 1794); er stimmt mit den in diesem Buche entwickelten Gedanken (daß alle Oxydationen durch den Einfluß von W. vollzogen werden) darin überein, daß bei der Verbrennung von CO in der Luft das W. seinen O an das Oxyd abgibt, während der frei gewordene H sich mit dem Luft-O verbindet, also als O-Überträger wirkt. — Aufser bei den C. 1905. I. 1297 angegebenen Gasen zeigt sich die Wrkg. des W. auch bei folgenden: Gleiche Volumina *Stickoxydul* und *Kohlenoxyd* explodieren über Hg leicht bei Berührung mit einem Funken; getrocknet explodieren die gleichen Volumina nicht, wohl aber wieder bei Zusatz einer Spur W.; es scheint also, daß der Einfluß des Wasserdampfes nicht nach MENDELEJEFF (Grundlagen d. Chemie 337 u. 432) durch das Gesetz der gleichen Volumina erklärt werden kann. — Geht durch ein getrocknetes Gemisch von CO und O ein Funken, der zwischen

Drähten von 7 mm Entfernung entsteht, so erfolgt keine Explosion, nur B. eines „Hofes“ aus blauem Licht rings der Funkenspur; eine bedeutende Menge Ozon (stark genug, um  $\frac{2}{3}$  des CO zu verbrennen), ruft keine leichtere Entzündbarkeit der Mischung hervor, also spielt bei Explosionen die Stabilität des Sauerstoffs (BEKETOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 1890) nicht die ihr zugeschriebene Rolle. — Die Explosion von trockenen *Chloroxyden*, verbunden mit einem Freiwerden von naszierendem O, verursacht nur eine partielle Verbrennung des CO. — Über die Rolle der Feuchtigkeit stellt Redner folgende Hypothese auf:

Aus dem Zusammentreffen der CO- mit den O-Molekülen in hoch erhitztem Zustand resultieren nicht die stärksten Kollisionen bei der Verb., denn dann würde die Temperatur des Prod. (CO<sub>2</sub>) größer als seine Dissociationstemperatur sein. Wasserdampf ist jedoch nicht so leicht dissociierbar wie CO<sub>2</sub>. Finden heftige Kollisionen zwischen CO- und H<sub>2</sub>O-Molekülen statt, so kann chemischer Austausch eintreten, da die Bildungswärme der CO<sub>2</sub> aus CO und H<sub>2</sub>O klein ist (9200 kal.). Der frei gewordene H kann sich wieder mit O verbinden, da Wasserdampf unter diesen Bedingungen stabil bleibt. In trockenen Gasen kann also eine Explosion nicht entstehen, weil die Temperatur einer direkten Oxydation zu hoch wäre. Dieselbe Theorie gilt auch für die Nichtexplosion von CO mit ozonisiertem O oder ClO<sub>2</sub>; bei Cyangas würde die hohe Temperatur an der Vorderseite der Welle die direkte Verb. des dort gebildeten CO mit O verhindern; hinter diesem Wellenteile würde das Gemisch von CO und O auf eine Temperatur unter dem Dissociationspunkt sinken, und die Rk. würde beginnen. Das erklärt befriedigend, warum die Flamme von vollständig verbrennendem Cyangas von geringerer Intensität ist, und warum die Periode, während welcher die Gase ihre Leuchtkraft im hinteren Teil der Welle behalten, eine längere wird. — Schlägt ein Funken durch die trockenen Gase (CO + O), so wird CO<sub>2</sub> gebildet, andererseits trockene CO<sub>2</sub> dissociiert; ein Teil des gebildeten CO + O wird sich beim Abkühlen wieder verbinden, der Rest wird durch Mischung mit inerten Gasen der Wiedervereinigung entzogen. Die Vereinigung von CO u. O ohne Flamme an der Oberfläche eines erhitzten Platindrahtes erfolgt in gleicher Weise, wobei Platin als Leiter wirkt, der dem Gasgemisch die Wärme entzieht.

Explosionsgeschwindigkeit in Gasen (cf. C. 1905. I. 1297). Die Explosionsgeschwindigkeit stellt eine neue physikalisch-chemische Konstante von großer theoretischer und praktischer Bedeutung dar. Unter *Explosionswelle* wurde von BERTHELOT die Flamme bezeichnet, die sich durch das explosive Gasgemisch mit der maximalen Geschwindigkeit fortpflanzt, unter ihrer Geschwindigkeit die Geschwindigkeit der Flammenausbreitung. Aus den C. 1905. I. 1297 aufgeführten Daten geht hervor, daß der Ersatz desjenigen Teiles O, welcher nötig ist, um den im Gemische enthaltenen C von der CO-Stufe auf die CO<sub>2</sub>-Stufe zu bringen, durch N die *Explosionsgeschwindigkeit* steigert; daher gilt nur die Ansicht, daß C direkt zu CO verbrannt wird, u. CO<sub>2</sub> sich erst nachträglich bildet. — Die Explosionsgeschwindigkeit von verschiedenen Gasen kann immer mittels der Schallwellenformel (cf. C. 1905. I. 1297) bestimmt werden. Daraus ist der Schluß erlaubt, daß auch die Art der Wellenfortpflanzung in allen Fällen gleichartig ist u., da schwere inerte Gase die Explosionswelle in der gleichen Weise dämpfen wie die Schallwelle, daß Explosionswelle und Schallwelle sich in derselben Weise fortpflanzen. — C. 1905. I. 1297, Z. 1 von unten lies statt direkter indirekter.

Photographische Analyse der Explosionsflammen. Es gibt 2 Hauptarten von Explosionsflammen; das Prototyp der einen Art, typisch für Luftmischungen, ist eine Mischung von Stickoxyd + CS<sub>2</sub>. Die erste gleichmäßig fortschreitende Bewegung geht in Schwingungen der Flamme über, welche eine immer größere

Amplitude bekommen und manchmal zu einer Detonationswelle Anlaß geben. Das Prototyp der zweiten Art ist eine Mischung von  $\text{CS}_2 + \text{O}$  (typisch für O-Mischungen); die vorläufige, gleichmäßige Bewegungsperiode ist viel kürzer und wird sofort durch eine Detonationswelle ersetzt. — Redner diskutiert dann die photographischen Abbildungen und daraus gezogenen Schlüsse von OETTINGEN und GERNET [Ann. d. Phys. u. Chemie (WIED.) 33. 586 (1888); C. 88. 570]; letzteren kann er nicht zustimmen. Die deutlich auf den Photographien sichtbaren Erscheinungen (cf. C. 1905. I. 1298) stimmen überein mit des Redners u. BERTHELOTS Ansichten über die Natur der Detonationswelle. Sie bewegt sich durch den Stoß der Moleküle selbst fort, die Moleküle aber bewegen sich mit einer Geschwindigkeit, die der ganzen chemisch entstandenen Wärme entspricht. Die Photographien zeigen teils die Bewegungen der Gase en masse, wie sie die Detonationswelle heraufsteigen, zur Ruhe kommen u. dann zurückschwingen, teils zeigen sie die Reflexion der Explosionswelle vom geschlossenen Ende der Röhre.

Geschwindigkeit der Schallwelle in der Flamme von Gasen (cf. C. 1905. I. 1298). Die Geschwindigkeit der Schallwelle im stationären Gase wurde (cf. Original) zu 1250 m pro Sekunde gefunden; sie entpricht einer Temperatur von  $3460^\circ$ , die aus *Reflexionswellen* berechnete stimmt fast genau damit überein,  $3330^\circ$ . Daraus geht hervor, daß Reflexionswellen u. Schallwellen sich mit annähernd gleicher Geschwindigkeit bewegen. — Die gefundenen Temperaturen sind von derselben Ordnung, wie die von BUNSEN, BERTHELOT und LE CHATELIER gefundenen. Sie gelten nur für das verbrannte Gas, die Temperaturen und „effektiven“ Drucke der Explosionswelle sind höherer Ordnung.

Entstehung der Explosionswelle (cf. C. 1905. I. 1298). Werden die Gase, wie es gewöhnlich der Fall ist, mit Hilfe von Drähten (einige cm vom Röhrenden Ende entfernt) erhitzt, so sendet die Flamme, welche sich zum nächstliegenden Ende bewegt, eine reflektierte Welle zurück, die sich durch das angezündete Gas schneller bewegt als die ursprüngliche Welle. Diese zweite Welle kann die primäre Flamme einholen und ihre Bewegung und Intensität modifizieren. Die Entflammungsgeschwindigkeit, sowie die Schnelligkeit, mit welcher die Explosionswelle veranlaßt wird, hängen wesentlich von der Lage des Entzündungspunktes ab, nämlich von der Möglichkeit, daß eines der Röhrenden eine zurückschleudernde Wirkung auf die Welle ausübt. Bei kurzen Röhren beim Erhitzen eines explosiven Gemisches kann die sekundäre Welle, die *Kompressions-* oder *Schallwelle*, das Ende der Röhre erreichen, von ihm als reflektierte Welle zurückgeworfen werden und die Flamme noch auf ihrem Hinwege treffen. Das scheint der Ursprung der Rückwelle zu sein, welche die primäre Flamme kreuzt und behindert. Die Schallwellen üben auf die Flamme großen Einfluß. Die *Retonationswelle* (cf. C. 1905. I. 1298) erreicht ihre größte Geschwindigkeit und Leuchtkraft, wenn sie am geschlossenen Ende der Röhre entwickelt wird; es erreicht die Explosion, allmählich an Intensität zunehmend, den Detonationspunkt gerade am Stopfen. Es resultiert dann aus Retonationswelle und darüber gelagerter reflektierter Welle eine Welle, welche von einer wahren Detonationswelle nicht zu unterscheiden ist. — Die Reflexion der Schallwellen in den brennenden Gasen veranlaßt die Entstehung vieler, fast paralleler, „sekundärer“ Wellen; ihre Quelle kann leicht auf der Photographie verfolgt werden; es liegt zur Erklärung ihrer Entstehung kein Anlaß vor, BUNSENS successive partielle Explosionen anzunehmen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2419—46. 22/7. [27/5.\*].) BLOCH.

## Anorganische Chemie.

**Franz Fischer** und **Fritz Braehmer**, *Bildung des Ozons durch ultraviolettes Licht*. 1. Mitteilung. Die Literatur, aus der hervorgeht, eine wie große Rolle das ultraviolette Licht bei der Ozonbildung spielt, wird zusammengestellt. Die Vf. leiten elektrolytischen  $O_2$  durch den Seite 589 beschriebenen Kühler, in dem sich das Gas durch einen ca. 1 mm weiten Raum zwischen der bestrahlten Quarzwand und dem Kühler hindurchschiebt. Das Gas wird durch 0,2-n. KJ-Lsg. geleitet und stets in derselben Weise titriert. Ohne Kühlung steigt die Temperatur auf ca.  $270^\circ$ , und es bildet sich kein Ozon. Mit zunehmender Geschwindigkeit des Kühlwassers und abnehmender Temperatur steigt die Ozonmenge stark an. Mit zunehmender Lichtstärke nimmt die Ozonausbeute anfangs zu, später ab, wohl weil sich die Quarzwand zu stark erwärmt. Bei Verdoppelung der Stärke des Gasstromes steigt die absolute Ozonausbeute auf etwa das Doppelte, weil die Wände besser gekühlt werden, u. das sich bildende Ozon schneller fortgeführt wird. Über die Einw. von Wasserdampf auf die Ozonausbeute liegen noch keine sicheren Resultate vor.

Die von FISCHER studierte Violettfärbung manganhaltiger Gläser (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 946; C. **1905**. I. 1118) hängt mit der Ozonbildung im ultravioletten Licht eng zusammen. In großen Höhen, in denen die Violettfärbung außerordentlich rasch eintritt, ist mehr ultraviolettes Licht, also auch mehr Ozon in der Atmosphäre als in den Niederungen, weil die Luft das ultraviolette Licht sehr stark absorbiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2633—39. 22/7. [12/7.] I. Chem. Univ.-Inst. Berlin.)  
W. A. ROTH-Berlin.

**Josef Jaufmann**, *Radioaktivität von atmosphärischen Niederschlägen und Grundwässern*. Vf. versetzt 1 l des zu untersuchenden W. mit einer bestimmten Menge  $KAl(SO_4)_2$ -Lsg., fällt mit  $NH_4OH$  und untersucht den Nd., der jetzt alle Radioaktivität enthält, in einem App., der dem von ELSTER und GEITEL ähnelt. Die Wrkkg. der Emanation und der induzierten Radioaktivität werden nicht voneinander geschieden. Im allgemeinen lagen die Abklingungswerte zwischen denen der Ra- und der Th-Aktivität. Ein wenig aktiv ist Regen stets, am stärksten Gewitterregen, Frühlingsregen und Regen in der Stadt. Im Laufe des Regenfalles nimmt die Aktivität stets ab. Frischer Schnee ist im Durchschnitt 3—5 mal so aktiv. Beim Stehen nimmt in beiden Fällen die Radioaktivität rasch ab, doch kann auf der Erde liegender Schnee sich durch Aufnahme neuer Emanation erholen. Auch Graupelkörner sind aktiver als Regen. Natureis kann stark aktiv sein. Grundwasser ist stets aktiv, doch schwanken die Werte enorm und sind deutlich vom Barometerstand abhängig. Dasselbe gilt für Quellwasser. Der tiefste Brunnen gab die weitaus höchsten Werte. Wenn der Boden lange gefroren ist, schnell der Wert für die Aktivität stark hinauf, um nach eingetretenem Tauwetter wieder zu fallen. (Metereol. Ztschr. **22**. 102—13. Ref. nach Naturw. Rundsch. **20**. 377—78. 27/7. München.)  
W. A. ROTH-Berlin.

**M. Padoa**, *Die vermeintliche Radioaktivität von Wasserstoffsperoxyd*. Schließt sich an die Diskussion GRAETZ-PRECHT-OTSUKI (s. Register von **1905**. I.) an. Verss. mit positivem und negativem Ergebnis zeigen, daß es sich um keine „Strahlung“ handeln kann. Schaltet man zwischen  $H_2O_2$  und Platte eine Substanz ein, die das  $H_2O_2$  zerstört, wie wenig Pt-Schwarz oder  $MnO_2$ , so wirkt das  $H_2O_2$  nicht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 43. [2/7.\*] Lab. f. allgem. Chem. d. Univ. Bologna.)  
W. A. ROTH-Berlin.

A. Smith, W. B. Holmes u. E. S. Hall, *Über amorphen Schwefel. II. Über zwei flüssige Aggregatzustände des Schwefels,  $S_1$  und  $S_\mu$ , und deren Übergangspunkt.* Vff. haben früher (Z. f. physik. Ch. 42. 469; C. 1903. I. 274) gezeigt, daß kein unlöslicher Schwefel nach dem Abkühlen gefunden wird, wenn durch geschmolzenen Schwefel einige Minuten lang  $\text{CO}_2$  oder besser  $\text{NH}_3$  geleitet wird.  $\text{SO}_2$  dagegen stellt die Fähigkeit, unl. S zu geben, wieder her. Wird die Behandlung abwechselnd vorgenommen, so wird das Resultat durch das letzte der angewandten Gase bestimmt. Weitere Unterss. der Vff. bezweckten die Lsg. der Frage, ob der in dem fl. l. S gelöst enthaltene unl. S durch die Behandlung mit  $\text{NH}_3$  tatsächlich zers. u. entfernt wird, oder ob einfach das Verhalten des unl. S so verändert wird, daß er schneller zu l. S zurückverwandelt wird und deshalb auch beim schnellsten Abkühlen verschwindet. In der ersten Mitteilung (l. c.) ist gezeigt worden, daß der E. des l. S durch unl. S entsprechend dem *RAOULTS*chen Gesetze erniedrigt wird. Es war deshalb zu erwarten, daß diese Substanz auch einen anderen Übergangspunkt verändern würde, dessen Existenz in geschmolzenem S bei ca. 160—170° erwartet werden konnte. Wenn die in geschmolzenem S vorhandenen Modifikationen, die beim Abkühlen entweder l. oder unl. S geben, zwei verschiedene Werte für die Übergangstemperatur besitzen würden, so müßte diese Übergangstemperatur selbstverständlich beeinflusst werden, wenn der gelöste unl. S tatsächlich zerstört wird. Wenn dagegen alle Proben denselben Übergangspunkt zeigen, dann muß bei dieser Temperatur immer die gleiche Menge von unl. S vorhanden sein, und die scheinbare Zers. wird durch schnelle Rückverwandlung beim Überkühlen veranlaßt. Die Resultate der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Verss. zeigen, daß ein scharfer Übergangspunkt existiert, der bei allen Proben, bei genau derselben Temperatur liegt.

Beim Schmelzen von rhombischem S tritt zuerst bei 159,5° eine leicht bemerkbare Viskosität auf. Bei 162,5° und mehr findet der Übergang unter Absorption von Wärme statt. Gleichzeitig wird die Fl. viskö. Die Temperatur fällt auf 162°. Der Übergangspunkt liegt demnach nicht höher, als bei dieser Temperatur. Destillierter S zeigt kein scharfes Einsetzen der Viskosität oder eine bemerkbare Wärmeabsorption und scheint deshalb mehr zur Überhitzung zu neigen, als umkristallisierter S. Diese Phänomene treten in der gleichen Weise und bei genau derselben Temperatur auf, ganz gleich, ob die betreffende Probe S beim Abkühlen unl. S gibt oder mit  $\text{NH}_3$  behandelt worden ist und deshalb keinen unl. S liefert. — Es wird gezeigt, daß für die Löslichkeit der beiden Arten von fl. S in Triphenylmethan und anderen Lösungsmitteln zwei verschiedene Kurven existieren. Die Löslichkeit des gelben, leicht beweglichen S ( $S_1$ ) steigt, die des braunen, viskösen S ( $S_\mu$ ) fällt mit ansteigender Temperatur. — Die Expansion von  $S_1$  verringert sich schnell von 154—160°, die von  $S_\mu$  steigt schnell von 160° aufwärts. — Die Expansionskoeffizienten wurden für kleine Temperaturintervalle zwischen 154—170°, also in Gebieten zu beiden Seiten des Übergangspunktes, bestimmt. — Nach der dilatometrischen Methode konnte kein Anzeichen für die Existenz des von *FRANKENHEIM* (J. f. pr. Chem. 16. 5) angegebenen Übergangspunktes (250—260°) erhalten werden. — Der Punkt der geringsten Ausdehnung wird nach oben verschoben, wenn Triphenylmethan im S gelöst wird. Die Verschiebung beträgt durchschnittlich 2,8° für 1% der fremden Substanz. — Wird reiner, frisch destillierter S in einem Reagensglase geschmolzen u. erhitzt, bis er viskö. wird, so kann die Trennung in zwei Phasen beim Abkühlen leicht beobachtet werden. Da der Boden des Rohres eine relativ größere Oberfläche besitzt, und deshalb an dieser Stelle der Wärmeverlust am größten ist, geht der unterste Teil des S zuerst in die blaugelbe Form über. Die Grenze zwischen diesem Anteil und der dunkelbraunen Modifikation darüber ist zuerst sehr deutlich. Sie steigt allmählich in dem Rohr in die

Höhe, wird aber bei fortschreitender Umwandlung bald undeutlich. Wird die Temperatur des Rohres in einem Bade auf 158—160° erhalten, so kann die Aufwärtsbewegung der Grenze längere Zeit beobachtet werden. — Die Resultate der Vff. zeigen unzweideutig, daß zwei fl. Zustände des S existieren, die teilweise, aber nur teilweise, mischbar sind. Von diesen herrscht die eine,  $S_\lambda$ , vom F. bis zu 160°, die andere,  $S_\mu$ , von 160° aufwärts vor. Bei ansteigender Temperatur bestimmt die Sättigung von  $S_\lambda$  mit  $S_\mu$  die Ausscheidung der neuen Phase und umgekehrt bei fallender Temperatur. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 797—820. Juli; Z. f. physik. Ch. **52**. 602—25. 8/8. Univ. of Chicago.) ALEXANDER.

F. Foerster u. Erich Müller, *Elektrolytische Chloratbildung; Bemerkung zu einer Mitteilung des Herrn H. Sirk*. SIRK hatte nachgewiesen (Z. f. Elektrochemie **11**. 261; C. **1905**. I. 1581), daß die Rk.  $\text{ClO}_3' + 2\text{H}' + 2\text{Cl}' \rightarrow \text{ClO}' + 2\text{HOCl}$  durch Pt beschleunigt wird, und hatte dieselbe Wrkg. des Pt auf die umgekehrte Rk., die Chloratbildung, gefolgert. Demzufolge sei anzunehmen, daß die Chloratbildung bei der Alkalichloridelektrolyse auf diesem Wege verläuft, während FOERSTER u. MÜLLER den Mechanismus  $6\text{ClO}' + 3\text{H}_2\text{O} + 6\oplus \rightarrow 2\text{ClO}_3' + 4\text{Cl}' + 6\text{H}' + 3\text{O}$  angenommen hatten. Demgegenüber betonen die Vff., daß auch ihnen die katalytische Wrkg. des Pt auf obige Rk. bekannt war (Z. f. Elektrochemie **8**. 521; C. **1902**. II. 679), sie aber trotzdem auf Grund ihrer Versuchsergebnisse den letzteren Rk.-Verlauf annehmen mußten. Auf Grund dieser Vorstellung konnte die Chloratbildung in saurer, neutraler und alkal. Lsg. einheitlich behandelt werden. (Z. f. Elektrochemie **11**. 502—3. 4/8. [1/7.] Dresden u. Braunschweig.) SACKUR.

Gregory Paul Baxter, *Eine Revision des Atomgewichtes von Jod. II*. Vf. hat vor kurzem (Proc. Cambridge Philos. Soc. **40**. 419; Z. f. anorg. Ch. **43**. 14; C. **1905**. I. 329. 583) über Bestat. des Atomgewichtes von Jod berichtet. Als durchschnittlicher Wert wurde übereinstimmend bei drei verschiedenen Verhältnissen (AgJ : AgCl, Ag : AgJ und Ag : J) der Wert 126,975 erhalten. Nach dieser Veröffentlichung ausgeführte Verss. haben ergeben, daß die Resultate aller drei Methoden mit einem kleinen Fehler behaftet sind, u. daß das Atomgewicht des J etwas höher ist. Bei der Neubest. der Verhältnisse AgJ : AgBr, AgJ : AgCl, Ag : J, J : AgJ und Ag : AgJ (betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen) wurde der Wert  $J = 126,985$  (Ag = 107,930) erhalten, d. i.  $\frac{1}{100}$  einer Einheit höher, als der früher erhaltene Wert. Wird Ag = 107,920 und O = 16 angenommen, so ist  $J = 126,973$ . Die Beobachtung von KÖTHENER u. AEUER (LIEBIGS Ann. **337**. 123; C. **1905**. I. 206), daß unter gewissen Bedingungen AgJ AgNO<sub>3</sub> einschließt, und daß dieses eingeschlossene Salz durch Waschen mit W. nicht entfernt werden kann, wurde bestätigt gefunden. Der von RICHARDS u. WELLS (S. 16) ermittelte Wert für das Atomgewicht des Chlors 35,473 ist sicher gestellt. Sodann wird gezeigt, daß der STASsche Wert für das Atomgewicht des Broms 79,955 fast vollkommen korrekt ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 876—87. Juli. [16/3.]; Z. f. anorg. Ch. **46**. 36—48. Cambridge, Mass. HARVARD Coll. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Angelo Angeli, *Untersuchungen über einige Verbindungen des Stickstoffs*. Vf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über seine im Jahre 1896 begonnenen, zum Teil mit ANGELICO u. anderen Mitarbeitern durchgeführten Unterss. über die Einw. von Hydroxylamin auf Nitroderivate, über den Rest NOH und das Dioxiammoniak, die Rkk. des Dioxiammoniaks u. die Nitrierung mittels der Nitroäther. Über diese Unterss. ist bereits einzeln nach Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **5**. I. 120; **8**. II. 28; **9**. I. 41; II. 44. 180; **10**. I. 164. 249. 355; II. 158. 303; **11**. I. 555; II. 16; **12**. I. 344; **13**. I. 241; II. 67; **14**. I. 272; Chem.-Ztg. **20**. 176; **21**. 893; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1884; **37**. 2390; Gaz. chim. ital. **26**. II. 17; **27**. II. 357;

30. I. 593; 31. II. 15; 34. I. 50; II. 66; C. 96. I. 799. 843; II. 484; 97. II. 1093. 1097; 99. II. 371; 1900. I. 723; II. 362. 563. 857; 1901. I. 889. 1192; II. 99. 770. 1295; 1902. I. 394; II. 691. 704; 1903. II. 121; 1904. I. 1204. 1215; II. 321. 733. 815; 1905. I. 1260 berichtet worden und muß auf diese Einzelreferate verwiesen werden. Zu einem Abschluss sind diese Unterss. noch nicht gelangt, was auf die experimentellen Schwierigkeiten und die geringen dem Laboratorium des Vfs. zur Verfügung stehenden Mittel zurückzuführen ist. (Reale Accad. dei Lincei [5] 5. 83—117. 1905. [4/12.\* 1904.] Palermo. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.; Sep. vom Vf.)

ROTH-Breslau.

H. D. Gibbs, *Die Siedepunkte von Ammoniak, Methylamin, Methylchlorid und Schwefeldioxyd*. Nach einer kritischen Übersicht der Literaturangaben über die Kpp. von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{SO}_2$  beschreibt Vf. einen App. zur direkten Best. der *Siedepunkte niedrig siedender Fl.* und Methoden zu deren Reinigung. Als Resultate solcher direkten Bestst. wurden gefunden: *Ammoniak*,  $\text{Kp}_{760}$ . —  $33,46^\circ$ ; *Methylamin*,  $\text{Kp}_{755,87}$ . —  $6,7^\circ$ ; *Methylchlorid*,  $\text{Kp}_{760}$ . —  $24,09^\circ$ ; *Schwefeldioxyd*,  $\text{Kp}_{760}$ . —  $10,09^\circ$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 851—65. Juli. [12/6.] San Francisco. Cal. Food-Lab.)

ALEXANDER.

Edward Curtis Franklin, *Reaktionen in flüssigem Ammoniak*. Vf. hat schon in früheren Abhandlungen auf den ausgesprochenen Parallelismus hingewiesen, den fl.  $\text{NH}_3$  und W. in ihren typischen Eigenschaften aufweisen. In der vorliegenden Abhandlung zeigt Vf., daß Säureamide, Metallamide und die Metallderivate der Säureamide Beziehungen zum  $\text{NH}_3$  haben, die denen der gewöhnlichen Sauerstoffsäuren, Basen und Salze zum W. vollkommen analog sind. Um diese Analogie zum Ausdruck zu bringen, schlägt Vf. die Einführung der Namen: *Ammonosalze*, *Ammonbasen* und *Ammonosäuren* vor. Zu den Ammonosalzen würden Verbb. wie Kaliumacetamid, Natriumsuccinimid, Sulfamid, Quecksilberharnstoff gehören, während Natriumamid, Bleiimid und Quecksilbernitrid Ammonbasen und Acetamid, Carbamid, Succinimid, Pikramid Ammonosäuren sind. Für eine Klasse von Rkk., bei denen  $\text{NH}_3$  eine Rolle spielt, die der Wrkg. des W. bei den gewöhnlichen hydrolytischen Rkk. analog ist, schlägt Vf. den Namen: *Ammonolyse* vor.

Vf. zeigt sodann, daß die *Quecksilber-Ammoniumverbb.* teils basische Ammonosalze, teils Salze mit Kristall- $\text{NH}_3$ , teils Gemische von ammono- und hydrobasischen Verbb. sind. Zu den ersteren gehört die als *Mercuri-Ammoniumchlorid* bezeichnete Verb. (unschmelzbares weißes Präzipitat), der in der Literatur die Formeln  $\text{Hg}:\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{N}_9\text{H}_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NHg}_2\text{Cl}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_2\text{HgCl}$  zuerteilt worden sind. Nach den Unterss. des Vfs. kommt dieser Verb. die Formel  $\text{NH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Cl}$  zu, während die sogenannten Dimerkuriammoniumsalze Verbb. der allgemeinen Formel  $\text{Hg}:\text{N}\cdot\text{Hg}\cdot\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Säureradikal}$ ) sind. Das schmelzbare weiße Präzipitat, sowie die entsprechenden aus  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{HgJ}_2$  durch direkte Addition von  $\text{NH}_3$  entstehenden Verbb. sind Salze mit Kristallammoniak. Das schmelzbare Präzipitat ist zu formulieren:  $\text{HgCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$ . Zu den gemischten hydro- und ammonobasischen Verbb. gehören die zahlreichen O-haltigen Quecksilber-Ammoniakverbb.

Im experimentellen Teil beschreibt Vf. Verss., die ausgeführt wurden, um zu ermitteln, ob neue Metallamide, Imide oder Nitride durch doppelte Umsetzung zwischen einem l. basischen Amid ( $\text{KNH}_2$ ) und Salzen eines anderen Metalls in fl.  $\text{NH}_3$  als Lösungsmittel erhalten werden können. Es zeigte sich, daß die Salze der Schwermetalle in fl.  $\text{NH}_3$  mit den l. Amiden der Alkalimetalle unter B. von Amiden, Imiden oder Nitriden in einer Weise reagieren, die der B. der unl. Hydroxyde und Oxyde in was. Lsgg. analog ist. Gewisse Metallsalze werden in fl.  $\text{NH}_3$  analog der hydrolytischen Zers. in W. ammonolysiert, andere Metallsalze reagieren, wenn sie im Überschuss vorhanden sind, mit l. Metallamiden unter B. ammono-

basischer Salze nach Art der B. der gewöhnlichen basischen Salze in w. Lsgg. Die unl. Metallamide, Imide und Nitride sowohl, wie die ammonobasischen Salze lösen sich in den Lsgg. von Ammoniumsalzen in fl.  $\text{NH}_3$  in analoger Weise wie die entsprechenden O-Verbb. in wss. SS. Gewisse Ammonobasen lösen sich in einem Überschufs von  $\text{KNH}_2$ -Lsg. in analoger Weise wie gewisse Metallhydroxyde in wss. KOH.

*Silberamid*,  $\text{AgNH}_2$ . B. aus  $\text{KNH}_2$  und  $\text{AgNO}_3$  in fl.  $\text{NH}_3$ . Rein weißer, am Licht sich schwärzender, voluminöser, außerordentlich explosiver Nd., l. in Lsgg. von  $\text{NH}_4$ -Salzen und überschüssigem  $\text{KNH}_2$ , aber nicht in überschüssigem  $\text{AgNO}_3$ . — *Quecksilbernitrid*,  $\text{Hg}_3\text{N}_2$ , aus  $\text{HgJ}_2$  oder  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{KNH}_2$ . Schokoladefarbener Nd., unl. in überschüssigem  $\text{KNH}_2$ , ll. in  $\text{NH}_3$ -Lsgg. von  $\text{NH}_4$ -Salzen und in wss. Säurelsgg. Ist in trockenem Zustande sehr explosiv, aber weniger als Silberamid. — *Ammonobasisches Quecksilberjodid* (*Merkurijodonitrid*, *Dimerkuriammoniumjodid*),  $\text{Hg}_2\text{NJ}$  oder  $\text{Hg} : \text{N} \cdot \text{Hg} \cdot \text{J}$ , entsteht bei Einw. von  $\text{KNH}_2$  auf überschüssiges  $\text{HgJ}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$ . Gelbes Pulver, l. in  $\text{NH}_3$ -Lsgg. von  $\text{NH}_4$ -Salzen und in wss. Lsgg. von  $\text{NH}_4\text{J}$ . Durch  $\text{KNH}_2$  wird es in Quecksilbernitrid umgewandelt. Zers. sich beim Erhitzen in geschlossenem Rohr, ohne zu explodieren. — Analog wird *ammonobasisches Quecksilberbromid*,  $\text{Hg}_2\text{NBr}$ , gebildet. — Bei Einw. von  $\text{HgCl}_2$  auf fl.  $\text{NH}_3$  entsteht ein Additionsprod. von der Zus.  $\text{HgCl}_2 \cdot 12\text{NH}_3$  (vgl. Amer. Chem. J. 23. 299; C. 1900. I. 1188). Daneben entsteht in geringer Menge *ammonobasisches Quecksilberchlorid* (unsmelzbares weißes Präzipitat),  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ . — Durch Einw. von  $\text{PbJ}_2$  auf  $\text{KNH}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  wurde *Bleiimid*,  $\text{PbNH}$ , erhalten. Orangeroter Nd., der nur schwierig rein zu erhalten ist, da sich leicht ammonobasische Verbb. bilden. — *Ammonobasisches Bleijodid*,  $\text{Pb}_2\text{N}_2\text{H}_3\text{J}$ , aus  $\text{PbJ}_2$  und  $\text{KNH}_2$ , weißer Nd. — *Wismutnitrid*,  $\text{BiN}$ , aus  $\text{BiJ}_2$  und  $\text{KNH}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$ , dunkelbrauner Nd., explodiert beim Erhitzen oder bei Berührung mit W. oder verd. SS. — Bei Einw. von  $\text{AlJ}_3$  und  $\text{SbJ}_3$  auf  $\text{KNH}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  konnten noch keine reinen Verbb. erhalten werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 820—51. Juli. [April.]; Z. f. anorg. Ch. 46. 1—36. California. STANFORD-UNIV.)

ALEXANDER.

**G. Baborovský**, *Verhalten von Magnesiumanoden*. BEETZ hatte bei der anodischen Auflösung von Mg die B. eines schwarzen Körpers beobachtet, der unter Wasserstoffentw. W. zersetzt, und diesen als Magnesiumsuboxyd aufgefaßt. Vf. erhielt größere Ausbeuten an dieser Substanz in wss. Lsgg. von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{MgSO}_4$  und am meisten in einer alkob. Lsg. von K-Acetat, dagegen nicht in Alkalien und  $\text{NH}_3$ -Salzen; große Stromdichte, niedrige Temperatur u. kurze Dauer der Elektrolyse schien die B. des Suboxyds zu begünstigen. Eine Reindarst. und Trennung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  konnte jedoch nicht erzielt werden. Durch Best. des Gewichtsverlustes der Mg-Elektrode u. Vergleich mit einem Cu-Voltmeter wurde die Wertigkeit, mit der Mg in Lsg. geht, zu 1,2—1,35 bestimmt; das Mittel 1,3 entspricht der Verb.  $\text{Mg}_3\text{O}_2$  mit einem Gehalt von 69,6% Mg. Der Übergangswiderstand ist in n. KCl-Lsg. nicht groß, er beträgt nur 1—2 Volt; das Anodenpotential beträgt —1,55 Volt (in OSTWALDScher Zählung). Ein frisch bereitetes Mg-Amalgam besitzt in n. KOH-Lsg. sofort nach dem Eintauchen ein Lösungspotential von —1,70 Volt; dieser Wert sinkt rasch mit der Zeit. Bei Elektrolyse an einer Mg-Anode treten Reduktionserscheinungen auf; so wird z. B.  $\text{KMnO}_4$  viel rascher reduziert als durch Mg im stromlosen Zustande.

Um zu entscheiden, ob die schwarze Substanz aus einem Suboxyd oder nur aus zerstäubtem Mg besteht, wurden abgewogene Mengen mit SS. zersetzt und der entwickelte  $\text{H}_2$  aufgefangen, oder andere Proben im Verbrennungsrohr erhitzt und die gebildete Menge W. gewogen. Die Analysen ergaben jedoch keine eindeutigen Resultate. In der Hitze dargestelltes Mg-Amalgam zerfällt beim Abkühlen an der



Luft zu einem braunen Pulver. Die Analyse desselben ergab  $Mg(OH)_2$ ,  $HgO$  und  $Hg_2O$ . Das Hg war also gleichzeitig mit dem Mg oxydiert worden. Bei Berührung von Mg mit Cu- oder Pt-Draht in Ggw. von W. entstehen bedeutende Mengen eines schwarzen Körpers, der jedoch nur aus  $Mg(OH)_2$  und zerstäubtem Mg zu bestehen scheint.

Bei der Elektrolyse in alkal. Lsgg. verhalten sich Mg-Elektroden passiv, d. h. wie unangreifbare Elektroden, an denen Sauerstoff entwickelt wird. Hierbei ist ein sog. gutleitend passiver und ein schlechtleitend passiver Zustand zu unterscheiden. In dem letzteren geht auch bei einer Klemmenspannung von 110 Volt fast gar kein Strom durch die Lsg., im ersteren werden reichliche Mengen Gas entwickelt. Der Übergang in den gutleitenden Zustand kann hervorgerufen werden durch Temperaturerhöhung, ferner durch Stromunterbrechung. Es ist nicht gelungen, die genauen Bedingungen für den Eintritt und den Übergang dieser beiden Zustände herauszufinden. Schlechtleitend passive Elektroden leuchten unter Umständen mit bläulichweißem Licht. Wahrscheinlich bildet sich zunächst um die Elektrode ein Überzug von Oxyd (oder Hydroxyd), der elektrolytisch leitet. Ist der Elektrolyt verbraucht, so trocknet die Oxydhaut durch Elektroendosmose ein und bekommt Risse. Dadurch fängt die Schicht an, metallisch zu leiten, denn es ist seit DAVY, DANIELL u. a. bekannt, daß feine Poren in einem Nichtleiter metallisch leiten. Das Anodenpotential beträgt im passiven Zustand durchweg mehr als  $+2$  Volt.

In alkal. Lsgg. entwickelt sich an der Mg-Anode nur Sauerstoff, in neutralen Lsgg. besonders bei Ggw. von Chloriden auch Wasserstoff; dasselbe ist in einer gemischten Lsg. von KOH und KCl der Fall. Das Verhältnis der beiden Gase hängt von der Zus. des Elektrolyten und der Stromdichte ab. Die Wirkung des Chlorids kann darin bestehen, daß die Deckschicht aufgelöst wird, oder darin, daß sie für  $Cl^-$ -Ionen durchlässig ist. (Cf. TAYLOR u. INGLIS, Philos. Mag. [6] 5. 301; C. 1903. I. 751.) (Z. f. Elektrochemie 11. 465—82. 23/7. [20/6.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) SACKUR.

D. Tommasi, *Über eine neue isomere Modifikation des Aluminiumhydroxyds*. Das gewöhnliche Aluminiumhydroxyd aus Aluminiumsalzen und Ammoniak lagert sich bei ca. dreimonatlichem Stehen mit W. in eine neue ( $\delta$ -) Modifikation um, die noch die Zus.  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  hat, sich aber in Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure u. Alkali ebenso schwer löst wie geglühtes Aluminiumoxyd, leicht dagegen in konz. Schwefelsäure. Mit  $Al_2Cl_6$  entsteht kein Oxychlorid. Läßt man auf die aus Al und 30% iger, bezw. 8% iger  $CuCl_2$ -Lsg. entstehenden *Oxychloride* ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ )<sub>2</sub> ( $Al_2Cl_6$ )<sub>3</sub> und  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O(Al_2Cl_6)_4$  bei Siedehitze Al bis zum Aufhören der H-Entw. einwirken, so erhält man perlmutterglänzende Blättchen von der Zus.  $(Al_2O_3 \cdot 3H_2O)_8 \cdot Al_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ , deren Lsg. in W. mit konz.  $H_2SO_4$  oder gewissen Salzen unter B. von  $\delta$ -Aluminiumhydroxyd gerinnt. (Revue générale de Chimie pure et appl. [7] 8. 246—47. 9/7.) BLOCH.

Arthur Stähler u. Bruno Denk, *Zur Kenntnis der Zirkonhalogenverbindungen*. Anschließend an ihre Unterss. über das  $ZrJ_4$  (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1135; C. 1904. I. 1129) haben die Vff. das Verhalten der Zirkonhalogenide gegen  $NH_3$  untersucht. — Nach MATTHEWS (C. 96. II. 651) addiert festes  $ZrCl_4$  in der Kälte 2 Mol.  $NH_3$ , in der Wärme 4 Mol. In äth. Lsg. entsteht Zirkonchloridammoniak,  $ZrCl_4 \cdot 8NH_3$ . Die erstere unwahrscheinliche Beobachtung veranlafte die Vff. zur Wiederholung des Vers. Das durch Erhitzen von Zirkoncarbid, bezw. metallischem Zirkonium in Cl-Strome gewonnene Zirkontetrachlorid,  $ZrCl_4$ , gab bei 12-stdg. Behandeln mit  $NH_3$ -Gas bei 16° Zirkonchloridammoniak,  $ZrCl_4 \cdot 8NH_3$ . Weißes, hygroskopisches Pulver; gibt leicht  $NH_3$  ab; zers. sich mit W. unter Zischen u. B. von

Zirkonhydroxyd und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . — Beim Erhitzen von  $\text{ZrCl}_4$  im Ammoniakstrom bis zur beginnenden Zers. ( $232^\circ$ ) entstand ein Additionsprod.,  $\text{ZrCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  (dem vielleicht etwas  $\text{ZrCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  beigemischt war). — Aus  $\text{ZrBr}_4$  u.  $\text{NH}_3$  hat MATTHEWS in äth. Lsg. die Verb.  $\text{ZrBr}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  gewonnen. — *Zirkontetrabromid* wurde durch Überleiten von Br-Dämpfen im  $\text{CO}_2$ -Strome über rotglühendes Zirkoncarbide, bezw. metallisches Zr erhalten und stellte nach einmaligem Umsublimieren ein weißes Kristallpulver dar. — Durch 12-stdg. Einw. von  $\text{NH}_3$  bei  $16^\circ$  wurde das  $\text{ZrBr}_4$  in das *Zirkonbromidammoniak*,  $\text{ZrBr}_4 \cdot 10\text{NH}_3$ , übergeführt. Hygroskopisches Pulver; gibt an der Luft  $\text{NH}_3$  ab, wird beim kurz andauernden Überleiten trockener Luft wenig verändert. — Um die unzweckmäßige Reinigung des rohen *Zirkontetrajodids* durch Schütteln mit Bzl. zu vermeiden, haben die Vff. versucht, das freie Jod durch Sublimation zu entfernen. Bei 4-tägigem Erhitzen des aus HJ u. Zr, bezw. Zirkoncarbide erhaltenen Gemenges von  $\text{ZrJ}_4$  und J im Vakuum auf  $100^\circ$ , sowie beim ca. 20-stdg. Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strome auf ca.  $80^\circ$  entwich das freie J, und es hinterblieb eine zusammengebackene, hartklingende, rotbraune M., die im  $\text{CO}_2$ -Strome bei  $188^\circ$  zu einer braunen Fl. schm. Oberhalb  $300^\circ$  soll diese u. verwandelte sich in einen schweren, dunkelbraunen Dampf, der sich zu einem braunen Pulver verdichtete. Ihr kommt vielleicht die Zus.  $\text{ZrJ}_4 \cdot \text{J}_2$  zu. — Neben dem geschmolzenen Rückstand bildeten sich in geringer Menge sublimierbare rosa Kristalle, wahrscheinlich  $\text{ZrJ}_4$ . — Da sich durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  in die äth. Lsg. des Bzl.-haltigen  $\text{ZrJ}_4$  ein Additionsprodukt nicht herstellen ließ, haben die Vff. festes  $\text{ZrJ}_4$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $60^\circ$  digeriert und hierbei das *Zirkonjodidammoniak*,  $\text{ZrJ}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ , als gelbe, hygroskopische Flocken erhalten, die leicht Ammoniak abgeben. Dieselbe Verb. entstand bei der Einw. von  $\text{NH}_3$ -Gas auf  $\text{ZrJ}_4$  bei  $22^\circ$ . Letztere Versuchsanordnung gab bei  $100^\circ$  das Additionsprod.  $\text{ZrJ}_4 \cdot 7\text{NH}_3$ , bei  $150^\circ$   $\text{ZrJ}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ ; bei ca.  $200^\circ$  trat unter B. von  $\text{NH}_4\text{J}$  und der Verb.  $\text{ZrJ}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  Zers. ein, die bei ca.  $300^\circ$  beendet war. Zirkonstickstoff wird hierbei nicht gebildet. — Durch Auswaschen mit fl.  $\text{NH}_3$  wird dem Zirkonjodidammoniak reichlich  $\text{NH}_4\text{J}$  entzogen, es dürfte demnach die Verb.  $\text{ZrJ}_4 \cdot 8\text{NH}_3$  ein Gemenge von *Zirkonamid*,  $\text{Zr}(\text{NH}_2)_4$ , u. 4 Mol.  $\text{NH}_4\text{J}$  sein. —  $\text{ZrJ}_4$  addiert unter Erwärmung ca. 6 Mol. Äthylamin; das *Zirkonjodidäthylamin* verhält sich bei der Extraktion mit Äthylamin analog dem  $\text{NH}_3$ -Prod. — Beim Eintragen von  $\text{ZrJ}_4$  in absol. Ä. in einer H-Atmosphäre schied sich die *Verbindung*  $\text{ZrJ}_4 \cdot 4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  in gelben Kristallen aus, die sich schnell unter Braunfärbung zers. und auch von W. unter lebhafter Rk. gelöst werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2611—18. 22/7. [8/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Emil Baur u. G. L. Voerman, *Eisen- und Chromnitrid*. Die Rk.  $2\text{Fe}_2\text{N} + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + 4\text{Fe}$  ist umkehrbar. Kennt man das Gleichgewicht und die Maximaltemperatur des Nitrids, so könnte man die Dissociationskonstante des  $\text{NH}_3$  berechnen. Die Vff. finden, daß sich aus  $\text{N}_2$  vom Atmosphärendruck und Fe weder bei  $200^\circ$ , noch bei  $500^\circ$  Eisennitrid bildet, und man bei einer Atmosphäre noch sehr weit vom Gleichgewicht entfernt ist. Auch bei  $1000^\circ$  verbinden sich die Elemente nicht miteinander, ebensowenig bei ca.  $600^\circ$  und 13 Atmosphären. Um die Lage des Gleichgewichts zwischen Nitrid und  $\text{H}_2$ , Fe und  $\text{NH}_3$  ungefähr zu bestimmen, werden die Substanzen bei  $480^\circ$  in ein Glasrohr gebracht und die Gase von Zeit zu Zeit untersucht. Die Vff. finden für  $\frac{p^2_{\text{NH}_3}}{p^3_{\text{H}_2}}$  (nicht  $\text{N}_2$  wie im Original!) 3,6 bis 12,4. Aus der Kombination dieser Werte mit dem hohen Dissociationsdruck des  $\text{Fe}_2\text{N}$  folgt für die Beständigkeit des  $\text{NH}_3$  ein kleiner Wert, so daß BAURS elektrochemische Messungen mit der  $\text{N}_2, \text{H}_2$ -Kette (Z. f. anorg. Ch. 29. 305; C. 1902. I. 693) unhaltbar sind. Auch die  $\text{NH}_3$ -B. in einem in  $\text{N}_2, \text{H}_2$  brennenden elektrischen Lichtbogen dürfte sekundär sein. Aus den Zahlen von HABER und VAN OORDT

(Z. f. anorg. Ch. 44. 941; C. 1905. I. 1300) folgt  $K_{p_{480}}$  zu  $6,8 \times 10^{-4}$ . Durch Vergleich mit den Konstanten der Vf. erhält man dann  $10^4$  Atmosphären als Dissociationsspannung des  $Fe_3N$ .

CrN zerfällt in Nickelschmelzhitze in die Komponenten und entsteht andererseits durch Glühen von Cr in  $N_2$ . Es war also anzunehmen, daß man bei erreichbaren Temperaturen meßbare Dissociationsspannungen erhält. Doch stört das bei amorphen Stoffen häufig auftretende Altern des Nitrids u. macht genaue Messungen unmöglich. Bei ca.  $800^\circ$  ist die Maximaltension ca. 100 mm. CrN und Cr bilden eine einzige Phase, so daß die Tension von der Zus. der festen Substanz abhängt. CrN ist so beständig, daß es mit  $H_2$  vom gewöhnlichen Druck kein  $NH_3$  gibt. Mit  $H_2$  von höherem Druck sollte es  $NH_3$  bilden, da die Massenwirkungsformel  $p^3H_2$  enthält; bei  $560^\circ$  und 13 Atm.  $H_2$ -Druck nach HABER u. VAN OORDT, z. B.  $NH_3$  vom Partialdruck 115 mm. Doch können die Vf. kein  $NH_3$  nachweisen, wohl weil das CrN synthetisch zu träge reagiert, während es bei der Zers. von  $NH_3$  sehr energisch wirkt. Der bekannten Theorie zufolge sollte es keine einseitig wirksamen Katalysatoren geben. Doch ist die Gültigkeit der Theorie nicht zweifellos, da es sich bei den beiden inversen Richtungen eines chemischen Umsatzes um zwei durchaus verschiedene Vorgänge handelt. (Z. f. physik. Ch. 52. 467—78. 21/7. [April.] Leipzig.) W. A. ROTH-Berlin.

Z. Karaoglanow, *Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse von Eisensalzlösungen*. Die üblichen Voltmeter oder „Coulometer“ können eingeteilt werden in Gewichts-, Volumen- und Titrationscoulometer. Mit Ausnahme des Silbergewichtscoulometers hat sich keiner dieser App. als geeignet für genauere Arbeiten herausgestellt. Vf. prüft daher die Brauchbarkeit eines Titrationscoulometers, welches auf der kathodischen Reduktion von Ferrisalz zu Ferrosalz beruht. Luftsauerstoff oxydiert Ferrosalz nicht, dagegen muß verhindert werden, daß das reduzierte Ferrosalz an die Anode gelangt. Die Elektrolyse an Pt-Elektroden ergab, daß die Gasentwicklung an der Kathode bei einer sogenannten kritischen Stromstärke beginnt, die der Konzentration der Lsg. proportional ist; sie betrug 0,125 Amp. bei einem Gehalt von 40 g Ferriammoniumsulfat in 100 ccm Lsg. Das Verhältnis  $J_{krit} : C$  ist eine Funktion der Temperatur; die Zunahme der relativen Reduktionsgeschwindigkeit pro  $^\circ C$ . ist unabhängig von der Konzentration = 0,030. Durch geeignete Zusätze kann man bei konstantem Fe-Gehalt die kritische Stromstärke steigern oder herabsetzen. Im ersteren Sinne wirken z. B.  $CuSO_4$ ,  $AgNO_3$ ,  $HgCl_2$ ,  $ZnSO_4$ , im letzteren Chromate, Bichromate und Zinnchlorid; eine große Gruppe von Salzen verhält sich indifferent, z. B. auch Titansulfat, welches die Reduktion der Nitrokörper beschleunigt.  $K_2CrO_4$  und  $K_2Cr_2O_7$  wirken in kleinen Mengen schwach beschleunigend, in großen jedoch stark hemmend. Die positiv katalytische Wrkg. der Schwermetallsalze ist durch ihre primäre Abscheidung zu erklären, die negative durch Veränderung der Elektrodenoberfläche. Dementsprechend wird die kritische Stromstärke durch Platinierung der Elektroden bedeutend erhöht; auch Rühren des Elektrolyten wirkt in demselben Sinne. Die endgültigen Verss. ergaben, daß es nicht schwer ist, bei schwachen Strömen mit dem Eisentitrationscoulometer eine Genauigkeit von 0,23 Coulombs = 0,0003 g Ag zu erzielen. In einer zweiten Abhandlung soll die Reduktion des Ferrisalzes als ein Diffusionsproblem erörtert werden. (Z. f. Elektrochemie 11. 489—96. 4/8. [24/6.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) SACKUR.

E. Rutherford, *Die von den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen des Radiums fortgeführte Ladung*. Einige mg  $RaBr_2$  wurden in W. gelöst und auf 2 Metallplatten zur Trockne eingedampft. 3 Stunden nachher ist sämtliche Emanation und induzierte

Aktivität entfernt, und die Platten geben nur noch  $\alpha$ -Strahlen ab. Dann wurde der Zwischenraum zwischen den beiden Platten (einige mm) gut evakuiert und die Platten mit dem Elektrometer verbunden. Führen die  $\alpha$ -Strahlen eine Ladung mit sich, so muß diese sichtbar werden, und die obere Platte eine positive Ladung erhalten. Wider Erwarten nahm jedoch beim allmählichen Evakuieren die Stromstärke zwischen den Platten nicht bis Null ab, sondern erreichte bei  $\frac{1}{1000}$  des Anfangswertes einen Grenzwert. Dies kann durch die Aussendung langsamer negativer Elektronen erklärt werden; zu derselben Annahme ist kürzlich unabhängig vom Vf. J. J. THOMSON für Radiotellur geführt worden (Proc. Camb. Phil. Soc. 13. I. 49; C. 1905. I. 1206). Durch Ablenkung der negativen Elektronen durch ein starkes magnetisches Feld konnte die positive Ladung der  $\alpha$ -Strahlen nachgewiesen werden; hierzu wurde eine Ra-Schicht von nur  $2,4 \cdot 10^{-5}$  g pro qcm benutzt, die sich auf einer Glasplatte befand. Beträgt die Ladung eines  $\alpha$ -Partikels  $1,13 \cdot 10^{-10}$  Coulombs, so werden in der Sekunde  $8,7 \cdot 10^9$  Teilchen von den benutzten 0,484 mg RaBr<sub>2</sub> fortgeschleudert. Unter Berücksichtigung, daß die Hälfte der  $\alpha$ -Strahlen im RaBr<sub>2</sub> selbst absorbiert wird, wird die von 1 g Ra ausgesandte Anzahl  $\alpha$ -Teilchen zu  $3,6 \cdot 10^{10}$  berechnet. Diese Zahl gilt für die minimalste Aktivität nach Austreibung der Emanation. Im Zustande des radioaktiven Gleichgewichts wird sie erhöht auf  $2,5 \cdot 10^{11}$ . Aus dem Wärmeeffekt und dem Volumen der entwickelten Emanation war die übereinstimmende Zahl von  $2 \cdot 10^{11}$  berechnet worden. Entgegen früheren Anschauungen muß angenommen werden, daß die  $\alpha$ -Strahlen schon im Augenblicke ihres Entstehens eine positive Ladung besitzen.

Es entsteht nun die Frage, ob die langsamen negativen Elektronen vom Ra-Salz selbst oder von der Unterlage ausgesendet werden. Zweifellos sind sie als Sekundärstrahlung aufzufassen, die beim Aufprallen der  $\alpha$ -Strahlen entstehen.

Im radioaktiven Gleichgewicht senden die Stoffe Ra, Emanation, Ra A, Ra B nur  $\alpha$ -Strahlen, Ra C nur  $\beta$ -Strahlen aus. Von jedem Stoff zers. sich in der Zeiteinheit gleich viel Atome. Gibt jedes Atom Anlaß zur Fortschleuderung eines  $\alpha$ -, bzw.  $\beta$ -Partikels, so müssen 4 mal so viel  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Teilchen fortgeschleudert werden. Der Vers., dessen experimentelle Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen, ergab, daß von 1 g Ra in der Sekunde  $7,3 \cdot 10^{10}$   $\beta$ -Teilchen ausgesendet werden. Diese Übereinstimmung bestätigt vorzüglich die Theorie der successiven Umwandlungen.

Wenn in der Sekunde  $6,2 \cdot 10^{10}$  Atome Ra zerspringen, so wird der Bruchteil des Ra, welcher in einem Jahre zerfällt, zu  $5,4 \cdot 10^{-4}$  berechnet; in 1280 Jahren ist daher das Ra zur Hälfte zers. Wenn aus einem Atom Ra ein Atom Emanation entsteht, so gibt 1 g Ra im Maximum 0,83 cmm Emanation; RAMSAY und SODDY haben übereinstimmend hiermit 1 cmm gefunden. Die Wärmeentw. ergibt sich zu 126 kal. pro Stunde, während CURIE und LABORDE 100 kal. gefunden haben. Durch Messung des Sättigungsstromes über Ra kann jetzt auch die Anzahl Ionen berechnet werden, die ein  $\alpha$ -Partikel erzeugt: diese Zahl wurde zu 86000 gefunden. Da die  $\alpha$ -Strahlen in 3 cm Luft absorbiert werden, so werden in einem ccm bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck 29000 Ionen, bei 1 mm Hg 38 Ionen erzeugt. TOWNSEND hatte für Elektronen die Zahl 21 gefunden. Daraus folgt, daß beim Zusammenstoß eines Moleküls mit einem  $\alpha$ -Partikel nahezu doppelt so viele Ionen entstehen als beim Zusammenstoß mit einem Elektron. Die zur Erzeugung eines Ions notwendige Energie ist demnach  $2,7 \cdot 10^{-11}$  erg. (Philos. Mag. [6] 10. 193—208. Aug. [1/5.] Montreal. MC GILL-Univ.) SACKUR.

Arthur Stähler, *Zur Kenntnis des Titans. II.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4405; C. 1905. I. 73). — I. Darstellung reinen Titanmaterials. Verarbeitet wurden Rutil, TiO<sub>2</sub>Ti, Titaneisenerz, FeTiO<sub>3</sub> und Yttrötitanit. Die feingepulverten

Mineralien wurden, mit Kohle gemengt, im MUTHMANN'Schen Ofen zum Carbid verschmolzen u. dieses mit trockenem Chlor bei beginnender Rotglut behandelt. Das rohe Titanchlorid wurde nach dem Vertreiben des Cl auf dem Wasserbade destilliert, zur Entfernung des Vd 48 Stdn. mit wenig Na-Amalgam geschüttelt u. dann nochmals im Vakuum dest. Kp. 136°. — Das Carbid enthielt stets geringe Mengen Titanoxydul. — Bei der Einw. von  $S_2Cl_2$  auf Rutil destillierten zunächst die Chloride des Fe und Vd über; das zurückbleibende, fast reine Titanoxyd wurde dann langsam in das Chlorid übergeführt, liefs sich aber von dem  $S_2Cl_2$  durch Dest. nicht trennen, da die Kpp. beider sehr nahe beieinander liegen. — II. *Über die sogenannte Ätherreaktion des Titans.* Reiner Ä. färbt sich nicht mit wss. Lsgg. des vierwertigen Titans, wohl aber bei Ggw. von  $H_2O_2$  gelb. Alkohol ist für die Rk. belanglos.

III. *Über einige Verbindungen des dreiwertigen Titans.* (Bearbeitet von Heinz Wirthwein). *Titanesquichloridhydrat*,  $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ . Die wss., in starker Verd. hell weinrote Lsg. des violetten Titanchlorids wird durch SS. dunkelviolet bis blau gefärbt; die Rk. tritt auch beim Kochen der Lsg. in Ggw. von Verb. des 4-wertigen Ti ein, da letztere leicht in freie S. u. kolloidale Titansäure zerfallen, welche dann die Blaufärbung hervorruft. — *Grünes Titanesquichlorid*,  $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ . Nach dem von GLATZEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 9. 1829; C. 77. 146) angegebenen Verf. entstand nicht obiges Chlorid, sondern ein Titandichloridhydrat. Beim Sättigen der mit absol. Ä. überschichteten, konz., wss. Lsg. des violetten Sesquichloridhydrats mit HCl schied sich das grüne, sehr unbeständige Hydrat kristallinisch ab. Beim Auswaschen der HCl durch Ä. trat Rückbildung in das violette Salz ein. — *Grünes Vanadinsesquichlorid* gab mit äth. HCl keine Farbenänderung. — *Titanesquisulfatschwefelsäure*,  $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 + 25H_2O$ . Die Lsg. von Titanesquichlorid in wenig W. wurde wiederholt mit verd.  $H_2SO_4$  im Vakuum bei 60° eingedampft, die kristallinisch ausgeschiedene S. nach der Filtration über Asbest mit Eg. geschüttelt und mit Ä. gewaschen. Quantitativ wurde die S. durch 5—6-stdg. Elektrolyse der durch Abrauchen des Titanetrachlorids mit konz.  $H_2SO_4$  dargestellten Titanoxydschwefelsäure in 50%ig.  $H_2SO_4$ -Lsg. erhalten. Violettes, seidenglänzendes Kristallpulver; l. in W. mit violetter Farbe; unl. in 60%ig.  $H_2SO_4$ , A., Ä., Eg. Gibt beim Erhitzen zunächst W. u. unter Grünfärbung  $H_2SO_4$  ab, bildet bei Dunkelrotglut unter  $SO_2$ -Entw.  $TiO_2$ . Beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  entsteht bei 200° grünes Titanesquisulfat. — *NH<sub>4</sub>-Salz*,  $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 18H_2O$ , aus der S. u.  $(NH_4)_2SO_4$  in wss. Lsg. dargestellt, bildet hellblaue Kristalle; unl. in W.,  $H_2SO_4$ , l. in HCl; zers. sich beim Kochen mit konz.  $H_2SO_4$  in  $(NH_4)_2SO_4$  und  $Ti_2(SO_4)_3$ . — *Rb-Salz*,  $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot Rb_2SO_4 + 24H_2O$ , aus der S. u.  $Rb_2SO_4$ . — *Titanesquisulfat*,  $Ti_2(SO_4)_3$ , wurde durch Einkochen der Lsg. der Titanesquioxyschwefelsäure mit verd.  $H_2SO_4$  unter Luftabschlufs als grünes Kristallpulver erhalten; unl. in W., A., Ä., konz.  $H_2SO_4$ , l. in verd.  $H_2SO_4$  u. verd. HCl mit violetter Farbe. Geht beim Erhitzen an der Luft unter  $SO_2$ - u.  $SO_3$ -Entw. in  $TiO_2$  über und zeigt völlige Analogie mit den Sesquisulfaten des Cr u. Fe. — Auch das *Vanadinsesquisulfat* gehört dieser Reihe an; es gibt eine grüne Vanadinsesquisulfatschwefelsäure und ein unl. wasserfreies Vanadinsesquisulfat.

*Oxalate des 3-wertigen Titans.* (Bearbeitet von A. Stähler.) Diese Salze sind im Gegensatz zu denjenigen des Cr und Vd wl. — Das *Sesquioxalat*,  $Ti_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$ , wurde aus Titanesquichlorid und überschüssiger konz. Oxalsäurelsg. in mkr., gelben, schräg abgeschnittenen Prismen erhalten; l. in W., unl. in A., Ä.; aus der wss. Lsg. fällt  $NH_3$  Titanhydroxyd; die Lsg. wirkt stark reduzierend (z. B. gegen belichtete Bromsilbergelatine). — *Titanammoniumoxalat*,  $(TiNH_4)(C_2O_4)_2 + 2H_2O$ , wurde aus Titantrichloridhydrat, Oxalsäure und  $(NH_4)_2C_2O_4$  dargestellt. Mkr., goldgelbe, glänzende Blättchen; wl. in W., unl. in A.; beim Kochen der wss. Lsg. scheidet sich ein unl. basisches Oxalat ab. — *Titankaliumoxalat*,  $TiK(C_2O_4)_2 + H_2O$ ,

gleich dem  $\text{NH}_4$ -Salz. — *Titanrubidiumoxalat*,  $\text{TiRb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Oxalsäure und  $\text{RbCl}$  in W. — Ein Na-Salz konnte nicht erhalten werden. — Über Rhodanide u. Acetate des 3-wertigen Ti soll später berichtet werden. — *Über das Verhalten des Titan-tetrachlorids gegen Ammoniak*. ROSENHEIM und SCHÜTTE (Z. f. anorg. Ch. 26. 239; C. 1901. I. 608) hatten durch Einw. von  $\text{NH}_3$ -Gas auf die in Ä. suspendierte BEDSONSche Titanchloridätherverb. das Additionsprod.  $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$  erhalten, welches über  $\text{CaCl}_2$  unter Verlust von  $2\text{NH}_3$  in weisses  $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  überging. Aus letzterem Körper hatte BLIX (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 4228; C. 1904. I. 228) durch Ausziehen mit fl.  $\text{NH}_3$  einen weissen Körper erhalten, den er für *Titanamid*,  $\text{Ti}(\text{NH}_2)_4$ , hielt, und von welchem er angab, dafs er beim Erhitzen in Titanimid,  $\text{Ti}(\text{NH})_2$ , bzw. Titanstickstoff übergeht. — Bei Wiederholung des ROSENHEIM-SCHÜTTESchen Vers. gewann Vf. ein gelbes Pulver, das bei kurzem Überleiten von trockener Luft unter Entfärbung  $\text{NH}_3$  verlor und nunmehr an dessen Stelle O, bzw. OH enthielt. Mit W. bildete es unter Zischen Titansäure. Über frisch geglühtem  $\text{CaCl}_2$  blieb der Körper unverändert. Er schien daher zur Darst. der Verb.  $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  nicht geeignet. — Durch Einw. von  $\text{NH}_3$ -Gas auf gasförmiges  $\text{TiCl}_4$  in einer H-Atmosphäre wurde das *Additionsprod.*  $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$  als ein voluminöses, safrangelbes, sehr zersetzliches Pulver gewonnen, das sich über frisch geglühtem  $\text{CaCl}_2$  unter Luftabschluss unverändert hielt. Über gewöhnlichem  $\text{CaCl}_2$  sowie an der Luft ging es unter Entfärbung in Titansäure,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_3$  über. Demnach ist das von BLIX als Titanamid angesprochene Prod. *Titanhydroxyd* gewesen. — Bei 12-stdg. Schütteln von  $\text{TiCl}_4$  mit fl.  $\text{NH}_3$  entstand die Verb.  $\text{TiCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$  als blaßgelbes Pulver. — Beim Extrahieren der Verb.  $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$  und  $\text{TiCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$  mit fl.  $\text{NH}_3$  wurde, bei ersterer Verb. am leichtesten, unter Abgabe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , dunkelgelbes Titanamid gebildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2619—29. 22/7. [12/7.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)  
STELZNER.

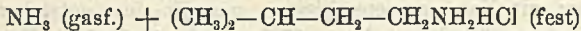
Werner v. Bolton, *Härte des geschmiedeten Tantals*. Vf. hat in seiner früheren Arbeit angegeben (Z. f. Elektrochemie 11. 45; C. 1905. I. 586), dafs die Härte des Tantals der des Diamanten gleichkommt, da es nach tagelangem Bohren mit Diamant nicht perforiert werden konnte. Es hat sich jedoch herausgestellt, dafs dieses Material nicht völlig oxydfrei war. Ferner war dem Vf. nicht bekannt gewesen, dafs Diamant duktile Metalle überhaupt nicht bohrt, sondern sie nur schneidet. Eine erneute Prüfung in der Abteilung für Gesteinsbohrmaschinen von SIEMENS u. HALSKE ergab, dafs das bei Rotglut geschmiedete, etwas oxydhaltige Tantal eine Härte hat, die der des allerbesten Stahls gleichkommt, diesen aber in der Zähigkeit weit übertrifft. (Z. f. Elektrochemie 11. 503—4. 4/8. [19/7.] Charlottenburg. SIEMENS u. HALSKE.)  
SACKUR.

Adrien Jaquerod und F. Louis Perrot, *Schmelzpunkt des Goldes*. Um die verschiedenen thermometrischen Substanzen miteinander bei hohen Temperaturen vergleichen zu können, ist es erforderlich, eine konstante Normaltemperatur zu schaffen. Als solche wird der F. des Goldes gewählt. Dieser Punkt ist auf  $0,1^\circ$  reproduzierbar, besonders da Gold gegen atmosphärische Einflüsse vollständig widerstandsfähig ist. Ältere Bestst., selbst in den letzten 15 Jahren, weichen bis zu  $30^\circ$  voneinander ab. Zur Heizung diente ein elektrischer Widerstandsofen aus Pt. Als F. wurde die Temperatur angenommen, bei der ein dünner Draht schmolz (nach HOLBOEN u. WIEN). Zur Temperaturmessung diente ein Gasthermometer aus geschmolzenem Quarz, dessen Kalibrierung durch Best. des Kp. von Naphtalin kontrolliert wurde. Die Messungen wurden unter Innehaltung aller erdenklichen Vorsichtsmafsregeln ausgeführt. Das Stickstoffthermometer ergab als F. des Au  $1066,9^\circ$ ; wurde der Au-Draht in eine andere Lage gebracht, so traten Abweichungen von

einigen Graden auf. Die Ursachen werden in einer zweiten Abhandlung erörtert werden. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 20. 28—58. 15/7.) SACKUR.

### Organische Chemie.

Félix Bidet, *Gleichgewicht im System: Ammoniakgas und primäres Isoamylaminchlorhydrat*. Vf. hat zur Unters. des Gleichgewichtes:



den früher beschriebenen App. benutzt (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 238; C. 1901. II. 577). Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt das System eine beträchtliche Trägheit, doch genügt Erhitzen auf 50° für 2 Minuten, um diese aufzuheben. Zur Best. des Gleichgewichtes wurde auch die umgekehrte Rk.,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$  (flüss.) +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (fest) untersucht. Die Gleichgewichtsdrucke des  $\text{NH}_3$  sind die folgenden:

Temperatur:	direkte Rk.	umgekehrte Rk.
— 23° (Kp. von $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) . . . . .	105	104
— 9,5° (Kp. von $\text{SO}_2$ ) . . . . .	202	202
0° . . . . .	262	262
16° (F. von $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) . . . . .	452	453

Bei der Mischung von Isoamylamin mit seinem Chlorhydrat tritt eine beträchtliche Wärmeentw. auf; doch ist es nicht gelungen, das Entstehen einer Molekularverb. nachzuweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 264—65. [24/7.\*]) SACKUR.

John Norman Collie, *Synthese vermittelt stiller elektrischer Entladungen*. Setzt man reines Äthylen bei —20° der Einw. stiller elektrischer Entladung aus, so tritt Polymerisation ein. Es entsteht eine Fl. und  $\text{H}_2$ . Die Hauptmenge der Fl. ging bei 130 u. 170° über. Bei der Oxydation der verschiedenen Fraktionen mit  $\text{KMnO}_4$  entstanden anscheinend *Valeraldehyd* u. *Caprylaldehyd*, und bei weiterer Oxydation wurde eine S. als Silbersalz isoliert, deren Mol.-Gew. dasjenige der *Capronsäure* war. Ein Gemisch von Äthylen und  $\text{CO}_2$  gab unter denselben Bedingungen, neben wenig Formaldehyd u. Akrolein, KW-stoffe von hohem Kp. Die Hauptmenge sd. bei ca. 150—160° und scheint die Zus.  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  zu haben. (Proceedings Chem. Soc. 21. 201—2. 30/6.) POSNER.

Alfred Klüger, *Über den Äthoxylacetaldehyd und ein Kondensationsprodukt desselben mit Formaldehyd*. LEISER stellte den Äthoxylacetaldehyd durch Kochen von Äthoxylacetal und stark verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in wss. Lsg. dar, konnte ihn aber durch fraktionierte Dest., Extraktion mit Ä., Darst. des Oxims u. Phenylhydrazons nicht isolieren und nur durch das Ag-Salz der mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  entstandenen Äthoxylessigsäure charakterisieren. Aus Äthoxylacetal u. Oxalsäure ist Äthoxylacetaldehyd nicht darstellbar. — Vf. erhielt aus Äthoxylacetaldehyd in wss. Lsg., Formaldehyd u. Pottasche den *Aldol*  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{COH}\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{OH})_2$ ; klares, schwach gelbes, geröcknet zähfl. Öl, das durch Reduktion mit Natriumamalgam ein Glykol (schwach gelbes Öl) liefert. Durch Acetylierung des Glykols entsteht ein *Diacetat*  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{COH}\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)_2$ , ein gelbes, zähes, fast geruchloses Öl,  $\text{Kp}_{34}$ . 172 bis 174°; l. in W. und Ä., reduziert Silberlsg. — Die Reindarst. des *Äthoxylacetaldehyds*,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = \text{COH—CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ , gelingt durch Verseifen des Äthoxylacetals in Aceton mit der theoret. Menge W.; er ist eine klare, leicht bewegliche Fl. vom Kp. 71—73°, reduziert Silberlsg. (Monatshefte f. Chemie 26. 879—90. 24/7. [25/5.\*] Wien. Univ.-Lab. von AD. LIEBEN.) BLOCH.

E. E. Blaise u. A. Luttringer, *Wanderung der Äthylenbindung in den ungesättigten, acyklischen Säuren.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. I. 591.) Nachzutragen ist folgendes.  $\alpha$ -Propylakrylsäure liefert bei 4stünd. Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  ein Gemisch von *Methylpropylketon*,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ ; Semicarbazon,  $C_6H_{13}ON_3$ , F.  $110^\circ$ , und  $\alpha, \gamma$ -Dimethylbutyrolakton,  $C_6H_{10}O_3 =$

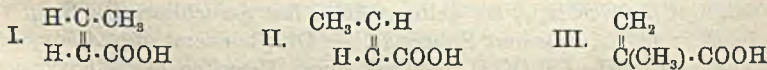
$CH_3 \cdot \overbrace{CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)} \cdot CO \cdot O$ , Kp.  $201^\circ$ , erstarrt in einem Gemisch aus  $CH_2Cl$  und fester  $CO_2$ , schm. in fl.  $CH_2Cl$ . Zur Synthese dieses Laktos kondensiert man Brompropionsäureester mit Natriumacetessigester, verseift den entstehenden  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -acetylbernsteinsäurediäthylester,  $Kp_{20}$ .  $152^\circ$ , durch 4—5stünd. Kochen mit verd. HCl und reduziert die resultierende Methyl-2-pentanon-4-säure-1 durch Na-Amalgam. Beim Ansäuern der Flüssigkeit geht die entstandene  $\gamma$ -Oxysäure in das gewünschte Laktos über. — *Hydrazin- $\alpha, \gamma$ -dimethylbutyrolakton*,  $C_6H_{14}O_2N_2 = NH \cdot NH \cdot$

$C(OH) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ , F.  $115^\circ$ , swl. in Essigäther. —  $\alpha$ -Isopropylakrylsäure bildet bei 20 Minuten langem Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade eine geringe Menge *Methylisopropylketon*; Semicarbazon,  $C_6H_{13}ON_3$ , F.  $114^\circ$ .

$\alpha$ -Butylakrylsäure verhält sich wie die  $\alpha$ -Propylakrylsäure; es bildet sich *Hexanon-2*; Semicarbazon,  $C_7H_{15}ON_3$ , F.  $121^\circ$ , und  $\alpha, \gamma$ -Methyläthylbutyrolakton,  $C_7H_{12}O_3 =$   
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \overbrace{CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)} \cdot CO \cdot O$ , Fl. von angenehmem Minzengeruch,  $Kp_{13}$ . 99 bis  $100^\circ$ , Kp.  $215-216^\circ$ . Zur Synthese dieses Laktos kondensiert man  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester mit der Na-Verb. des Propionylessigesters, verseift den  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propionylbernsteinsäureäthylester,  $C_{12}H_{20}O_6$ ,  $Kp_{18}$ .  $153^\circ$ , durch sd. verd. HCl, reduziert die entstehende  $\beta$ -Propionylisobuttersäure,  $C_7H_{12}O_3$ ,  $Kp_{25}$ .  $166^\circ$ , Semicarbazon,  $C_6H_{13}O_3N_3$ , F.  $158^\circ$  unter Zers., mittels Na-Amalgam und säuert an. — *Hydrazin- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -äthylbutyrolakton*,  $C_7H_{16}O_2N_2$ , F.  $122^\circ$ . —  $\alpha$ -Heptylakrylsäure liefert bei  $1\frac{1}{2}$ stünd. Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  *Nonanon-2*,  $C_9H_{18}O$ ,  $Kp_{20}$ .  $92-93^\circ$ ; Semicarbazon,  $C_{10}H_{21}ON_3$ , F.  $116^\circ$ . Zur Synthese dieses Ketons reduzierten Vff. Capronsäureäthylester durch Na und absol. A. zum Hexylalkohol, verwandelten diesen in Hexyljodid,  $Kp_{28}$ .  $82^\circ$ , kondensierten letzteres mit Acetessigester in Ggw. von Na-Äthylat zu *Hexylacetessigsäureäthylester*,  $C_{13}H_{22}O_3$ ,  $Kp_{25}$ .  $149^\circ$ , u. verseiften diesen mittels 30%ig. Kalilauge.

$\alpha, \beta$ -Hexensäureäthylester, durch 6stünd. Erhitzen von  $\alpha$ -Bromcapronsäureäthylester mit der  $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Diäthylanilin, Kp.  $174-175^\circ$ ; Ausbeute 63%. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylakrylsäureäthylester,  $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$ , durch Einw. von Diäthylanilin auf Brommethylpropylessigsäureäthylester, Kp. 167 bis  $168^\circ$ . — *Brommethylpropylessigsäureäthylester*,  $C_8H_{16}O_3Br$ , angenehm riechende Fl.,  $Kp_{25}$ .  $101^\circ$ . Beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  liefert die  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylakrylsäure das bereits oben beschriebene  $\alpha, \gamma$ -Dimethylbutyrolakton. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 816—31. 20/7. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEIN.

W. Autenrieth, *Zur Kenntnis der fünf isomeren Säuren  $C_4H_6O_2$ .* Theoretisch sind fünf SS. der Zus.  $C_4H_6O_2$  möglich, nämlich drei  $\alpha, \beta$ -ungesättigte SS. (I.—III.), eine  $\beta, \gamma$ -ungesättigte S. (IV.) und die cyclische Trimethylencarbonsäure (V.). Alle diese SS. sind bekannt. Die Konstitution der festen *Crotonsäure* (I.) und der *Methakrylsäure* (III.) ist durch deren Bildungsweisen bestimmt. Für die *Isocroton-*

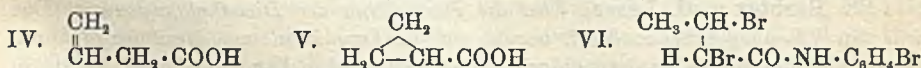


säure nahmen ihr Entdecker GEUTHER und anfangs auch FICHTER die Formel IV. der *Vinylessigsäure* an, später stellte sich jedoch die Verschiedenheit der bei der Einw. von Na-Amalgam auf  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure entstehenden S. von der aus

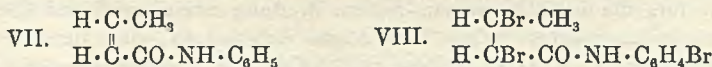


$\beta$ -Oxy-, bezw.  $\beta$ -Bromglutarsäure erhältlichen S. heraus. — Die sich bei der Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus der Vinakonsäure (den Ester der letzteren gewinnt man aus Na-Malonester und Äthylenbromid) bildende S. sprach FITTIG ebenfalls als Vinyl-essigsäure an, PERKIN zeigte aber, daß in ihr die *Trimethylenmonocarbonsäure* (V.) vorliegt. — Vf. beweist nun aus der von ihm ausführlich geschilderten Geschichte der SS.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  und besonders mit Hilfe des von ihm gesammelten Materials über die Anilide der in Rede stehenden SS. und deren Verhalten gegen Brom u. Anilin, daß die von J. WISLICEŃUS für die Isocrotonsäure aufgestellte Raumformel II. zutrifft; hierdurch ist gleichzeitig festgestellt, daß die aus der  $\beta$ -Oxy-, bezw.  $\beta$ -Bromglutarsäure entstehende S. tatsächlich die Vinyl-essigsäure ist.

Experimenteller Teil. (In Gemeinschaft mit Carl Pretzell.) Behufs Umwandlung in die Anilide fügten Vf. unter Eiskühlung fein gepulvertes  $\text{PCl}_5$  in kleinen Anteilen zu den SS. hinzu u. schüttelten dann das erhaltene Gemisch von Säurechlorid u.  $\text{POCl}_3$  mit 10%ig.  $\text{NaOH}$  u. der 3—4-fachen Menge Anilin, indem sie das Chlorid in die stark gekühlte und stets alkal. erhaltene Fl. langsam eintrugen. Hierauf wurde mit Ä. extrahiert u. dem Ä. mittels verd.  $\text{HCl}$  das Anilin entzogen; die hinterbleibende Lsg. schied dann beim Stehen in Eis das Anilid als krümliche M. ab. Die Ausbeute an aus k. W. + A. umkristallisiertem Anilid war stets sehr gut. — Aus der alkal. Mutterlange konnte mittels  $\text{HCl}$  *Dianilinophosphorsäure*,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH})_2\text{PO} \cdot \text{OH}$  (AUTENRIETH, RUDOLPH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2099; C. 1900. II. 431) gefällt werden; charakteristisch für diese S. ist, daß sie sich aus der k., gesättigten, wss. Lsg. durch Zusatz einiger Tropfen verd. Mineralsäure, nicht aber durch Essigsäure, in Nadelchen u. Blättchen fallen läßt. — Das aus reiner *Isocrotonsäure* (II.) vom  $\text{Kp}_{12-14}$ .  $70-72^\circ$  dargestellte *Anilid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$ , bildet bei  $102^\circ$  schm. Prismen; wl. in k. W.; ll. in A., Ä., Chlf.; der F. ändert sich nicht, wenn die wieder erstarrte Schmelze längere Zeit auf  $120-130^\circ$  erhitzt wird. — Mit Brom in Chlf. liefert das Anilid unter  $\text{HBr}$ -Entw. stets das *Iso- $\alpha,\beta$ -dibrombuttersäure-p-bromanilid* (VI); Prismen aus verd. A.; F.  $146^\circ$ ; fast unl. in W.,



zll. in organischen Solvenzien; wird durch 6-stdg. Erhitzen mit rauch.  $\text{HCl}$  auf  $120-130^\circ$  in  $\text{HBr}$ ,  $\alpha$ -Bromcrotonsäure,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$ , und *p-Bromanilin* (F.  $64-66^\circ$ ) gespalten. — Zum Nachweis letzterer Base ist das *Benzoylderivat*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ , besonders geeignet; sechsseitige Tafeln aus A.; F.  $202^\circ$ ; fast unl. in sd. W.; wl. in k. A., Ä., leichter in Chlf.; sl. in Aceton. — Das bereits von AUTENRIETH und SPIESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 189; C. 1901. I. 575) erwähnte *Crotonsäureanilid* (VII.) haben Vf. in größeren Mengen dargestellt; Prismen aus verd. A.; F.  $118^\circ$ . — Mit 2 Atomgew. Brom vereinigt es sich in Chlf. glatt zum  $\alpha,\beta$ -Dibrombuttersäureanilid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , vom F.  $159-160^\circ$ ; mit 4 Atomgew. Brom liefert es dagegen unter  $\text{HBr}$ -Entw. das  $\alpha,\beta$ -Dibrombuttersäure-p-bromanilid (VIII.), das man auch durch Einw. von 2 Atomgew. Brom auf  $\alpha,\beta$ -



Dibrombuttersäureanilid gewinnen kann. Blättchen aus Ä.; F.  $154-155^\circ$ ; wird von  $\text{HCl}$  bei  $130^\circ$  in  $\text{HBr}$ , *p-Bromanilin* und  $\beta$ -Bromcrotonsäure (Nadeln aus Lg., Blättchen aus W.; F.  $97^\circ$ ) gespalten. — Bei der Dest. der  $\beta$ -Oxyglutarsäure entsteht neben Vinyl-essigsäure ( $\text{Kp}_{12-14}$ .  $70-72^\circ$ ) auch etwas *Glutakonsäure*. — *Vinyl-essigsäureanilid*,  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Nadeln aus verd. A.; F.  $58^\circ$ ; wl. in k. W.; ll. in A., Ä., Aceton, Chlf. — Nimmt in Chlf.  $\text{Br}_2$  auf unter B. von  $\beta,\gamma$ -Dibrombuttersäureanilid,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Nadelchen aus wenig

A. + W.; F. 101°; fast unl. in W.; ll. in A., Ä., Chlf. — Das von den Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1262; C. 1903. I. 1219) schon beschriebene *Methakrylsäureanilid* (Blättchen aus verd. A.; F. 87°) addiert ebenfalls leicht Br<sub>2</sub>, u. zwar unter B. von  $\alpha, \beta$ -Dibromisobuttersäureanilid, CH<sub>2</sub>Br·CBr(CH<sub>3</sub>)·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Nadeln aus A.; F. 128°. — Bei der Darst. von *Trimethylencarbonsäure* (V.) aus *Vinakonsäure* (*Trimethylen-1,1-dicarbonsäure*) ist die Reinigung der letzteren über das Ba-Salz entbehrlich, denn ihr beigemengtes Butyrolakton läßt sich entfernen, wenn man das bei 175—205° übergehende erste Destillat mit Soda versetzt u. dann ausäthert. — Die nur in geringer Ausbeute erhaltene Monocarbonsäure sd. bei 180—182° und reagiert äußerst lebhaft mit PCl<sub>5</sub>. — Das aus dem Chlorid gewonnene *Trimethylencarbonsäureanilid*, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, konnte auch direkt durch mehrstündiges Erhitzen der S. mit Anilin auf 170—180°, und zwar mit quantitativer Ausbeute, bereitet werden. Blättchen aus W. oder verd. A.; F. 110—111°; ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., sd. W. — Bei der Einw. von Brom entsteht, ohne daß der Trimethylenring substituiert würde, das *p-Bromanilid*, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br. Prismen aus A.; F. 189—190°; fast unl. in W., ll. in organischen Solvenzien; wird von HCl bei 120° zu p-Bromanilin und einer bromfreien S., wahrscheinlich Trimethylencarbonsäure, verseift. — In Ergänzung ihrer früheren Verss. mit Crotonsäure und Methakrylsäure haben Vff. nunmehr auch Isocrotonsäure, Vinylessigsäure und Trimethylencarbonsäure, sowie die Anilide aller 5 SS. mit Anilin (3—6 Stdn. im offenen Gefäß auf 160—180°) erhitzt. — Vinylessigsäure und ihr Anilid, wie auch Isocrotonsäureanilid gaben hierbei  $\beta$ -Anilinobuttersäureanilid, CH<sub>3</sub>·CH(NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, das auch aus Crotonsäure und deren Anilid entsteht; die Trimethylencarbonsäure ging in ihr Anilid über. — Das Anilinobuttersäureanilid läßt sich leicht als in HCl wl. Chlorhydrat abscheiden; rhombische Blättchen; F. 212°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2534—51. 22/7. [26/6.] Freiburg i. B. Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab.)

STELZNER.

Ph. Barbier u. G. Léser, *Über die Darstellung der Dimethylakrylsäure*. Das von den Vff. ausgearbeitete Verf. beruht auf der Oxydation von *Mesityloxyd* durch Natriumbypobromit oder -hypochlorit. Man sättigt eine Lsg. von 260 g NaOH in 1 l W. in der Kälte mit Chlor, entwickelt aus 680 ccm konz. HCl und 150 g KMnO<sub>4</sub>, setzt zu dieser Hypochloritlsg. 75 g Mesityloxyd hinzu und schüttelt  $\frac{1}{2}$  Stunde lang. Man entfernt den Hypochloritüberschufs durch etwas Natriumdisulfit, dekantiert und säuert mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an. Nadeln, F. 69—70°; Ausbeute 75%. Äthylester, K<sub>p</sub>77. 150°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 815—16. 20/7. Lyon. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

P. Engler und Julius Meyer, *Über Dicyanbernsteinsäureäthylester*. Da die Dihalogenbernsteinsäuren infolge leicht eintretender Autoracemisation im Gegensatz zur Dioxybernsteinsäure (Weinsäure) nicht in die optischen Isomeren gespalten werden können, versuchten Vff., zur Dicyanbernsteinsäure zu gelangen, in der Hoffnung, daß die im allgemeinen festere Bindung zwischen C und CN ihr Ziel leichter erreichbar machen würde. Es zeigte sich jedoch, daß nur der *Dicyanbernsteinsäureester*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>C·CH(CN)·CH(CN)·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, nicht aber die freie S. darstellbar war. — Behufs Gewinnung dieses Esters wandelten Vff. den *Cyanessigester* mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in das pulverförmige Na-Salz um u. schüttelten dasselbe in Ä. mit Jod. — Als dann zur Beseitigung des überschüss. Halogens mit Hg digeriert wurde, entstand eine in Ä. ll. Doppelverb. von Dicyanbernsteinsäureester mit Jodquecksilber, die mittels verd. NaOH zerlegt werden konnte. Bequemer ist es jedoch, das unverbrauchte Jod durch kurzes Schütteln mit Thiosulfatlsg. zu entfernen. — Der Ester C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> kristallisiert aus absol. Ä. in Blättchen vom F. 118°; durch

sd. W., noch leichter durch Alkalien, wird er unter  $\text{NH}_3$ -Entw. und Abspaltung der Cyangruppen zum *symm. Athantetracarbonsäurediäthylester*,  $[-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}]_2$ , verseift, dessen Ag-Salz zwar gut kristallisiert, aber sehr licht- und luftempfindlich ist. — Die Umsetzung der Dibrombernsteinsäureester mit KCN oder AgCN gab kein brauchbares Resultat, u. aus Na-Malonester + Na-Cyanessigester resultierte bei der Einw. von Jod als Hauptprod. der *Athantetracarbonsäuretetraäthylester*,  $[-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]_2$ , vom F.  $76^\circ$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2486—88. 22/7. [1/7.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)  
STELZNER.

**Francis Marre**, *Die aktiven Bestandteile der Fehlingschen Lösung*. Nach einem Vortrage von Stolle vor der Société des Chimistes de Finlande. STOLLE gibt zunächst einen Überblick über die bisherigen Unters. betreffend die Zus. der FEHLINGSCHEN Lsg. Nach BULLNHEIMER und SEITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2347; 33. 817; C. 99. II. 702; 1900. I. 965) erscheint als der Hauptbestandteil der FEHLINGSCHEN Lsg. ein *Kupferoxydnatriumkaliumditartrat*, das noch nicht direkt extrahiert werden konnte. Man kann es aber erhalten, wenn man bei der Darst. der FEHLINGSCHEN Lsg. das Kupfersulfat durch die berechnete Menge Kupferhydrat ersetzt und die Salze in so wenig w. W. wie möglich auflöst. Es scheidet sich so ein Körper der Formel  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12}\text{CuNa}_4\text{K}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  ab, der als der aktive Bestandteil der FEHLINGSCHEN Lsg. anzusehen ist. Seine Konstitutionsformel dürfte  $\text{COONaCHOKCHO}(\text{COONa})\text{CuCHO}(\text{COONa})\text{CHOKCOONa}$  oder aber  $\text{COOKCHONaCHO}(\text{COONa})\text{CuCHO}(\text{COONa})\text{CHONaCOOK}$  sein. (Revue générale de Chimie pure et appl. [7] 8. 256—58. 23/7. [Juni.] Tressan [Hérault].) ROTH-Breslau.

**L. Bouveault u. René Locquin**, *Über die Synthese eines neuen Leucins*. Bei der Gärung des Rübensaftes entsteht neben Isopropyläthylalkohol aktiver Methyläthyläthylalkohol, der mit einem neuen Leucin, einer der 4 möglichen  $\alpha$ -Amino-*sek.-butylelessigsäuren*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ , in Beziehung stehen muss. — Zur Darst. dieses neuen Leucins (vgl. hierzu Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 1176 u. 1180; C. 1904. H. 1709 u. 1710) gingen Vff. vom *sek. Butyljodid*, Kp.  $117\text{—}119^\circ$ , aus, ließen dasselbe auf Natriumacetessigester einwirken und spalteten den entstehenden *sek.-Butylacetessigester*, farblose Fl., Kp<sub>10</sub>.  $111\text{—}112^\circ$ , D<sub>4</sub><sup>0</sup>. 0,976, Pyrazolon, F.  $158\text{—}159^\circ$  ( $162^\circ$  korr.) (Hg-Bad), mittels Nitrosylsulfat in schwefelsaurer Lsg. in Essigsäure und *Oximino- $\alpha$ -butylelessigsäureäthylester* (*Oxim des Methyläthylbrenztraubensäureäthylesters*),  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , ziemlich dickliche Fl., Kp<sub>10</sub>.  $133\text{—}134^\circ$ . Als Nebenprod. bildet sich eine geringe Menge des Methyläthylbrenztraubensäureäthylesters. *Oximino- $\alpha$ -butylelessigsäure*, F.  $160\text{—}161^\circ$  ( $164^\circ$  korr.) unter Zers. und Sublimation.

Durch Reduktion dieses Oximinobutylelessigesters mittels Na-Amalgam erhielten Vff. in geringer Ausbeute das gewünschte Leucin; F. der Toluol-p-sulfosäureverb.  $139^\circ$  ( $141^\circ$  korr.) (Hg-Bad). In weit besserer Ausbeute (60%) entsteht der Äthylester des gesuchten Leucins, der  *$\alpha$ -Amino- $\alpha$ -butylelessigsäureäthylester*, farblose Fl. von unangenehmem Geruch, Kp<sub>15</sub>.  $90\text{—}92^\circ$ , D<sub>4</sub><sup>0</sup>. 0,957, wenn die Reduktion des Oximinoesters in k. alkoh. Lsg. erfolgt, die durch fortwährenden Zusatz von salzsäurehaltigem A. neutral erhalten wird.  *$\alpha$ -Ureo- $\alpha$ -butylelessigsäureäthylester*, durch Einw. von Kaliumcyanat in salzsaurer Lsg., Kristalle, F.  $81^\circ$ , wl. in wasserfreiem Ä.  *$\alpha$ -Benzoylamino- $\alpha$ -butylelessigsäureäthylester*, durch Einw. von Benzoylchlorid in der Kälte in Ggw. von Pyridin, Öl, Kp<sub>10</sub>.  $213\text{—}214^\circ$ , wird durch alkoh. Kalilauge zur  *$\alpha$ -Benzoylamino- $\alpha$ -butylelessigsäure*, F.  $118^\circ$  nach vorausgegangenem Erweichen ( $115^\circ$ ), verseift. F. des Benzoyl-d-isoleucins von EHRLICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1809; C. 1904. II. 515)  $116\text{—}117^\circ$  nach vorausgegangenem ( $114^\circ$ ) Erweichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 115—17. [10/7.\*].)  
DÜSTERBEHN.

**H. Ost**, *Umwandlung der Dextrose in Lävulose und Nachweis der Lävulose*. DIERSSEN hat (Z. f. angew. Ch. 16. 128; C. 1903. I. 698) in den Prodd. seiner Stärkehydrolyse durch Oxalsäure die Ggw. von Lävulose angenommen. Weitere Unterss. haben in der Tat Lävulose erwiesen, jedoch gezeigt, daß diese nicht primär aus Stärke, sondern sekundär durch Einw. der S. auf Dextrose entsteht. Vf. erhielt reichlich Lävulose, als er 1,1 kg kristallisierte Dextrose in einem Gemisch von 2 l W. und 1 l konz.  $H_2SO_4$  k. gel. 4 Monate bei Zimmertemperatur stehen liefs. Schätzungsweise entstehen hierbei aus 100 g Dextrose 20% Isomaltose und 5–10% Lävulose.

Vf. behandelt weiter den exakten Nachweis der Lävulose in unbekanntem Gemischen. Die SIEBENSche Rk. ist bei unbekanntem Gemengen nur mit Vorsicht zu benutzen. Zum sicheren Nachweis der Lävulose ist ihre Abscheidung als Ca-Lävulosat nach DUBRUNFAUT erforderlich. Vf. konnte den Befund von OFNER (Monatshefte f. Chemie 25. 1153; C. 1905. I. 355) bestätigen, daß Methylphenylhydrazin entgegen der Behauptung von NEUBERG auch mit Aldosen Osazone bildet. (Z. f. angew. Ch. 18. 1170–74. 28/7. [17/6.] Hannover. Vortrag auf d. Hauptvers. des Vereins Deutscher Chemiker in Bremen.) Woy.

**F. Bodroux**, *Darstellungsweise einiger Monosubstitutionsprodukte des Urethans*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 834–35. 20/7. — C. 1905. I. 1536.) DÜSTERBEHN.

**Edward Charles Cyril Baly und John Norman Collie**, *Die ultravioletten Absorptionsspektren aromatischer Verbindungen. I. Teil. Benzol und gewisse Monosubstitutionsprodukte*. Benzol zeigt sieben getrennte Absorptionsbänder. Nach Ansicht der Vff. kann man die B. derselben so erklären, daß man für jedes Band einen besonderen bestimmten Prozeß dynamischer Isomerisation durch Bindungswechsel im Bzl.-Mol. annimmt. Bei Monosubstitutionsprodd. des Bzls. können die Absorptionsspektren in Typen eingeteilt werden. Jeder Typus scheint entweder vollständiger Sättigung oder der Natur und Stellung ungesättigter Atome in der substituierenden Gruppe zu entsprechen. Z. B. erzeugt die Ggw. eines ungesättigten Atoms in der  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung in der Seitenkette einen besonderen Typus der Absorption. Befindet sich das ungesättigte Atom in  $\delta$ -Stellung vom Kern, so scheint wegen der zu großen Entfernung vom Kern die Beeinflussung aufzuhören, d. h. das Absorptionsspektrum wird dasselbe, als wenn die Seitenkette gesättigt wäre. (Proceedings Chem. Soc. 21. 203. 30/6.) POSNER.

**Edward Charles Cyril Baly und Elinor Katharine Ewbank**, *Die ultravioletten Absorptionsspektren aromatischer Verbindungen. II. Teil. Die Phenole*. Die ultravioletten Absorptionsspektren des Anisols u. Phenetols sind von dem des Phenols verschieden. Bei den ersteren ist das einzelne Absorptionsband des Phenolspektrums wieder in zwei Bänder geteilt. Das Absorptionsband, das durch die dynamische Isomerisation in Lsgg. von Acetylaceton und ähnlichen Substanzen erzeugt wird, hat nahezu dieselbe Stellung wie das Band des Phenols. Die Existenz einer ähnlichen dynamischen Isomerisation beim Phenol würde daher die Verschiedenheit der Spektren des Phenols u. seiner Äther erklären. Das Vorhandensein dieser Art von Tautomerie, d. h. eines labilen Wasserstoffatoms, wird durch den Einfluß von SS. u. Alkalien auf das Spektrum bestätigt. Ebenso wie bei gewissen aliphatischen tautomeren Substanzen wird die Lage des Absorptionsbandes bei Zusatz von Alkali gegen Rot verschoben, während Zusatz von S. die Isomerisation zurückzuhalten scheint. Die Resultate bei den drei Dioxybenzolen, den drei Kresolen und beim p-Aminophenol sprechen ebenfalls für das V. ähnlicher Tautomerien. (Proceedings Chem. Soc. 21. 203–4. 30/6.) POSNER.

Edward Charles Cyril Baly und Elinor Katharine Ewbank, *Die ultravioletten Absorptionsspektren aromatischer Verbindungen. III. Teil. Disubstituierte Benzolderivate.* Es ist bekannt (HARTLEY, J. Chem. Soc. London 47. 685), daß das breite Absorptionsband im ultravioletten Absorptionsspektrum des *o*- und *m*-Xylols, beim *p*-Xylol in zwei Bänder geteilt ist. Die Vff. untersuchen jetzt die Spektren der drei *Chlortoluole*, *Dichlorbenzole*, *Tolunitrile*, *Chloraniline* u. *Toluidine*. In allen Fällen zeigt die *p*-Verb. entweder mehr Absorptionsbänder oder solche von größerer Festigkeit, als die *o*- u. *m*-Isomeren. Die Vff. schließen daraus, daß die *p*-Verb. symmetrischer sind als die Isomeren, u. daß dadurch die Bewegungen im Benzolring, welche die Absorptionsbänder verursachen, weniger gestört werden. (Proceedings Chem. Soc. 21. 210—11. 30/6.) POSNER.

F. Bodroux, *Neue Methode zur Darstellung der Anilide.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 831—34. 20/7. — C. 1904. II. 201; 1905. II. 229.) DÜSTERBEHN.

John Canell Cain, *Zur Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze.* Zu der kürzlich erschienenen Mitteilung SCHWALBES (S. 230) bemerkt der Vf., daß seine früheren, gemeinsam mit NICOLL angestellten Verss. mit technischem Material und nach technischen Vorschriften, also bei Ggw. freier salpetriger S. und eines Überschusses von HCl, ausgeführt wurden. — Bei der Übereinstimmung seiner Resultate mit den von HANTZSCH an wss. Lsgg. reiner Diazoniumsalze erhaltenen schreibt Vf. der Ggw. freier salpetriger S., sowie der Konzentration keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf zu. Die von SCHWALBE benutzte Titrationsmethode (Kuppelung mit  $\beta$ -Naphthol) ist nach den Erfahrungen des Vfs. ungenau, was sich schon aus den starken Abweichungen bei der Berechnung der Werte  $C = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$  nach den HIRSSchen Zahlen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 324; C. 91. I. 541) ergibt. An ihrer Stelle ist das HANTZSCHSche Verf., Messung des entwickelten N, anzuwenden. — Fügt man zu einer *Benzoldiazoniumchloridlösung* Natriumacetat, bis keine freie Mineralsäure mehr vorhanden ist, so bleibt die Zersetzungsgeschwindigkeit auch in Ggw. von Essigsäure (bei Beginn des Vers.) unverändert. Unter den gewählten Bedingungen wird nämlich während des Reaktionsverlaufes freie HCl gebildet: es ist in der Lsg. demnach nicht Diazoniumacetat, sondern -chlorid vorhanden. — Bei überschüssigem Na-Acetate kann während der Zers. freie Mineralsäure nicht auftreten. Da aber das gebildete Phenol mit einem Teil des Diazoniumchlorids gekuppelt wird, wird nicht der gesamte N entwickelt; die Methode versagt also in diesem Falle. — Vf. hat ferner die Zersetzungsgeschwindigkeit von Benzoldiazoniumchlorid in Ggw. von HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verschiedener Konzentration, sowie von *Benzoldiazoniumnitrat* und -oxalat bestimmt. — HCl hat keinen Einfluss. — Bei der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewirkt die Erhöhung der Konzentration eine sekundäre Rk., indem die Affinität der S. zum W. die n. Umsetzung des Diazosalzes mit W. beeinträchtigt. Indirekt wird hierdurch die Beständigkeit der Lsgg. erhöht. — Äquivalente Lsgg. von Benzoldiazoniumchlorid, -sulfat, -nitrat und -oxalat zers. sich mit derselben Geschwindigkeit. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2511—17. 22/7. [29/7.] London.) STELZNER.

John Cannell Cain und George Marshall Norman, *Die Einwirkung von Wasser auf Diazosalze. (Vorläufige Mitteilung.)* Es ist früher mitgeteilt worden (J. Chem. Soc. London 83. 688; C. 1903. II. 38), daß gewisse orthosubstituierte Diazosalze der Diphenylreihen beim Kochen mit verd. SS. wenig oder gar keine Hydroxyverb., sondern chinoide Verb. liefert. Die Vff. untersuchen jetzt den Gang der Rk. bei anderen substituierten Verb., die ebenfalls keine Phenole liefern. Dies wird angegeben für das *s*-Tribromanilin, doch erhielten die Vff. beim Erhitzen

der Diazolsg. mit verd.  $H_2SO_4$  und  $Na_2SO_4$  (DRP. 95 339) eine geringe Menge *s-Tribromphenol*. Der Mißerfolg der früheren Beobachter ist darauf zurückzuführen, daß der Zersetzungspunkt dieser sehr beständigen Diazoverb. bedeutend über  $100^\circ$  liegt, und daß die zur Erhöhung der Temperatur angewandte konzentriertere S. stark zurückhaltend wirkt. Dasselbe Resultat ergab *s-Trichloranilin*, aus dem die Vf. nach demselben Verf. entgegen früheren Angaben *s-Trichlorphenol* erhielten. Auch aus *o-Anisidin* wurde *Guajakol* erhalten, ebenso *3-Brom-*, bezw. *3-Chlorkresol* aus den entsprechenden *p-Toluidinen*. (Proceedings Chem. Soc. 21. 206—8. 30/6.) POSNER.

F. Taboury, *Einwirkung von Schwefel auf die Organomagnesiumverbindungen des p-Bromanisols und -phenetols*. Durch Einw. von S auf die Organomagnesiumverb. des *p*-Bromanisols und *p*-Bromphenetols und Zers. des Reaktionsprod. mit angesäuertem W., bezw. einem Säurechlorid oder Säureanhydrid, bezw. einem Halogenalkyl erhielt Vf. folgende Verb.: *p-Methoxythiophenol*,  $SH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ , farblose Fl. von unangenehmem Geruch, Kp.  $227-229^\circ$ . — *p-Äthoxythiophenol*,  $SH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ , farblose Fl., Kp.  $233-236^\circ$ . Durch Einw. von  $H_2O_2$  auf die K-Salze dieser Thiophenole entstehen in guter Ausbeute *Phenyldi-p-dimethoxydisulfid*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ , F.  $44^\circ$ , und *Phenyldi-p-diäthoxydisulfid*,  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ , weiße Nadeln aus A., F.  $46-47^\circ$ . — *Thioacetat des p-Methoxybenzols*,  $CH_3 \cdot COS \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ , nahezu farblose Fl., Kp.<sub>12</sub>.  $163-166^\circ$ . — *Thiobenzoat des p-Methoxybenzols*,  $C_6H_5 \cdot COS \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ , weiße Nadeln aus A., F.  $99-100^\circ$ . — *Thioacetat des p-Äthoxybenzols*,  $CH_3 \cdot COS \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ , weiße Blättchen aus verd. A., F.  $41-42^\circ$ . — *Thiobenzoat des p-Äthoxybenzols*,  $C_6H_5 \cdot COS \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ , weiße Nadeln aus A., F.  $106^\circ$ . — Die aliphatischen Halogenalkyle reagieren auf die Verb.  $BrMgS \cdot C_6H_4OCH_3$  und  $BrMgS \cdot C_6H_4OC_2H_5$  nicht. Benzylchlorid bildet dagegen mit  $BrMgS \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$  *Benzyl-p-methoxybenzolsulfid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ , weiße Blättchen aus A., F.  $45-46^\circ$ , Benzylbromid mit  $BrMgS \cdot C_6H_4OC_2H_5$  *Benzyl-p-äthoxybenzolsulfid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ , weiße Blättchen aus A., F.  $43-44^\circ$ . (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 836—39. 20/7. Poitiers. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERB.

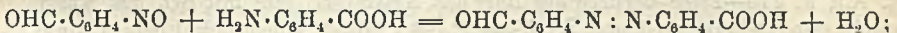
Walter Peters, *Über das Verhalten aromatischer Sulfinsäuren gegen Merkurisalze*. Nach der Auffindung strukturisomerer Hg-Salze der Cyanursäure durch HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2717; C. 1902. II. 696) und der Feststellung von Esterisomerie bei der *p*-Toluolsulfinsäure durch OTTO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 1272; 18. 2500) schien es möglich, daß auch strukturisomere Salze der Typen  $R \cdot S^{IV} \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ OMe \end{smallmatrix}$  und  $\begin{smallmatrix} R \\ \diagup \\ Me \end{smallmatrix} S^{VI} \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$  zu erhalten sein würden. Wider Erwarten schlugen jedoch die Vers. in dieser Richtung fehl. — Mit  $AgNO_3$  lieferte die *p-Toluolsulfinsäure*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ , in k. oder h. W. dasselbe O-Salz (Blätter aus W.; färbt sich am Licht hellviolett; bräunt sich mit NaOH infolge B. von  $Ag_2O$ ). — Mit Hg-Acetat oder  $HgCl_2$  in verd. alkoh. Lsg. von  $0^\circ$  entstand die entsprechende Hg-Verb.,  $(C_7H_7O_2S)_2Hg$ , als dicker Nd.; l. in k. Pyridin, h. Eg. und  $HNO_3$ ; wird von NaOH gelb gefärbt, von  $H_2S$  geschwärzt. — In h. A. bildete sich dagegen unter Abscheidung von Hg und Entw. von  $SO_2$  *p-Tolylquecksilberchlorid*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$ ; Blättchen aus A.; F.  $232^\circ$ . — Die Ausbeute an dieser Verb. vergrößert sich stark, wenn man äquimolekulare Mengen Sulfinsäure und Sublimat 1 Stde. in A. kocht. — Analog wurde aus *Benzolsulfinsäure* und  $HgCl_2$  in sd. A. *Phenylquecksilberchlorid*,  $C_6H_5HgCl$ , vom F.  $250^\circ$  gewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2567—70. 22/7. [12/7.] Leipzig. I. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Hermann Kipper, *Über die Verwendung von Phenyläther bei der Friedel-*

*Craftsschen Reaktion.* Der nach dem Verf. von ULLMANN und SPONAGEL (S. 321) jetzt leicht zugängliche *Phenyläther*,  $(C_6H_5)_2O$ , reagiert, gleich dem Anisol, mit nur 1 Mol. Säurechlorid oder -anhydrid. — Als ein Gemisch von 3 g dieses Ä. und 2 g Acetylchlorid mit 3,5 g  $AlCl_3$ , das mit  $CS_2$  überdeckt war, anfangs unter Kühlung, schliesslich aber unter Erwärmen in Rk. gebracht wurde, fiel aus der intensiv roten Fl. ein kristallinischer Nd. aus, der bei vorsichtigem Zersetzen mit W. + etwas  $HCl$  ca. 90% der theoretischen Menge *p-Phenoxyacetophenon*,  $C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ , ergab. Kristalle aus verd. A.; F.  $45^\circ$  (korr.); Kp. ca.  $320^\circ$ ; ll. in k. Bzl., A., Ä., h. Lg., verd. A.; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  intensiv gelb. — *p-Phenoxy-β-benzoylpropionsäure*,  $C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , aus Phenyläther, Bernsteinsäureanhydrid und  $AlCl_3$  in  $CS_2$ ; Ausbeute 93% der Theorie. Blättchen aus verd. A.; F.  $117^\circ$  (korr.); ll. in Bzl., Eg., A.; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  gelb. — *p-Phenoxybenzophenon*,  $C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , liess sich aus Diphenyläther, Benzoylchlorid und  $AlCl_3$  in  $CS_2$  in fast theoretischer Menge erhalten. Nadelchen aus verd. A.; F.  $71^\circ$  (korr.); ll. in k. Bzl., Eg., Ä., sd. Lg.; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  gelb. — *p-Phenoxybenzoylbenzoesäure*,  $C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ , aus  $(C_6H_5)_2O$ , Phtalsäureanhydrid und  $AlCl_3$  in Bzl. Ausbeute 80% der Theorie. Nadeln aus verd. A.; F.  $163,5^\circ$  (korr.); slt. in k. Bzl., Eg., Ä., A., h. Eg., verd. A.; unl. in Lg.; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  rot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2490—93. 22/7. [7/7.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

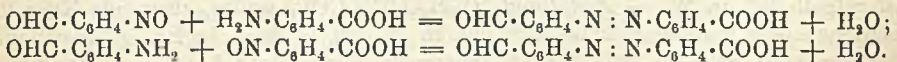
STELZNER.

Friedrich J. Alway u. Walter D. Bonner, *Über die Umlagerung der Azoxybenzaldehyde*. HUMANN u. WEIL erhielten aus Azoxybenzaldehyden u. konz.  $H_2SO_4$  Verb., die sie als Benzaldehydazobenzoensäuren ansahen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3469. 3801; C. 1903. II. 1269; 1904. I. 25). Die von den Vf. durch Kondensation von Nitroso- und Aminverb. dargestellten Benzaldehydazobenzoensäuren sind jedoch von jenen Körpern verschieden. — *m-Benzaldehydazobenzoensäure* entsteht aus *m-Nitrosobenzaldehyd* und *m-Aminobenzoensäure*:



bräunlichgelbe Nadeln, F.  $230^\circ$ , liefert beständige Salze ohne Farbstoffcharakter. — Der *m-Benzaldehydazobenzoensäureäthylester* entsteht analog aus *m-Nitrosobenzaldehyd* u. *m-Aminobenzoensäureäthylester*; rotgelbe Nadeln, F.  $90^\circ$ . — Das *Phenylhydrazon*,  $C_6H_5 \cdot NH : N : HC \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ , ist gelb, F.  $195^\circ$ . — Das Umlagerungsprod. des *m-Azoxybenzaldehyds* mit konz.  $H_2SO_4$  hat die Zus.  $OHC \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4(OH)(CHO)$ , bildet ein gelbes bis bräunlichgelbes Pulver, F.  $165^\circ$ ; wl. in k., ll. in h. Sodalsg. Verd. Lsgg. sind gelb, konz. rot. Es ist ein Farbstoff und färbt Haut, Seide und Wolle orange. Ester konnten nicht erhalten werden; der Äthylester von HUMANN u. WEIL ist unreine Substanz vom F.  $165^\circ$ . Mit überschüssigem Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Anilin entstehen: das *Bisphenylhydrazon*,  $C_{14}H_{10}ON_2(N \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ , braune Kristalle, F.  $234^\circ$ ; das *Dioxim*,  $C_{14}H_{10}ON_2(NO)_2$ , bräunlichgelbe Kristalle, F.  $207-211^\circ$ , und das *Dianilid*,  $C_{14}H_{10}ON_2(N \cdot C_6H_5)_2$ , gelbe Kristalle, F.  $141^\circ$ ; gibt mit wss. Alkohol Anilin u. das *Monoanilid*,  $C_{14}H_{10}O_2N_2(NC_6H_5)$ , gelbe Kristalle, F.  $126-130^\circ$ .

*p-Benzaldehydazobenzoensäure* entsteht sowohl aus *p-Nitrosobenzaldehyd* und *p-Aminobenzoensäure* als aus *p-Aminobenzaldehyd* und *p-Nitrosobenzoensäure*:



Sie bildet ein rötlichgelbes Pulver, F. über  $300^\circ$ , unl. in gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln. Die Salze sind beständig und keine Farbstoffe. — Der *p-Benzaldehydazobenzoensäureäthylester* aus *p-Nitrosobenzaldehyd* und *p-Aminobenzoensäure*

äthylester oder p-Aminobenzaldehyd und p-Nitrosobenzoesäureäthylester bildet rote Kristalle, F. 159°. — Das Umlagerungsprod. des p-Oxybenzaldehyds mit konz.  $H_2SO_4$  ist braun, F. über 300°, l. in  $NH_3$ , NaOH u. h. Sodalg. mit tieferer Farbe; besitzt Farbstoffcharakter und färbt Haut, Seide und Wolle orange. Beim Verdunsten der ammoniakal. Lsg. scheidet sich ein roter, in W. unl. Körper ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2518—20. 22/7. [27/6.] Chem. Lab. d. Nebraska-Wesleyan- Univ.) BLOCH.

**W. Duregger**, *Ein Oxydationsprodukt der Homooxysalicylsäure*. Durch Oxydation der Homooxysalicylsäure mit Braunstein in konz. Schwefelsäure entsteht ein *Derivat des Phenanthrenchinons*,  $C_{16}H_{10}O_8$ ; F. ca. 360°, sublimiert bei 250° in gelben Kristallen, die im auffallenden Licht grün- und rotfluoreszierende Flächen zeigen. Unl. in Ä., A., Chlf., Bzl., PAe.,  $CS_2$ , W., l. in Phenol, Kresol, Nitrobenzol, Anilin, Naphthalin, konz.  $H_2SO_4$ , KOH und NaOH. Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist im auffallenden Licht grün, im durchfallenden gelb. — Durch Zinkstaubdestillation der Verb.  $C_{16}H_{10}O_8$  erhält man einen *KW-stoff*,  $C_{15}H_{14}$ , wahrscheinlich ein *Dimethylfluoren*; weisse Schuppen, in dicker Schicht schwach grünlich; F. ca. 79°. Oxydiert man diesen KW-stoff in Eg. mit Natriumbichromat, so entsteht ein gelbes Prod.; mikroskopische Nadeln (aus A.) oder Kristalle (sublimiert), F. 320°; l. in  $Na_2CO_3$  u. Laugen, wird aus diesen Lsgg. durch SS. gefällt. Durch Dest. mit CaO erhält man eine rötliche Fl. — Ein *Hydrochinon des Dimethyldiphenylenketons*,  $C_{15}H_{12}O_6$ , bildet sich durch Erhitzen des Oxydationsprod. der Homooxysalicylsäure mit Alkali, mit oder ohne Zinkstaub:  $C_{16}H_{10}O_8 + H_2O = C_{15}H_{12}O_6 + CO_2$ ; gelbe bis hellbraune Nadeln (aus A.), F. über 300°; l. in h. Eg. und Laugen, wl. in Ä., unl. in W.; leicht oxydierbar. Mit konz.  $H_2SO_4$  entsteht eine gelbe, schwach fluoreszierende Lsg. — *Acetylderivat*,  $C_{18}H_{16}O_8(C_2H_5O)_4$ , bildet dünne, lange, weisse Nadeln, F. über 300°, l. in Eg. — Mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat gibt die Verb.  $C_{15}H_{12}O_6$  ein *chinhydrontartiges Prod.*,  $C_{16}H_{10}O_8 \cdot H_2O$ ; roter Nd. oder dunkelrote Kristalle (aus h. A.); F. 220—230°; verliert bei 100° das Kristallw., gibt mit  $SO_2$  das Ausgangsprod. (Monatshefte f. Chemie 26. 823—32. 24/7. [6/4.\*] Innsbruck. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

**V. Juch**, *Verhalten der Oxysalicylsäure zu Oxydationsmitteln*. Oxysalicylsäure und ihr Äthylester (Kristallscheiben oder Nadeln, F. 77°, ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf., wl. in h. W.) sind mit Eisenchlorid nicht zu der entsprechenden Chinoncarbonsäure oxydierbar. Ein *Phenanthrenchinonderivat*  $C_{14}H_4O_4(OH)_2$  entsteht durch Oxydation der Oxysalicylsäure mit  $MnO_2$  in konz.  $H_2SO_4$ ; es bildet ein ockergelbes, kristallinisches, bei 230° in schwefelgelben, nadelförmigen Prismen sublimierendes Pulver; F. über 360°; l. in h. Phenol, Kresol, Nitrobenzol, Anilin, Naphthalin, wl. in Eg. u. Xylol, unl. in W., A. u. Ä. Die Lsg. in Xylol ist bei auffallendem Licht violett, bei durchfallendem gelb. In KOH und Ammoniak ist es ll.; diese Lsgg. werden beim Erwärmen an der Luft dunkelrot, in  $Na_2CO_3$  ist es wl. unter B. eines wl. Salzes. Konz.  $H_2SO_4$  löst mit grüner Farbe; mit etwas rauchender  $HNO_3$  entsteht eine beim Erwärmen verschwindende, beim Abkühlen wieder auftretende Dunkelrotfärbung. Durch Dest. mit Zinkstaub entsteht *Phenanthren*; mit Dimethylsulfat in KOH entsteht kein Methylderivat, sondern das K-Salz. — K-Salz: braungelbe Kristalle oder feucht hellgelbe, trocken orangefarbene Nadeln. Das Na-Salz ist rotgelb, wl. in W. — *Acetylprod.*,  $C_{14}H_4O_6(CH_3CO)_2$ , weisse, glänzende Kristallblättchen oder Nadeln, F. 281—282°, unl. in W., wl. in A., l. in Eg. (Monatshefte f. Chemie 26. 839—54. 24/7. [11/5.\*] Innsbruck. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

**Arthur George Perkin und Frederick Mollwo Perkin**, *Die elektrolytische Oxydation der Oxybenzoesäuren*. Löst man 20 g Gallussäure in 100 ccm konz.



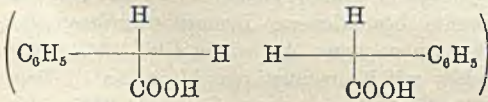
$H_2SO_4$ , verd. mit ca. 30 cem W. und elektrolysiert im Anodenraum einer Zelle, so entsteht ein Farbstoff, der der Ellagsäure ähnelt, aber nicht mit ihr identisch ist. Er gibt eine *Acetylverbindung* vom F. 313—316°. *Protocatechusäure* gibt bei gleicher Behandlung *Katellagsäure*,  $C_{14}H_8O_6$ . *Acetylverbindung*,  $C_{14}H_8O_6(C_2H_5O)_2$ , F. 322—324°. Die Bedingungen der Darst. sind dieselben wie zur Darst. von Perchwefelsäure. (Proceedings Chem. Soc. 21. 212. 30/6.)

POSNER.

Franz Kunckell, *Über p-Chloracetylphenoxylessigsäure und p-Chloracetylphenylessigsäureäthylester*. Als Ergänzung früherer Verss. mit Acetanilid (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2641. 2644; C. 1900. II. 962. 963) und Phenacetin (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 124; C. 1901. I. 523) teilt Vf. mit, dafs es mit Hilfe der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. nicht gelingt, den Acetyl- oder Chloracetylrest in Benzoesäure einzuführen, dafs diese Rk. aber bei der Phenoxy- und Phenylessigsäure, sowie bei SS. mit längerer Seitenkette mit Hilfe von aliphatischen und aromatischen Säurechloriden unschwer durchzuführen ist, und dafs in manchen Fällen sich die Ester noch leichter umsetzen als die SS. selbst. — So erhält man die *p-Chloracetylphenoxylessigsäure*,  $CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$ , durch rasches Eintragen von 25 g  $AlCl_3$  in ein Gemisch von 5 g *Phenoxyessigsäure*, 15 g Chloracetylchlorid und 20 g  $CS_2$  nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen u. Zerlegen des Prod. mit Eis +  $HCl$ . Blättchen aus W.; F. 146—147°; ll. in Chlf., A., Ä., schwerer in W. — Ag-Salz. Sich bald dunkel färbende Gallerte. — Cu-Salz,  $(C_{10}H_8O_4Cl)_2Cu$ . Weifsblaue Flocken; mäfsig l. in W. — Aus *Phenylessigester*, Chloracetylchlorid und  $AlCl_3$  in  $CS_2$  bildet sich der *p-Chloracetylphenylessigester*,  $CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , innerhalb 2 Stdn. ohne Zufuhr von Wärme: Nadeln aus Ä. + PAe.; F. 56—58°; sl. in A., Ä., unl. in W., PAe.; wird von h. Ätzlauge unter Verseifung mit intensiv gelber Farbe gel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2609—11. 22/7. [8/7.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.)

STELZNER.

E. Erlenmeyer jun., *Über die Bildung von Liebermanns Isozimtsäure bei der Trennung der Allozimtsäure mit Hilfe von Brucin*. Nach ERLENMEYER u. ARNOLD (LIEBIGs Ann. 337. 329; C. 1905. I. 340) stellt die Allozimtsäure gewissermassen eine racemische Modifikation dar, die durch das nebenstehende Symbol auszudrücken



ist, und enthält LIEBERMANNs Isozimtsäure als eine der beiden Komponenten. — Diese Anschauung wird durch das Verhalten des Zimtaldehyds gegen akt. Isodiphenyl-oxäthylamin und durch die neue Beobachtung gestützt, dafs *Zimtaldehyd* bei unvollständiger Oxydation kleine Mengen *Allozimtsäure* liefert. Der Aldehyd und die S. gehören demnach der gleichen Reihe an, und deshalb sollte die S. auch, ebenso wie der Aldehyd, mit aktiven Basen 2 verschiedene Verbb. geben. Dies ist in der Tat der Fall. Aus absol. A., der molekulare Mengen Allozimtsäure und Brucin enthält, scheidet sich bei bestimmter Konzentration ein gut kristallisierendes Brucinsalz vom F. 151° ab, während die klebrige Mutterlauge einen langsam erstarrenden Sirup hinterläfst. Letzteres Prod. ist noch nicht näher untersucht; es schm. bei 110 bis 120° und hat ebenfalls die Zus.  $C_{10}H_8O_2 \cdot C_{23}H_{20}O_4N_2$ . Beide Isomere unterscheiden sich erheblich in der Löslichkeit. — Als das kristallisierte Salz mehrfach aus A. ungel. und dann mit verd.  $H_2SO_4$  zerlegt wurde, nahm Ä. eine S. auf, welche mit LIEBERMANNs *Isozimtsäure* identisch war. Die bei 58—59° schm. Kristalle (aus PAe.) wurden am Licht rasch porzellanartig und gehören nach SOELLNER, der sie eingehend kristallographisch untersucht hat, dem monoklinen System an. — Aus Zimtsäure konnte nur ein Brucinsalz erhalten werden. — Allozimtsäure läfst sich nicht nur durch alkoh.  $ZnBr_2$ -Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 837; C. 1905. I.

872), sondern auch durch längere Einw. k. verd.  $H_2SO_4$  in die ERLLENMEYERSche Isozimtsäure überführen. — Die Beobachtungen des Vfs. bringen den Beweis, dass unter günstigen Umständen Äthylenderivate nicht nur in geometrisch isomeren, sondern auch in räumlich isomeren Modifikationen existieren können — eine Tatsache, welche für die Theorie der Doppelbindung von Wichtigkeit ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2562—65. 22/7. [10/7.] Straßburg. Chem. Inst. von ERLLENMEYER u. KREUTZ.)

STELZNER.

**Galeazzo Piccinini**, *Einwirkung von Brom auf einige ungesättigte Verbindungen*. I. Mitteilung. Wie das *Methylendioxyphenyl- $\alpha$ -cyanakrylamid* (vgl. Vf., Estr. aus Atti R. Accad. Torino 38; C. 1903. II. 715) reagieren auch analoge, nach der Rk. von GUARESCHI erhaltliche *Amide* und *Ester*, welche die Gruppen  $RCH : C(CN)CONH_2$ , bezw.  $RCH : C(CN)CO_2C_2H_5$  enthalten, mit Brom nur unter B. von Substitutionsprodd., indem die Doppelbindung erhalten bleibt. Die Ursachen für diese Beständigkeit der Doppelbindung lassen sich noch nicht endgültig angeben; anscheinend spielen dabei der negative Charakter der Cyangruppe, eine gewisse Tendenz derselben, negative Gruppen von sich abzuhalten, ferner die leichte Bromierbarkeit des aromatischen Kernes eine Rolle, und die so erhaltene ungesättigte Verb. wird sich dann infolge der Vermehrung ihres negativen Charakters noch stabiler gegen negative Agenzien zeigen. Diese gegen Brom so stabilen Doppelbindungen werden durch sd. verd. Alkalien bereits in die entsprechenden Aldehyde und Malonsäurederivate zersetzt. Auch die Bromsubstitutionsprodd. dieser Aldehyde und Ester spalten ihr Brom leicht mit Alkalien ab, während sonst im Kern halogenierte Verbb. beständig sind und nur bei gleichzeitiger Ggw. von Nitrogruppen sich in dieser Weise zersetzen.

**Experimenteller Teil**. I. Einw. von Brom auf das Methylendioxyphenyl- $\alpha$ -cyanakrylamid. Dieses aus Piperonal, Cyanacetamid u. Eg. oder was. 15%ig.  $NH_3$  in fast theoret. Ausbeute erhältl. *Piperonalcyanacetamid*,  $CH_2O_2C_6H_4CH : C(CN)CONH_2$ , sehr kleine, goldgelbe Blättchen, fast unl. in W., l. in w. Aceton, Essigsäure, ll. in konz. A., schm. bei 212—213°, statt, wie früher (l. c.) angegeben, 209°. Mit einem zweiten Mol. Cyanacetamid u. 23%ig.  $NH_3$  liefert es das  $\gamma$ -Piperonyl- $\beta$ , $\beta'$ -dicyanoglutaronimid und das  $\beta$ -Methylendioxyphenyl- $\alpha$ -cyanopropionamid, F. 186°, vermag also 2H zu addieren. Das auch bereits beschriebene *Bromsubstitutionsprodukt*  $C_{11}H_7BrO_3N_2$ , gelbe Blättchen, F. 245°, l. in w. konz. A., wl. in Chlf., Ä., Aceton, fast unl. in W., liefert bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit überschüssigem 5%ig. NaOH *Brompiperonal*,  $C_8H_5O_3Br$ , F. 131° [OELKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 2593) 129°], woraus sich seine Konstitution zu  $CH_2O_2C_6H_4BrCH : C(CN)CONH_2$  ergibt. Das Brompiperonal erleidet dabei infolge der weiteren Einw. des sd. Alkalis Zers. — Der nach BECHERT (J. f. pr. Chem. [2] 50. 15) aus Cyanessigesther, Piperonal und Natriumäthylat erhaltliche *Methylendioxyphenyl- $\alpha$ -cyanakrylsäureester*,  $CH_2O_2C_6H_4 \cdot CH : C(CN)CO_2C_2H_5$ , schmilzt bei 110°, statt, wie BECHERT angegeben, 106°. Bei seiner Darst. entsteht intermediär wohl ein *Additionsprodukt* mit Natriumäthylat, gegen 210° sich zers. Das auch von BECHERT bereits beschriebene *Bromderivat*, F. 131°, besitzt, entgegen diesem, die Konstitution  $CH_2O_2C_6H_4BrCH : C(CN)CO_2C_2H_5$ , denn es liefert bei kurzem Kochen mit 10%ig. NaOH *Brompiperonal*, F. 131°. — II. Einw. von Brom auf das *m*-Methoxy-*p*-oxyphenyl- $\alpha$ -cyanakrylamid,  $(CH_3O)(OH)C_6H_3CH : C(CN)CONH_2$ . Dieses aus Vanillin und Cyanessigesther oder Cyanacetamid bei Ggw. von was. 15%ig.  $NH_3$  erhaltene *Amid* gibt bei mehrtägiger Einw. von Brom in Chlf. oder Eg.-Lsg. das *Monobromsubstitutionsprodukt*  $(CH_3O) \cdot (OH)C_6H_3BrCH : C(CN)CONH_2$ , aus 90%ig. A. kleine, gelbe, glänzende Blättchen, F. 234—235° unter Zers., l. in w. Essigsäure und konz. A., swl. in W. Zers. sich mit sd. verd. Alkalien u. liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in konz. Essig-

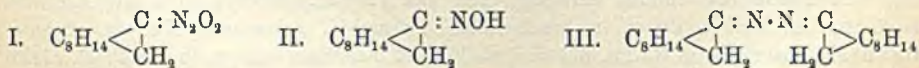
säure bei 95—100° *Bromvanillin*. — III. Einw. von Brom auf das Dioxyphe-  
nyl- $\alpha$ -cyanakrylamid,  $(OH)_2C_6H_3CH:C(CN)CONH_2$ . Bei 6-tägiger Einw.  
von 7 ccm einer Chlf.-Lsg., enthaltend 5,86 g Br in 100 ccm, auf 0,5 g des Amids  
entsteht ein *Bromprodukt* der Formel  $(OH)_2C_6H_3BrCH:C(CN)CONH_2$ , aus verd. A.  
gelbe Kristalle, die an der Luft sich bräunen, bei 230—235° sich zers., gegen 260°  
schm. und mit Alkalien sich spalten. — IV. Einw. von Brom auf den 3,4-Di-  
methoxyphenyl- $\alpha$ -cyanakrylsäureester,  $(CH_3O)_2C_6H_3CH:C(CN)CO_2C_2H_5$ .  
Bei 10-tägiger Einw. von Brom in Chlf.-Lsg. auf diesen Ester entsteht das *Mono-*  
*bromprodukt*  $(CH_3O)_2C_6H_3BrCH:C(CN)CO_2C_2H_5$ , aus 90%ig. A. hellgelbe, glänzende  
Blättchen, F. 154°, l. in w. A., Bzl., Aceton, fast unl. in Ä. und W., l. in sd.  
Alkalilsgg. Liefert beim Kochen mit 10%ig. NaOH, zum Teil unter Zers., *Brom-*  
*veratrumaldehyd*,  $(CH_3O)_2C_6H_3BrCHO$ , aus sd. W. farblose, lange, dünne Nadeln,  
F. 151°, der zur Identifizierung noch aus dem Veratrumaldehyd direkt durch Brom  
in Chlf.-Lsg. dargestellt wurde. Molekulargewicht in Bzl. kryoskopisch gef. 242,8,  
ber. 245. Bei 16° lösen 1000 Tle. W. 0,045 g des Bromveratrumaldehyds, der mit  
Phenylhydrazin ein gelbes *Hydrazon* bildet und ammoniakal. AgNO<sub>3</sub> reduziert. —  
V. Einw. von Brom auf Cinnamenyl- $\alpha$ -cyanakrylsäureester,  $C_6H_5CH:CHCH:C(CN)CO_2C_2H_5$ .  
Dieser Ester entsteht leicht aus Zimtaldehyd (1 Mol.) und Cyanessigester (1 Mol.)  
mittels wss. 10%ig. NH<sub>3</sub>. Das nach BECHERT (l. c.) ge-  
wonnene *Bromprodukt*  $C_6H_5CHBrCHBrCH:C(CN)CO_2C_2H_5$ , aus A. zu Rosetten  
vereinigte, glänzende Kristalle, F. 100° (BECHERT: 95°), Molekulargewicht gef.  
kryoskopisch in Bzl. 377,4—384, ber. 386, zers. sich schon beim Kochen mit W.,  
sowie mit Alkalien. Mit Chromsäure in essigsaurer Lsg. liefert es, ein Beweis für  
seine Konstitution, die *1,2-Dibrom-2-phenylpropionsäure*,  $C_6H_5CHBrCHBrCOOH$ ,  
glänzende Blättchen, F. 199°. (Auszug aus Atti R. Accad. delle Scienze di Torino  
40. 5/3.\* 1905. [Dez. 1904.] Turin. Chem.-pharmazeut. und toxikolog. Univ.-Inst.  
26 Seiten; Sep. vom Vf.)

ROTH-Breslau.

Arthur William Crossley und Nora Renouf, *Synthese des 1,1-Dimethyl- $\Delta^3$ -*  
*tetrahydrobenzols*. Wenn man 3-Brom-1,1-dimethylhexahydrobenzol mit alkoh. KOH  
erhitzt, verliert es HBr u. liefert *1,1-Dimethyl- $\Delta^3$ -tetrahydrobenzol*. Farblose, licht-  
brechende Fl. vom K<sub>p</sub> 117—117,5° und terpeninartigem Geruch. Addiert Brom  
zu *3,4-Dibrom-1,1-dimethylhexahydrobenzol* u. liefert bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub>  
 *$\beta,\beta$ -Dimethyladipinsäure*. Mit konz. HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert der KW-stoff eine  
Nitroverb. (Proceedings Chem. Soc. 21. 209. 30/6.)

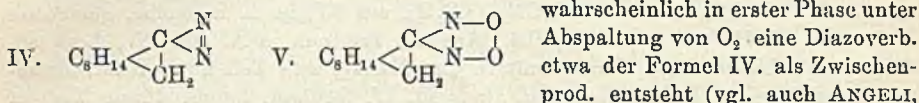
POSNER.

A. Angeli und V. Castellana, *Über einige Derivate des Kampfers*. Die von  
R. SCHOLL (LIEBIGS Ann. 338. 1; C. 1905. I. 432) bevorzugte Nitriminformel  
 $>CHC:NNO_2$  gegenüber einer Enylnitraminformel  $>C:CNHNO_2$  veranlaßt Vf.,  
auf frühere Unterss. über Pernitrosoderivate von ANGELI, zum Teil in Gemein-  
schaft mit RIMINI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1077; Atti R. Accad. dei Lincei  
Roma [5] 6. II. 26; C. 95. I. 1170; 97. II. 490), hinzuweisen. Bei der Reduktion  
des Pernitrosokampfers (Formel I.) erhielten Vf. *Bornylamin*, *Kampferoxim*, *Stick-*

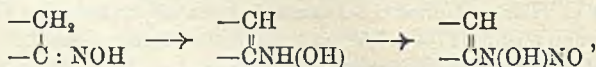


*stoff*, *Kampfen* und *Kampfanazin*; meist entstand auch *Kampfer*, in einigen Fällen  
noch *salpetrige Säure* und eine unbeständige, in der Wärme FEHLINGSche Lsg.  
reduzierende *Verbindung*, ferner bei Anwendung von HCl Chlorierungsprodd. Die  
B. von Kampferoxim (Formel II.) in saurer Lsg. aus der Pernitrosoverb. beweist,  
dafs in den Pernitrosoderivaten die Gruppierung  $>C-N-O$  vorhanden ist, wie ja

auch bereits nach den Unterss. von HARRIES (LIEBIGs Ann. 319. 232; C. 1902. I. 188) zu erwarten war. Die B. von Oximen aus Pernitrosoderivaten ist zuerst von SCHOLL beobachtet worden, doch ist die von ihm versuchte Deutung nach den Vf. als unhaltbar zu bezeichnen. Die Konstitution des Reduktionsprod. *Kampfanazin* (Formel III.), F. 185° (*Pikrat*, F. 210°), ergibt sich aus seiner B. — Einw. von 1 Mol. Hydrazin auf 2 Mol. Pernitrosokampfer — und seiner Hydrolyse mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — B. von Hydrazinsulfat u. Kampfer. Das ganze Verhalten des Pernitrosokampfers bei der Reduktion erinnert an das aliphatischer Diazoverbb., so dafs wahrscheinlich in erster Phase unter



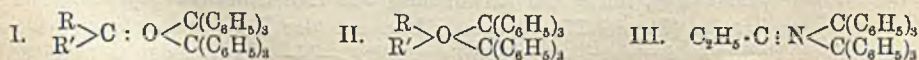
Vf. weisen noch darauf hin, dafs ANGELI (l. c.) die Unempfindlichkeit gegen Diazomethan nicht allgemein als diagnostisches Mittel empfohlen, wie SCHOLL es erscheinen läfst, und dafs sie entgegen SCHOLL die Beobachtung von ANGELI bestätigt fanden, dafs der Pernitrosokampfer keine LIEBERMANNsche Rk. gibt. Man mufs dabei natürlich ein Erhitzen vermeiden und darf z. B. nicht, wie SCHOLL es getan, auf die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das Phenol, W. und dann den Pernitrosokampfer fügen. Meist wird man überhaupt zur LIEBERMANNschen Rk., die auf der B. von Stickoxyden zu beruhen scheint, zweckmäfsig statt Phenol + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine schwefelsaure Lsg. von *Diphenylamin* (Blaufärbung) verwenden. Überhaupt liegen die Verhältnisse auch bei den Nitriminen nicht so einfach, wie SCHOLL es glaubt, da bei den sauerstoffhaltigen Verb. des N überaus leicht intramolekulare Umwandlungen eintreten können. Am einfachsten ist es, anzunehmen, dafs das Kampferoxim mit HNO<sub>2</sub> die entsprechende Nitroverb. liefert nach dem Schema:



aus der dann die Pernitrosoverb. entsteht. Aber die Formel dieser bedarf noch der Bestätigung. Nähere Mitteilungen sollen folgen. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] 14. I. 669—77. 18/6. Palermo. Pharmazent. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

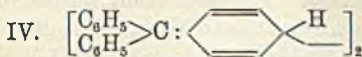
F. Rochussen, *Ätherische Öle und Riechstoffe*. Bericht über Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Öle u. Riechstoffe im Jahre 1904. (*Z. f. angew. Ch.* 18. 1129—34. 21/7. u. 1174—78. 28/7. [5/5.]) Woy.

M. Gomberg u. L. H. Cone, *Über Triphenylmethyl*. (XII. Mitteilung; Forts. v. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1333; C. 1905. I. 1392.) — In ähnlicher Weise wie mit Estern und KW-stoffen vereinigt sich das Triphenylmethyl auch mit *Ketonen* zu kristallin. Verb., denen wahrscheinlich Formel I. zukommt. Nur das *Aceton* trat überhaupt nicht in Rk., u. bei einigen hochsd. Ketonen entsprach das Prod. nicht ganz der erwarteten Zus., weil hier zum Entfernen des noch anhaftenden Solvens P.Ae. benutzt werden mußte, der kleine Mengen des Ketons mit fortspülte. — Auch zahlreiche *Äther* geben mit 2 Mol. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C gut definierte Doppelverb. (II.); eine



noch unaufgeklärte Ausnahme macht der *Dipropyläther*, der nur schwer zur Addition zu bringen ist. — Die *Aldehyde* scheinen sich gegen Triphenylmethyl indifferent zu verhalten, wenigstens kristallisierte der KW-stoff aus *Isobutyraldehyd* unverändert wieder aus. — Die *Nitrile* verhalten sich gegen Triphenylmethyl nicht einheitlich: Mit *Acetonitril* war überhaupt kein Additionsprod. zu erzielen; doch ist dies wahrscheinlich lediglich auf die geringe Löslichkeit des KW-stoffs in diesem Nitril zurückzuführen, die es unmöglich macht, unterhalb der Dissociationstemperatur der Doppelverb. eine zur Kristallisation genügend konz. Lsg. darzustellen. — Mit *Propio-* und *Benzonitril* konnten dagegen ohne Schwierigkeit ausgezeichnet kristallisierende Additionsprodd. gewonnen werden. Das Propionitrilderivat besaß die den Keton- etc. Verb. entsprechende Zus.  $[(C_6H_5)_3C]_2 \cdot C_3H_5N$  (Formel III.), während das Benzonitrilderivat auf 1 Mol. Nitril 4 Mol.  $C(C_6H_5)_3$  enthält. Vielleicht sind in letzterem Falle 2  $(C_6H_5)_3C$ -Gruppen an den Benzolring in ähnlicher Weise angelagert, wie dies für die Additionsprodd. aus Triphenylmethyl und aromatischen KW-stoffen wahrscheinlich ist, während die beiden anderen  $(C_6H_5)_3C$ -Gruppen mit dem N-Atom des Nitrils in Rk. getreten sind. — Triphenylmethyl vermag ferner, größere Mengen *Chloroform* u. *Schwefelkohlenstoff* zu binden; doch gelang es noch nicht, Prodd. zu fassen, welchen eine bestimmte Formel zugesprochen werden könnte.

Für die Beurteilung der *Konstitution des Triphenylmethyls* ist in erster Linie das chemische Verhalten des KW-stoffs zu berücksichtigen. Hier fällt zunächst der ungewöhnlich stark ausgeprägte ungesättigte Charakter des KW-stoffs im Verhalten gegen O und die Halogene auf, ferner dessen fast beispiellose Fähigkeit, sich mit den verschiedensten Klassen organischer Stoffe zu Additionsprodd. zu vereinigen. Zu beachten ist ferner, daß die mit Triphenylmethyl zu gut definierten Verb. zusammentretenden Substanzen sämtlich eine, bezw. mehrere ungesättigte Bindungen oder aber Elemente (O, S, N) enthalten, deren Valenz unter Umständen eine höhere werden kann als gewöhnlich. Ganz allgemein gilt hierbei der Satz, daß jede additionsfähige Valenz einen  $(C_6H_5)_3C$ -Komplex aufnimmt, und zwar ohne Rücksicht auf die größere oder geringere Stabilität des resultierenden Prod. — Die geschilderten Eigenschaften lassen sich am besten durch das Vorhandensein eines ungesättigten C-Atoms im Triphenylmethyl deuten. Gegen die sich so ergebende Formel  $(C_6H_5)_3C^{III}$  sind jedoch 2 Einwände erhoben worden: 1. Bedenken gegen eine Trivalenz des Kohlenstoffs und 2. Hinweise darauf, daß das Triphenylmethyl wenigstens in Lsg. dimolekular ist. — Ausführlicher diskutiert Vf. nur letzteren Einwand, bezw. die dementsprechend vorgeschlagenen Formeln  $C_{39}H_{30}$ . HEINTSCHELS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 320. 579; C. 1903. I. 638) chinoide Formel (IV.) erscheint ihm deshalb unannehmbar, weil sie eine exzeptionell leichte Trennung der einfachen Bindung zwischen 2 Phenylgruppen voraussetzt. — Gegen die Auffassung von TSCHITSCHIBABIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4709; C. 1905. I. 366), daß Triphenylmethyl in Wirklichkeit Hexaphenyläthan,  $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$ , sei, ist dasselbe anzuführen, ferner fehlt es hier an einer stichhaltigen Erklärung dafür, weshalb HCl einen KW-stoff dieser Art so leicht in das von TSCHITSCHIBABIN als Benzhydryltetraphenylmethan,  $(C_6H_5)_2CH \cdot C(C_6H_5)_3$ , erkannte „Hexaphenyläthan“ von ULLMANN u. BORSUM (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2877; C. 1902. II. 1115) umlagern sollte. — Bezüglich der Chinolformel (V.) von JACOBSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 196; C. 1905. I. 529) äußert Vf. sich dahin, daß sie das



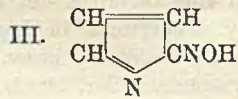
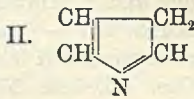
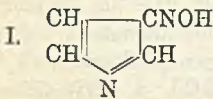
chemische Verhalten des Triphenylmethyls, unter anderem auch seine Fähigkeit, ausnahmslos intensiv gelbe Lsgg. zu bilden, nicht erklärt, wohl aber ein treffendes

Bild des KW-stoffs in Bezug auf seinen dimolekularen Zustand gibt. Er erinnert zur Begründung seiner Bedenken unter anderem daran, daß kein Chinol sich gegen O, J, Äther, Ester u. Ketone wie Triphenylmethyl verhält, und daß nach ZINCKE (LIEBIGS Ann. 320. 189; 330. 68) selbst solche Chinole, welche 7 Halogenatome oder aber die chromophore  $\text{NO}_2$ -Gruppe enthalten, in Lsg. farblos sind. — Ferner macht er darauf aufmerksam, daß er für die Mol.-Gew.-Best. des Triphenylmethyls seinerzeit Lösungsmittel anwandte, die kein merkliches Ionisierungsvermögen besitzen, und daß demzufolge der scheinbar dimolekulare Zustand des in Bzl. etc. gelösten Triphenylmethyls nicht anderes als eine Associationserscheinung sein kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2447—58. 22/7. [Mai.] Ann Arbor.) STELZNER.

Arthur George Perkin, *Purpurogallin*. Methyliert man *Purpurogallin* mit Dimethylsulfat, so entsteht ausßer dem schon bekannten Trimethyläther (J. Chem. Soc. London 83. 194; C. 1903. I. 401. 639) eine *Tetramethylverb.*  $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}(\text{OCH}_3)_4$ . Hellgelbe Prismen, F. 93—94°. *Isopurpurogallon*, für das die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_6$  angenommen wurde, ist wahrscheinlich  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_6$ . Es gibt beim Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Eg. ein *Anhydrid*  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4$ . Gelbe Prismen, F. über 310°, dessen Acetylverb. mit der aus Isopurpurogallon und Essigsäureanhydrid entstehenden (l. c.) identisch ist. — *Isopurpurogallontetramethyläther*,  $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}(\text{OCH}_3)_4$ . Farblose Nadeln, F. 211 bis 213°. Mit Dimethylsulfat dargestellt. Die aus Purpurogallintrimethyläther mit alkoh. KOH bei 180° entstehende *Säure*  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (l. c.) ist wahrscheinlich ein Derivat des Isopurpurogallons. Eine ähnliche Verb. entsteht aus Purpurogallintetramethyläther. (Proceedings Chem. Soc. 21. 211—12. 30/6.) POSNER.

Francesco Angelico, *Umwandlungen der Nitrosopyrrole*. In Fortführung früherer Unterss. (vgl. Vf., ANGELI u. CALVELLO, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 11. II. 16; C. 1902. II. 704) hat Vf. die Einw. von Hydroxylamin auf Nitrosopyrrol und Derivate näher studiert, um die Konstitution desselben und den Einfluß der Substituenten auf die Beständigkeit des Pyrrolkernes zu erforschen.

Experimenteller Teil. Das nach ANGELI und SPICA (Gaz. chim. ital. 29. I. 500; II. 49; C. 99. II. 528. 717) bereitete *Nitrosopyrrol* (Formel I.) könnte sich auch von einer tautomeren Formel des Pyrrols (II.) ableiten und die Konstitution III. besitzen. Doch spricht für die Formel I., daß die wss. alkal. Lsg. des

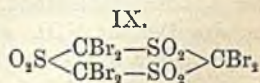
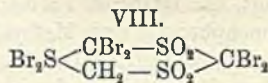
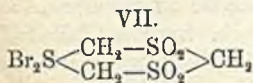
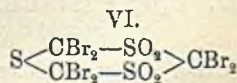
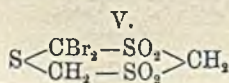
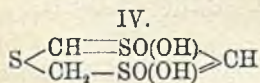
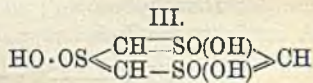
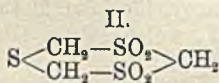
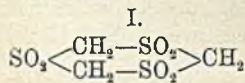


Nitrosopyrrols bei mehrstünd. Einw. von überschüssigem Hydroxylamin durch Dest. im Vakuum bis zur Trockene u. wiederholtes Ausziehen des mit Natriumbicarbonat gemengten Rückstandes mit Aceton eine *Verb.*  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3$ , aus W. unter Tierkohlezusatz glänzende, weiße Nadelchen, F. 248—250°, liefert, die 1 Mol. W. weniger als ein *Trioxim* der Formel  $\text{HC}(\text{NOH})\text{CH}_2\text{C}(\text{NOH})\text{CH}(\text{NOH})$  enthält. Beim Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird Hydroxylamin abgespalten. Analog gibt die wss. alkal. Lsg. des  $\beta$ -*Nitrosomethylphenylpyrrols* mit viel überschüssigem Hydroxylamin nach mehreren Tagen auf Zusatz von Essigsäure ein *Trioxim*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ , das der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_2\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_2\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$  entspricht. Aus A. feine, weiße Nadelchen, F. 205° unter Zers. Dasselbe liefert, analog dem aus dem Nitrosodimethylpyrrol von ANGELICO und CALVELLO (Gaz. chim. ital. 34. I. 38; C. 1904. I. 1150) erhaltenen *Trioxim*, ein *Tribenzoylderivat*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_3$ , aus A. feine Kristalle, F. 156°, und bei kurzem Erhitzen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein *Prod.*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3$ , aus Bzl. etwas gelbliche Blättchen, F. 170°, l. in Alkalien, das 1 Mol.

Hydroxylamin weniger als das Trioxim enthält und mit Benzoylchlorid ein *Monobenzoylprod.*,  $C_{18}H_{14}O_3N_2$ , aus A. feine, weiße Kristalle, F. 158—159°, gibt. Bei weiterer Einw. von verd.  $H_2SO_4$  entsteht eine ketonartige *Verb.*,  $C_{11}H_5O_2N$ , aus A. weiße Blättchen, F. 105°. Mit p-Nitrophenylhydrazinacetat liefert die essigsaurer Lsg. dieser *Verb.* das entsprechende *Hydrazon*,  $C_{17}H_{14}O_3N_4$ , feine, intensiv gelbe Nadelchen, F. gegen 200° unter Zers., während das Trioxim bei längerem Erhitzen mit W. eine um 1 Mol.  $H_2O$  ärmerer *Verb.*,  $C_{11}H_{11}O_2N_3$ , aus PAe. kleine, prismatische Kristalle, F. 88°, bildet. Diese gibt beim Erhitzen mit verd.  $H_2SO_4$  ein *Keton*  $C_{11}H_{10}O_2N_2$ , aus PAe. weiße, lange Nadeln, F. 95°, und mit p-Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lsg. ein *Hydrazon*,  $C_{17}H_{15}O_3N_5$ , aus A. dünne, stark gelb gefärbte Nadelchen, F. gegen 202° unter Zers. — Bei Einw. von Hydroxylamin auf  $\beta$ -Nitrosodiphenylpyrrol entstehen neben dem um 1 Mol.  $H_2O$  ärmeren *Derivat* des entsprechenden Trioxims,  $C_{18}H_{15}O_2N_3$ , aus Bzl. gelbliche, rhombische Kristalle, F. 141—142°, zwei alkalilösliche *Körper*, von denen der in A. leichter lösliche in roten, der andere weniger l. in gelben Kristallen erhalten wird; die letzteren färben sich durch Reiben oder durch längeres Kochen mit A. rot. Die *Verb.*  $C_{18}H_{13}O_2N_3$  gibt ein *Monobenzoylprod.*,  $C_{23}H_{17}O_3N_3$ , aus PAe. feine, weiße Kristalle, F. 123°, u. mit w. verd.  $H_2SO_4$  ein *Ketonderivat*. — Auf das  $\beta$ -Nitrosotriphenylpyrrol wirkt Hydroxylamin in der Kälte gar nicht, in der Wärme in wss. alkoh. Lsg. bei Ggw. von Alkali nur reduzierend unter B. von *Aminotriphenylpyrrol* neben einer nicht näher untersuchten gelben *Substanz* ein. Das aus der Nitrosoverb. auch durch Zinkpulver und Essigsäure erhältliche Aminoderivat  $C_{22}H_{18}N_2$ , aus Bzl. dünne, weiße Nadelchen, F. 184—185°, liefert in Pyridinlsg. mit der theoretischen Menge Benzoylchlorid ein *Monobenzoylprod.*,  $C_{29}H_{22}ON_2$ , aus Bzl. feine Kristalle, F. 123° unter Zers., und mit Kaliumcyanat den entsprechenden *Harnstoff*,  $C_{23}H_{19}ON_3$ , aus A. Kristalle, F. 233° unter Zers. — Die bisherigen Unterss., die fortgesetzt werden sollen, haben ergeben, daß die Einführung von Phenylgruppen die Hydrolyse des Pyrrolringes verzögert, bezw. verhindert, daß aber andererseits die Ggw. der Isonitrosogruppe die Öffnung des Pyrrolringes begünstigt. (Atti R. Accad dei Lincei Roma [5] 14. I. 699—703. 18/6. Palermo. Chem.-pharmaz. Univ.-Lab.)

ROTH-Breslau.

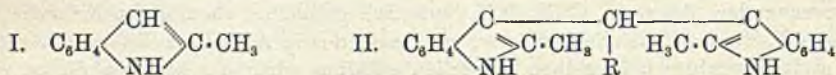
Walter Peters, *Zur Kenntnis des Trimethyltrisulfons und -disulfonsulfids*. Zur Entscheidung der Frage, ob das *Trimethylensulfon* (I.) und das *Trimethyldisulfonsulfid* (II.) von CAMPS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 234) Pseudosäuren sind, d. h. Na-Salze der Formeln III. und IV. bilden, konnte das HANTZSCHSche Verf. (Vergleich der tatsächlich gefundenen Hydrolyse des Na-Salzes mit der aus der Dissociationskonstante der H-Verb. berechneten) nicht herangezogen werden, weil beide Sulfone in k. W. unl. sind. Der Vf. stellte jedoch fest, daß die Acidität der Sulfone sehr gering sein muß, da das Na-Salz des Trisulfons in W. fast völlig hydrolysiert ist. — Für *Trimethyldisulfonsulfid* u. -*hexabromid* hat CAMPS



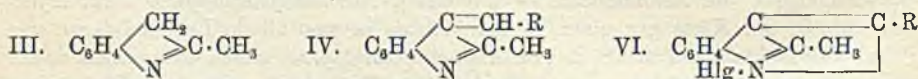
die Formeln V. u. VI. aufgestellt; diese müssen jedoch durch VII. u. VIII. ersetzt

werden, da im Dibromid beide und im Hexabromid 2 Bromatome nur locker, d. h. an Schwefel, gebunden sind. Diese geringe Haftfestigkeit zeigt sich im Verhalten gegen Alkalien,  $\text{AgNO}_3$  u.  $\text{KJ}$ , durch welche  $\text{Br}_2$  abgelöst,  $\text{AgBr}$  gefällt u. 2 Atome Jod in Freiheit gesetzt werden. — Das *Trimethyltrisulfonhexabromid* ist gegen die genannten Reagenzien unempfindlich und muß dementsprechend Formel IX. besitzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2565—67. 22/7. [12/7.] Leipzig. I. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

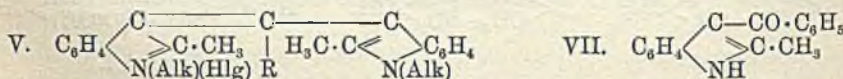
Martin Freund und Gustav Lebach, *Über Indolfarbstoffe*. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 308; 37. 322; C. 1903. I. 588; 1904. I. 668.) Aus *Methylketol* (I.) und *Aldehyden* erhält man in alkoh.  $\text{HCl}$  bei Anwendung von 2 : 1 Mol. Derivate vom Typus II. (*Diketole*); bringt man aber die Komponenten im äquimolekularen



Verhältnis zur Einw., so reagiert das Methylketol tautomer als Indolenin (III.), und das Prod. ist ein *Monoketol* (IV.). — Verbb letzterer Art, die im Gegensatz zu II.



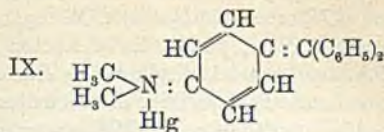
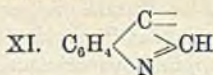
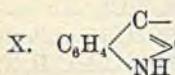
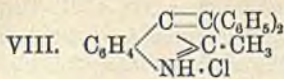
basische Eigenschaften besitzen, können aus *N*-Alkyldindolen, bei welchen die primäre Umlagerung in Indolenine ausgeschlossen ist, natürlich nicht entstehen. — Wie E. FISCHER (LIEBIGS Ann. 239. 238; 242. 372; Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 2988; 20. 815) zuerst am Beispiel des Benzylidendiketols zeigte, erhält man bei der Oxydation derartiger Leukoverbb. in saurer Lsg. rote Farbstoffe, für welche er, unter Bezugnahme auf die Analogie mit gewissen Triphenylmethanderivaten, die Bezeichnung *Rosindole* vorschlug. Da solche Farbstoffe auch aus *N*-alkylierten Indolen unter Aboxydation von 2 H-Atomen erhältlich sind, so müssen sie Formel V. besitzen. — Auch die Salze der Monoketole ergeben bei der Oxydation Farbstoffe, die jedoch durchgängig eine blaue Nuance besitzen und der Formel VI. entsprechen. — Zur Darst. beider Reihen von Farbstoffen digeriert man eine  $\text{HCl}$ -haltige Lsg. der Ketole in A. oder Aceton mit *Chloranil*, bis sich die Nuance nicht mehr vertieft, dampft dann zur Trockne u. entfernt mittels Ä. den Rest des Chloranils, sowie dessen Umwandlungsprodd. Die Farbstoffe sind in W. und verd. SS. swl. oder unl.; die Derivate des Typus VI. ließen sich nicht kristallisiert erhalten. — Bei der Reduktion lagern sich 2 At. H an den Endpunkten der konjugierten Doppelbindungen an, wobei unter B. einer neuen Doppelbindung der Indoleninkomplex wieder in den Indolrest übergeht. — Ebenso wie die Aldehyde lassen sich auch die *Ketone* mit Indolen zu Farbstoffen kondensieren. — Bei der FISCHERSchen Synthese des *Dimethylrosindols* aus Benzoylchlorid u. Methylketol entsteht wahrscheinlich zunächst das Zwischenprod. VII., welches dann mit einem zweiten Mol. Methyl-



ketol den Farbstoff liefert. — Schon die Ggw. eines Indoleninkomplexes im Molekül der Kondensationsprodd. genügt, um letzteren Farbstoffcharakter zu verleihen. So ist das Derivat VIII. aus Benzophenon und Methylketol ein brauner Farbstoff, während die damit vergleichbaren Salze (IX.) des Dimethylaminodiphenylcarbinols nicht färben. — Behufs leichterer Bezeichnung der zum Teil auch in Patenten der Farbenfabriken vorm. BAYER & Co. beschriebenen Indolfarbstoffe (vergl. FRIED-



LÄNDER, VI, 235ff.) schlagen Vff. vor, den einwertigen Indolrest (X.) *Indyl* und den zweiwertigen Indoleninrest (XI.) *Indolenylden* oder kürzer *Indolyden* zu benennen.



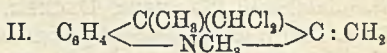
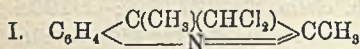
*p*-Dimethylaminodi- $\alpha$ -methylindylmethan,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$ , entsteht, wenn man 1,5 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd u. 2,6 g Methylketol in 30 ccm einer Mischung von 2 Vol. Aceton u. 1 Vol. A. l., 4–5 Tropfen 20%ig. HCl hinzufügt und nach kurzer Zeit mit sehr verd. Alkali ausfällt. Nadeln aus A. + Aceton; F. 240–242°; l. in Bzl., Chlf.; wl. in A., Ä.; ll. in Aceton, Eg.; unl. in Lg., W. — Behufs Oxydation zum Farbstoff werden 2 g dieser Verb. in 25 ccm Aceton mit 1 g Chloranil, gel. in 15 ccm Aceton, und etwas alkoh. HCl einige Zeit gekocht. Der mit Ä. extrahierte Rückstand der tief dunkelroten Lsg. bildet ein braunviolettes, in W. fast unl. Pulver, das in A., Aceton und HCl ll. ist und intensiv rot färbt; die mit  $\text{NH}_3$  aus dem Salz abgeschiedene Base ist in A. mit brauner Farbe l. — *p*-Dimethylaminophenyl- $\alpha$ -methylindolydenmethan,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ , erhält man durch Sättigen einer Lsg. von 1,5 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und 1,3 g Methylketol in 12 ccm Alkohol mit HCl-Gas und Verreiben des Rückstandes der eingedunsteten Lsg. mit Ammoniak als kristallin. M. Bräunlich violettes Pulver aus Aceton + W.; erweicht gegen 295°, schm. bei 305°; ll. in Aceton, Chlf., Bzl.; wl. in A.; unl. in Ä., Lg. — Das Chlorhydrat des bei der Oxydation mit Chloranil entstehenden Farbstoffs ist ein dunkelbraunes, metallisch glänzendes Pulver; wl. in h. W.; ll. in A.; es färbt violettstichig blau, wird von Zinkstaub + Eg. reduziert u. liefert mit Alkali die freie Base als ein in W. unl., in A. mit brauner Farbe l. Pulver. — *Jodmethylat des p*-Dimethylaminophenyl-di- $\alpha$ -methylindylmethans,  $\text{J}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$ , Nadelchen aus A. + W.; F. 181–182°; ll. in A., Ä., Chlf., Eg.; wl. in Bzl.; unl. in Lg., W.; der bei der Oxydation entstehende Farbstoff zieht rosaviolett auf. — *o*-Chlor-*p*-dimethylaminophenyl-di- $\alpha$ -methylindylmethan,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$ , aus *o*-Chlor-*p*-dimethylaminobenzaldehyd u. 2 Mol. Methylketol; Nadeln aus Aceton + W.; F. 236°; ll. in Aceton, etwas schwerer in Chlf., Bzl., Eg.; swl. in A.; das Oxydationsprod. ist ein violettstichig roter Farbstoff. — *o*-Chlor-*p*-dimethylaminophenyl- $\alpha$ -methylindolydenmethan,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}\cdot\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ , aus äquimolekularen Mengen der gleichen Komponenten; schwach gelbbraun; sintert gegen 270° und ist bei etwa 282° geschm.; ll. in Aceton, Chlf.; wl. in A.; swl. in Ä.; der mittels Chloranil erhaltliche Farbstoff färbt die Faser blauviolett. — *o*-Chlor-*p*-dimethylaminophenyl-di-*N*-äthyl- $\alpha$ -methylindylmethan,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}\cdot\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_3\text{N})(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ , aus dem gleichen Aldehyd und *N*-Äthyl- $\alpha$ -methylindol; Nadeln aus Aceton + W.; F. 219°; ll. in Chlf., Bzl.; zll. in Eg., schwerer in Aceton; swl. in A., Ä.; unl. in Lg., W.; beim Oxydieren entsteht ein violettblau aufziehender Farbstoff. — Das aus äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Methylketol zu erwartende Phenyl- $\alpha$ -methylindolydenmethan,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ , war in reiner Form nicht zu gewinnen und wurde deshalb direkt zum Farbstoff oxydiert. Dieser stellt ein schwarzblaues, Seide graublau färbendes Pulver dar, das in W. und HCl unl., in A. mit blauer Farbe l. ist. — *o*-Chlorphenyl-di- $\alpha$ -methylindylmethan,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$ , aus *o*-Chlorbenzaldehyd und Methylketol. Nadeln aus A.; sintert bei 230°, schm. bei 240°; l. in A., Chlf., Ä., Eg.; zwl. in Bzl., Lg.; unl. in W.; der zugehörige Farbstoff zieht himbeerrot auf. — *o*-Chlorphenyl- $\alpha$ -methylindolydenmethan,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ . Chlorhydrat,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{NCl}\cdot\text{HCl}$ . Hellbräunliche, goldglänzende

Schuppen; sintert gegen 185°; schm. bei 194—195° unter Zers.; l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg.; unl. in W.; der durch Oxydation entstehende Farbstoff färbt aus intensiv blauer Lsg. graublau. — *o-Nitrophenyl-di- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$ , aus *o-Nitrobenzaldehyd* und Methylketol; hellgelbe Nadelchen aus viel A.; F. 244°; wl. in A., Ä., Chlf.; ll. in Aceton, Eg.; entsteht auch aus dem Chlorhydrat des Monoketols und Methylketol in Aceton-A. bei Zusatz einiger Tropfen HCl; der entsprechende Farbstoff ist etwas heller rot als das Phenylderivat u. färbt mit violettstichig roter Nuance. — *o-Nitrophenyl- $\alpha$ -methylindolydenmethan*,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ . Hellgelbbraun; schm. gegen 210° nach voraufgehendem Sintern; im Gegensatz zu seinem Chlorhydrat in h. Ä. und Lg. l.; der bei der Oxydation resultierende Farbstoff zeigt einen bräunlichen Ton. — Chlorhydrat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ . Hellbräunliche, goldschimmernde Kristalle; F. 150° unter Zers. — *o-Nitrophenyl-di-N-äthyl- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}[\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$ , aus *o-Nitrobenzaldehyd* u. *N-Äthylmethylketol* in alkoh. HCl. Hellgelbe Nadelchen aus Aceton + W.; F. 222—224°; wl. in Aceton, A., Ä.; zl. in Bzl., Eg.; ll. in Chlf.; der zugehörige Farbstoff färbt lebhaft rötlichviolett. — *p-Nitrophenyl-di- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$ , aus *p-Nitrobenzaldehyd* und Methylketol. Gelbe Kristalle; F. 238°; ll. in Aceton, wl. in A.; läßt sich zu einem rotvioletten Farbstoff oxydieren. — *m-Oxyphenyl-di- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$ . Das aus *m-Oxybenzaldehyd* u. Methylketol in 50%ig. A. bei Ggw. von etwas HCl entstehende, mit W. fällbare Prod. ist zers.; beim Erwärmen mit Schwefelammonium schm. es zusammen, wird dann aber kristallinisch; F. 222°; leicht l. in A., Ä., Aceton, schwerer in Chlf., Bzl.; unl. in W., l. in verd. Alkali. — *m-Oxyphenyl- $\alpha$ -methylindolydenmethan*,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ . Chlorhydrat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ON} \cdot \text{HCl}$ . Gelbbraune, goldschimmernde Schuppen; schwärzt sich von 160° ab und zers. sich bei 210—220°; ll. in A., schwerer in Aceton, Ä., Chlf., Bzl.; unl. in W.; der zugehörige Farbstoff färbt braunviolett. — *o-Oxyphenyl-di- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$ , aus *Salicylaldehyd* und Methylketol; Nadeln; F. 226°; ll. in Aceton, Chlf., Bzl.; zwl. in A.; der bei der Oxydation entstehende Farbstoff zieht gelblichrot auf. — *o-Oxyphenyl- $\alpha$ -methylindolydenmethan*,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ . Gelbliches Pulver; F. 185°; ll. in A.; zl. in Chlf.; wl. in Ä.; liefert einen violettstichig roten Farbstoff; vereinigt sich in alkoh. Lsg. mit Methylketol nach Zusatz eines Tropfens HCl zum Diketol. — Chlorhydrat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ON} \cdot \text{HCl}$ . Rötliche, goldschimmernde Blättchen aus A. + alkoh. HCl; bräunt sich bei 190°, schm. bei 202°; unl. in W.; wird auch erhalten durch Auflösen des Diketols in alkoh. HCl. — *o-Oxyphenyl-di-N-äthyl- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}[\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$ , aus *Salicylaldehyd* und *N-Äthyl- $\alpha$ -methylindol*. Nadeln aus Aceton-A. + W.; F. 229°; der zugehörige Farbstoff färbt rot mit violettem Schimmer. — *3,4-Methylendioxyphenyl-di- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$ , aus *Piperonal* und Methylketol. Nadeln aus A.-Aceton; F. 206 bis 212° unter Zers.; ll. in Aceton, Bzl., Eg.; wl. in A.; bei der Oxydation bildet sich ein braunstichig rot färbender Farbstoff. — Beim Verreiben mit alkoh. HCl entstand *3,4-Methylendioxyphenyl- $\alpha$ -methylindolydenmethan*,  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ , dessen Chlorhydrat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$  (braune Schuppen; färbt sich von 150° ab dunkel, zers. sich bei 194°), auch gewonnen wurde, als Vff. die alkoh.-salzsauren Lsgg. der Komponenten zusammengossen; die Nuance des Oxydationsprod. ist ein violettstichiges Braun. — *3,4-Methylendioxyphenyl-di-N-äthyl- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}[\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$ , aus *Piperonal* und *N-Äthylmethylketol*; Nadeln aus wss. Aceton; F. 175°; wl. in A.; ll. in Aceton, Chlf., Bzl.; liefert einen lebhaft braunroten Farbstoff. — Kocht man eine Lsg. von *Benzophenon* und Methylketol in alkoh. HCl bis fast zur Trockne ein und vermischt den dickfl. Rückstand mit Ä., so gewinnt man das Chlorhydrat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl}$ , des *Diphenyl- $\alpha$ -methylindolydenmethans* (VIII.) als gelbe, kristallin. M. — Braune Nadeln aus A.; F. 205

bis 206°; färbt Seide intensiv braun; die freie Base ist ölig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2640—52. 22/7. [8/7.] Frankfurt a. M. Chem. Lab. des Physikal. Vereins.)

STELZNER.

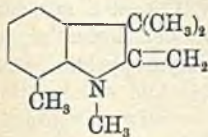
G. Plancher u. O. Carrasco, *Einwirkung von Chloroform auf das α-β-N-Trimethylindol*. Die bisherigen Unterss. von PLANCHER u. Mitarbeitern (vgl. PLANCHER, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 9. I. 121. 222; PLANCHER u. TESTONI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. I. 308; PLANCHER u. CARRASCO, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. I. 573. 636; 14. I. 162; C. 1900. I. 868. 1027; 1901. I. 1323; 1904. II. 341. 342; 1905. I. 1155) haben ergeben, daß das Chlf. auf Indole zunächst wie Alkyljodid einwirkt. Die Annahme, daß diese Analogie sich auch bei der Rk. von Chlf. mit tertiären Indolen bestätigen würde, verwirklichte sich, indem bei Einw. von Chlf. auf Trimethylindol *Dichlormethyl-dimethyl-α-methylenindolin* entstand. — Einw. von Chlf. auf Trimethylindol. *β-Dichlormethyl-α-methylen-β-N-dimethylindolin*. Zu einer Lsg. von 10 g Trimethylindol in Natriumäthylat (2 g Na in 50 g absol. A.) fügt man tropfenweise bei 40—50° trockenes Chlf. (20 g). Die über das Chlorhydrat gereinigte Base bildet nach der Extraktion mit PAe. und Dest. im H<sub>2</sub>O-Dampfstrom ein an der Luft sich rötendes Öl. Das aus der Rohbase durch gesättigte alkoh. Pikrinsäurelsg. gewonnene *Pikrat* bildet nach wiederholtem Umkristallisieren aus absol. A. gelbe Nadelchen, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NCl<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 146—147°. Danach liegt die Dichlorbase, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NCl<sub>2</sub>, vor, die aus dem Pikrat in Freiheit gesetzt und in äth. Lsg. getrocknet, mit einem trockenen HJ-Strom ein farbloses Jodhydrat, aus absol. A. Blättchen, F. 220—221° unter Zers., und sich rot, dann blau färbend, liefert, das identisch mit dem bereits früher (l. c.)



beschriebenen *Jodmethylat* des *β-Dichlormethyl-α,β-dimethylindolenins* (Formel II.) ist. Letzteres war aus dem *α-β-Dimethyl-β-dichlormethylindolenin* (Formel I.), erhalten aus *α-β-Dimethylindol* durch Chlf., durch Einw. von CH<sub>3</sub>J bereitet worden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 704—6. 18/6. Bologna. Agrikultur-chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Breslau.

Alois Plangger, *Neue Indolinbasen*. Aus dem o-Tolylhydrazon des Methylisopropylketons, Zinnchlorür, HCl und A. entsteht ein Zinnchlorürdoppelsalz der Base C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N, lange, luftbeständige Nadeln; gibt mit KOH *B-1*, *Pr-3,β-Dimethyl-2-methylenindolenin*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N, ein schwach gelbes, an der Luft sich bräunendes Öl, Kp<sub>20</sub>. 158°, l. in Ä. u. A. *Pikrat*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, hellgelbe Kristalle (aus h. A.), schm. bei 174° unter Zers. Das Jodhydrat bildet sich aus dem o-Tolyl-



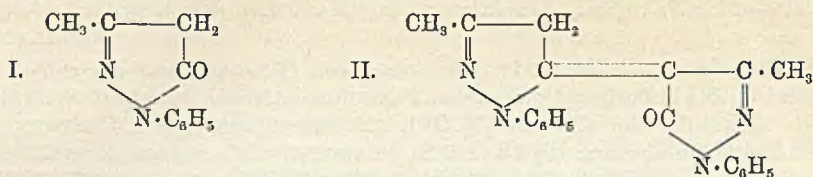
hydrazon des Methylisopropylketons u. HJ; seidenglänzende Kristalle, F. 185,5°, l. in Chlf., sl. in W. und A. Das *Jodmethylat*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>NJ (weiße Blättchen, F. 212° unter Zers., wl. in A.), gibt mit KOH *B-1*, *Pr-1-N-Methyl-3,β-dimethyl-2-methylenindolin*, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N (Formel nebenstehend); farblose, an der Luft karminrot werdende Fl., Kp<sub>20</sub>. 133°.

Mit Eisenchlorid und konz. HCl entsteht ein Eisendoppelsalz, weißlichbraune Nadeln, F. 183°. *Pikrat*: citronengelbe Nadeln, F. 165°, l. in h. A. (Monatshefte f. Chemie 26. 833—38. 24/7. [6/4.\*])

BLOCH.

E. Mohr, *Über ein Kondensationsprodukt des Phenylmethylpyrazolons*. Die Base (I.) kann auch im Vakuum nur in kleinen Mengen (ca. 10 g) unzers. destilliert werden (Kp<sub>17</sub>. 191°); behandelt man jedoch 100—150 g in gleicher Weise, so geht nur anfangs reines Pyrazolon über, später sublimieren braune Nadeln (8—10 g aus

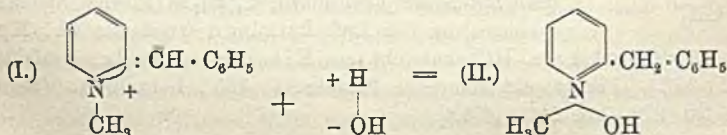
135 g Base), die ein *Anhydroprodukt*,  $C_{20}H_{18}ON_4$  (II., bezw. eine desmotrope Form)



darstellen. — Zur Gewinnung größerer Mengen dieser Base wurden 107 g *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* 4 Stdn. unter Einleiten von Luft auf  $250^\circ$  erwärmt; aufser W.,  $NH_3$  u. Anilin (?) ging etwas gelbrotes Öl über; der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einem dunkelbraunen Glase; bei der Vakuumdest. (27 mm Druck) desselben ging zunächst viel unreines Pyrazolon über, dann traten bei einer Dampftemperatur von  $230^\circ$  wieder die braunen Nadeln auf. Als der Rückstand mit 300 ccm A. ausgekocht wurde, hinterblieben 21,9 g der Verb. II. Prismen aus A.; F.  $260^\circ$ ; swl. in sd. Chlf.; 1 g wird von 260—300 ccm sd. Xylol, bezw. 50 ccm sd. A. aufgenommen; ll. in sd. Anilin und Eg.; ist gleichzeitig S. und Base, da l. in  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH oder 5—6-fach n. HCl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2578—79. 22/7. [11/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

STELZNER.

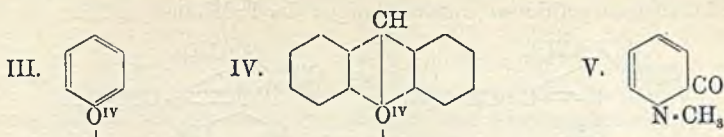
H. Decker, *Über die Beziehungen des doppelt gebundenen Kohlenstoffs zum Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel*. Der glatte, beim Lösen in W. erfolgende Übergang substituierter Benzylidendihydroisochinoline (Isopapaverinbasen) in quartäre Ammoniumbasen (KLAUSER, DECKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 524; C. 1904. I. 817) ist als Prototyp einer allgemeinen Rk. erkannt worden, die für sämtliche  $\alpha$ -alkylierte *Cyclammoniumbasen* zu gelten scheint. Vf. hat die analoge Umwandlung in der Isochinolin-, Pyridin-, Chinolin- und Akridinreihe wiedergefunden; nach BRUNNER (Monatshefte f. Chemie 21. 156) gilt sie auch für die Indolin- und nach KEHRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1627) für die Chinoxalinreihe. Durch die folgenden Verss. ist ihre Gültigkeit ferner für die *Xanthon-* und *Thioxanthenreihe* nachgewiesen worden, womit gezeigt ist, daß vierwertiger O und S die Rolle von fünfwertigem N spielen können. — Die Addition von W. oder SS. an die Alkyliidenbasen, die oft an weit auseinander liegenden Stellen des Moleküls und unter Bindungswechsel vor sich geht, findet ihre Analogie in dem Verlauf dieser Rkk. bei aliphatischen Verb. mit zwei konjugierten Doppelbindungen; im Sinne der THIELESchen Anschauungen sind hier die Restvalenzen des N, O oder S den Partialvalenzen der doppelt gebundenen C-Atome paarweise konjugiert. Bei der Ab-sättigung dieser Valenzkräfte scheint die Kohlenstoffpartialvalenz immer das H-Atom (also den  $+$ -Bestandteil) anzuziehen, während sich N, O und S mit dem Hydroxyl oder Halogen (also dem  $-$ -Bestandteil) des W., bezw. der S. vereinigen. — Die Addition von  $H_2O$  an  $\alpha$ -Benzyliden-*N*-methyl-*N*, $\alpha$ -dihydropyridin wäre dementsprechend durch das Schema:



wiederzugeben.

Nomenklatur. 1. Da FOSSE dem Rest III. den von Pyron abgeleiteten Namen „Pyrylium“ gegeben hat, hält es Vf. für zweckmäÙsig, an Stelle von „Xanthonium“ in Zukunft *Xanthylium* zu sagen, umso mehr, als auch der Rest IV. keinen

Ketonsauerstoff mehr enthält. — 2. Nach Analogie mit Pyran lassen sich die folgenden kürzeren Bezeichnungen einführen: *Akridan* statt *Dihydroakridin*, *Chinolan* statt *Dihydrochinolin*, *Pyridan* statt *Dihdropyridin* etc. — Die zugehörigen Oxydihydrobasen würden dann *Akridanole*, *Chinolanole*, *Pyridanole* etc. zu nennen sein.



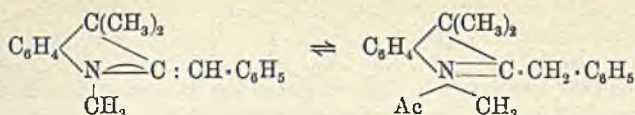
I. Pyridinreihe. (Mitbearbeitet von W. Wislocki.) Die Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf *N-Methyl- $\alpha$ -pyridon* (V.) verläuft nicht glatt; als das Prod. nach dem Abdestillieren des Ä. noch einige Zeit auf 150° erhitzt wurde, trat zwar die orangegelbe Färbung der erwarteten Benzylidenbase (I.) hervor, als aber die M. angesäuert, von KW-stoffen befreit und alkalisch gemacht wurde, hinterblieb ein orangerotes Öl, das sich beim Destillieren großenteils unter B. von  *$\alpha$ -Benzylpyridin* zers. — Da die Ausbeute an dieser Base jedoch gering war, stellten Vff. sie nach dem bequemeren Verf. von TSCHITSCHIBABIN (C. 1901. II. 127) aus Pyridin und Benzylchlorid bei 260° dar; wird das Rohprod. mit Wasserdampf destilliert, so gehen zuerst KW-stoffe über, dann folgt ein durch die Pikrate trennbares Gemisch von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Benzylpyridin, während die Dibenzylpyridine im Rückstand bleiben. — Die  $\alpha$ -Benzylbase liefert bei 2-stünd. Erhitzen mit  $\text{CH}_3\text{J}$  auf 100° glatt das *Jodmethylat*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{J}$ ; gelbe, äußerst ll., an der Luft zerfließende Nadeln aus A., die sich in alkoh. Lsg. bald zers. — Auch mit Methylsulfat vereinigt sich  $\alpha$ -Benzylpyridin leicht. — Die quartären Salze zeigen erst mit mehr als 20%ig. NaOH intensive Gelbfärbung; aus einer solchen Lsg. fällt festes KOH das orangefarbige  *$\alpha$ -Benzyliden-N-methylpyridan* (I.) als Öl aus. Verd. man so weit mit W., dafs die Konzentration der NaOH unter 5% sinkt, so entfärbt sich die Lsg. unter B. von  *$\alpha$ -Benzylpyridinmethylhydroxyd* (II.), das durch Eintragen von festem NaOH wieder zur Base I. anhydriert werden kann u. s. f. Der stark alkal. Fl. entzieht Bzl. die Benzylidenverb.; durch W. wird der gelbe Auszug entfärbt. — Die Erscheinungen sind hier charakteristischer, als bei den Papaverinjodalkylaten, da das Gleichgewicht zwischen I. und II. bereits eintritt, wenn noch viel Ammoniumhydroxyd vorhanden ist, und dementsprechend die an und für sich intensivere Gelbfärbung der Alkylidenbase schon durch wenig W. zerstört wird. — Die Isolierung der Base I. wird durch deren grofse Oxydierbarkeit und Unbeständigkeit erschwert; unter vermindertem Druck geht sie als rote, sich mit W. entfärbende Fl. über; gewöhnlich findet hierbei aber spontane Zers. unter B. von  $\alpha$ -Benzylpyridin statt.

II. Isochinolinreihe. (Mitbearbeitet von O. Klausner.) Bei weiterer Durcharbeitung der früheren Vers. über die *Papaverinhalogenalkylate* zeigte es sich, dafs mit steigendem Mol.-Gew. der Alkylhalogenide die B. von Alkylidenbasen durch NaOH begünstigt wird. — Als eine  $\frac{1}{2}$ -n. Lsg. des *Bromäthylats* nach Zusatz von NaOH mit Bzl. ausgeschüttelt wurde, stieg mit wachsendem Überschufs an NaOH die Menge der in das Bzl. übergehenden Base sehr rasch; bei mehr als 30%ig. NaOH konnten 90% der Base als *Äthylidenisopapaverin* extrahiert werden. — Wird eine verd. Benzollsg. dieser Verb. mit W. geschüttelt, so sind nach 1 Stde. 65–70%, nach 3 Stdn. weitere 12–15% und nach 16 Stdn. weitere 9–10% in das Ammoniumhydroxyd zurückverwandelt.

III. Chinolinreihe. Das  *$\alpha$ -Benzylchinolinjodmethylat* läfst sich zwar mit NaOH leicht in  *$\alpha$ -Benzal-N-methylchinolan* überführen, die Benzollsg. dieser gelben, öligen Base wird aber beim Schütteln mit W. (wenigstens innerhalb 15 Min.) nicht

entfärbt. Mit SS. bilden sich dagegen rasch die Ammoniumsalze. — Das Chinolin gleicht in dieser Beziehung dem Akridin, während das Isochinolin sich dem Pyridin anschliesft.

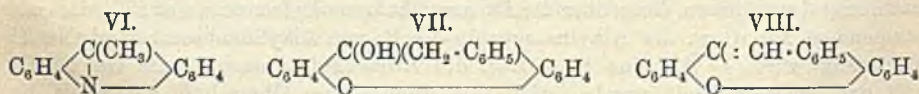
IV. Indolinreihe. Die von BRUNNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1358; C. 1905. I. 1498) ausgeführten Umwandlungen der Indolinone in Alkylidenindoline:



vollziehen sich ganz analog wie bei den Papaverinbasen.

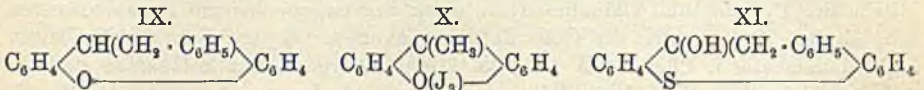
V. Akridinreihe. Das *9-Methylakridin* (VI.) erhält man aus Diphenylamin und Eg. zu 50—60% der Theorie. Die aus Bzl. oder PAe. umkristallisierte Base schmilzt bei 115°, während man aus A. leicht verwitternde, kristallalkoholhaltige Formen von F. 98° gewinnt, die nach längerem Liegen an der Luft ebenfalls bei 115° flüssig werden. Die methylalkoholhaltigen Kristalle aus Holzgeist schm. bei 96° und zeigen das gleiche Verhalten. — Die freie Base besitzt den  $K_{P740}$ . 359 bis 360° (*Akridin*: Kp. 345—346°). — Pikrat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ . Gelbe, grünlich glänzende Nadeln; F. 220—221°; wl. — *9-Methylakridin* liefert mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{O}_4\text{S}$  quartäre Salze; von diesen kristallisiert das *N,9-Dimethylakridiniumpikrat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ , aus A. in gelbbraunen Prismen, die sich bei 184° dunkler färben und bei 199° unter Gasentw. schm. — Verss., die zugehörige Carbinol- oder Methylenbase rein zu erhalten, scheiterten an der großen Oxydierbarkeit dieser Verbb.: die Präparate enthielten stets *N-Methylakridon* (F. 201°); daneben traten Kondensationsprodd. auf, darunter eines, das sich in HCl zu einem grünen Farbstoff l. — Als die mit Ätzalkalien erhaltene Rohbase direkt destilliert wurde, entstand viel *9-Methylakridin*, neben sehr kleinen Mengen eines intensiv roten, in A. wl., in Bzl. ll. Körpers (dunkelrote, kleine Polyeder mit blauem Oberflächenglanz; F. 250—251°; sublimierbar). — In einigen Fällen bildete sich beim Zufügen von NaOH zu verd. Lsgg. der quartären Salze ein leicht veränderliches Prod. (Nadeln; F. 84—88°), das durch Abspaltung von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus 2 Mol. Carbinol entstanden zu sein scheint.

VI. Xanthenreihe. (Mitbearbeitet von H. Bünzly und Th. v. Fellenberg.) In Bzl. gel. *Xanthon* liefert mit äth.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{MgCl}$ -Lsg. zunächst ein farbloses Additionsprod., das bei längerem Kochen (Eintritt der GRIGNARDSchen Rk.) in Lsg. geht; durch Zers. mit W. oder SS. erhält man die gesuchten *9-Benzylxanthyliumsalze*:  $\text{FeCl}_3$ -Doppelverb.,  $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{OCl} \cdot \text{FeCl}_3$ . Braungelbe, metallglänzende Kristalle aus HCl-haltigem Eg.; färbt sich bei 100° langsam grün; F. 148—150° unter Zers.; ll. in Aceton. —  $\text{HgCl}_2$ -Doppelsalz. Orange Nadeln; F. 144—146°. — Das *9-Benzylxanthenol* (VII.) wird am besten durch Zerlegen der Rohprodd. der GRIGNARD-



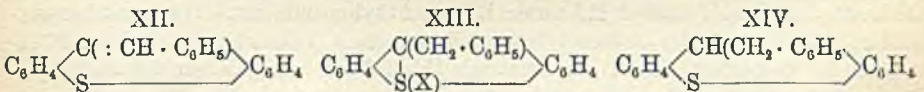
schen Rk. mit wenig Eis und Extrahieren der kristallinischen M. mit PAe. dargestellt. Beim Verdunsten des Solvens resultiert dann ein nur wenig Benzylidenverb. enthaltendes Gemisch, das man mit der 4—5-fachen Menge PAe. auskocht, wobei die weit leichter l. ungesättigte Verb. in Lsg. geht. Das in A., Bzl., Chlf. sl., in PAe. und Lg. schwerer l. Carbinol bildet bei 132° schm. Nadeln; Mineralsäuren wandeln es leicht in die Oxoniumsalze um. — *9-Benzylidenxanthen* (VIII.) bildet sich aus den Benzylxanthiniumsalsen durch Zufügen von viel W. oder Neutralisieren mit Alkalien, entsteht aber auch beim Erhitzen der Lsgg. in neutralen Sol-

venzien oder in Essigsäure, sowie beim Erhitzen des Carbinols auf 140°. Gelbe Nadeln aus A.; F. 114—115°; ll. in A., Bzl., Chlf., etwas schwerer in Ä., PAe.; beim Destillieren mit Wasserdampf unter Zutritt von Luft oxydiert es sich zu Xanthon und Benzaldehyd; mit Mineralsäuren liefert es sofort die Xanthiniumsalze zurück. — Durch Eg. und HJ werden die Benzylidenbase und das Carbinol zu *9-Benzylxanthen* (IX.) reduziert; Nadeln; F. 71—72°; mäsig l. in A., PAe.; Lsgg. in Eg. und HCl farblos; konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l. erst bei 70° unter Gelbfärbung und Auftreten von Fluoreszenz; verd. Mineralsäuren l. und oxydieren zu gelbroten Benzylxanthiniumsalzen. — Bei der Einw. von CH<sub>3</sub>MgJ auf Xanthon entsteht ein orange-farbener, kristallinischer Körper, welcher von HCl in das in Aceton und Chlf. ll. violettschwarze *9-Methylxanthiniumperjodid* (X.) umgewandelt wird. — Das FeCl<sub>3</sub>-



Doppelsalz, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>OCl·FeCl<sub>3</sub>, gelbbraune Nadeln, die bei 160° halbfest werden u. bei 240° geschm. sind, ist schwer rein zu erhalten, da leicht weitere Oxydation zu Xanthon und Benzaldehyd eintritt. — HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>OCl·HgCl<sub>2</sub>. Gelbrote Nadeln; F. 189—190°. — Bei Verss., das *9-Methylxanthenol* oder *Methylenxanthen* aus den Xanthiniumsalzen zu gewinnen, bildete sich ein gelbgrünliches, leicht oxydables Gemisch, das wie das analoge Prod. aus *9-Methylakridinjodmethylat* getrennt werden konnte. — *9-Methylxanthenol*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Nadeln; F. 96—99°; geht an der Luft in ein gelbes Harz über, das viel Xanthon enthält. — Das *9-Methylenxanthen*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O, stellt (nicht völlig rein) ein gelbes, sl. Öl dar, welches mit SS. Methylxanthiniumsalze und einen grünen Farbstoff liefert.

VII. Thioxanthenreihe. (Mitbearbeitet von Th. v. Fellenberg.) Aus *Thioxanthon* und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·MgCl entstand, wenn man nicht über 108° erwärmte, eine schokoladenbraune M., die, mit wenig Eis zers., ein durch PAe. trennbares Gemisch von Carbinol und Benzylidenverb. ergab. Das in PAe. wl. *9-Benzylthioxanthenol* (XI.) kristallisiert aus A. oder PAe. in Nadelchen; F. 133°; ll. in Bzl., Chlf., zl. in A., ll. in Eg.; verd. Mineralsäuren l. mit der intensiv roten Farbe der Thioxanthyliums Salze, konz. SS. mit prachtvoll gelbgrüner Fluoreszenz. — *9-Benzylidenthioxanthen* (XII.) entsteht glatt durch Erhitzen des Carbinols auf 140° oder durch Kochen desselben, sowie des Rohprod. der GRIGNARDSchen Rk. mit Eg. Nadeln; F. 114—115°; unzers. sublimierbar; in PAe. etwa 20-mal, auch in anderen Solvenzien erheblich leichter l. als das Carbinol; Mineralsäuren l. unter B. von *9-Benzylthioxanthyliums Salzen* (XIII.). — FeCl<sub>3</sub>-Doppelsalz, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>SCl·FeCl<sub>3</sub>. Zinnoberrote Blättchen; bräunt sich bei 120°, sintert bei 135° und ist bei 155° völlig geschm.; oxydiert sich leicht zu Benzaldehyd und Thioxanthon. — HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>SCl·HgCl<sub>2</sub>. Karminrotes, kristallinisches Pulver; F. 148—149° unter Bräunung. — Durch Zufügen von HJ zu einer k. Eg.-Lsg. des Carbinols erhält man das *9-Benzylthioxanthen* (XIV.). Nadeln aus A.; F. 127°; wl. in PAe., k. A.;



Lsg. in Eg. und konz. HCl farblos; die Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rötet sich bei 75° unter B. des Benzylthioxanthyliumsulfats; FeCl<sub>3</sub> oxydiert die A.- oder Eg.-Lsg. zum Xanthyliums Salze und dann zu Thioxanthon + Benzaldehyd. — Die Umsetzung des Thioxanthon mit CH<sub>3</sub>MgJ führt zu *9-Methylthioxanthiniumsalzen*, von welchen die Doppelverb. C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>SCl·HgCl<sub>2</sub> (braungelbe Kristalle; F. 156—160°) analysiert werden konnte, während das FeCl<sub>3</sub>-Doppelsalz (braunrotes, kristallinisches Pulver;

F. 200° unter Zers.) sich äußerst leicht unter Abspaltung von W. veränderte. — Als Nebenprod. der GRIGNARD'schen Rk. hatte sich *9-Methylxanthenolmethyläther*,  $C_{15}H_{14}OS$ , gebildet. Durchsichtige, hexagonale Tafeln; F. 98—99° unter Gasentw.; spaltet bereits bei 50—60°  $CH_3 \cdot OH$  ab. — *9-Methylenthioxanthen*,  $C_{14}H_{10}S$ . Gelbes, sich leicht zu Thioxanthon oxydierendes Öl, das unterhalb  $-17^\circ$  teilweise fest wird u. dann erst bei 45° schm.; liefert mit Mineralsäuren rote 9-Methylthioxanthylnsalze und bei der Einwirkung von HJ + P unterhalb 45° leicht veränderliches *9-Methylthioxanthen*,  $C_{14}H_{10}S$ , vom F. 74°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2493—2511. 22/7. [26/6.])

STELZNER.

Hans Meyer, *Über Chinaldinsäurechlorid*. Während die Ester, Amide und Nitrile der Pyridin- und Chinolincarbonensäuren den entsprechenden Benzolderivaten sehr ähnlich sind, zeigen die Chloride der genannten SS. ein abnormes Verhalten (vgl. Monatshefte f. Chemie 22. 109; 25. 1199): In organischen Solvenzien sind sie teils garnicht (Ä., Bzl., Lg.), teils nur unter Veränderung (Alkohole) l.; ihr F. liegt auffallend hoch und stets in der Nähe derjenigen des Chlorhydrats der entsprechenden S.; außerdem sind sie geruchlos und recht beständig, doch konnte die Vermutung, daß sie polymer seien, aus Mangel an einem geeigneten Solvens nicht durch die Mol.-Gew.-Best. kontrolliert werden. — Als nun BESTHORN und IBELE (S. 261) nach dem Verf. des Vf. aus Thionylchlorid und Chinaldinsäure ein ll., bei 97—93° schm. „*Chinaldinsäurechlorid*“ erhielten, lag der Gedanke nahe, daß in ihrem Präparat das monomolekulare Chlorid gewonnen worden war. — Als Vf. jedoch die Vers. der Genannten wiederholte, bildete sich stets das von ihm bereits früher (Monatshefte f. Chemie 25. 1199; C. 1905. I. 381) beschriebene, wl., je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 168—175° unter Zers. schmelzende Chlorid,  $C_{10}H_6ONCl$ . — Bei kurzem Kochen mit Methylalkohol lieferte es den bei 78° schm. *Methylester*, aus welchem dann das *Amid* vom F. 123° erhalten wurde, für welches REISSERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1611; C. 1905. I. 1563) den F. 133° gefunden hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2488—90. 22/7. [1/7.] Prag. Chem. Lab. der Dtsch. Univ.)

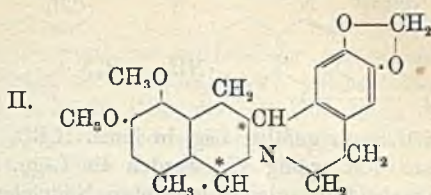
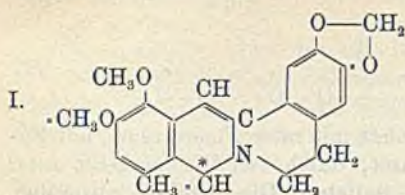
STELZNER.

Charles Moureu u. Amand Valeur, *Über das Spartein*. *Symmetrischer Charakter des Moleküls*. Vff. haben konstatiert, daß sowohl bei der Einw. von HJ auf Sparteinjodmethylat,  $[\alpha]_D = -22,75^\circ$ , als auch bei der Behandlung von Sparteinjodhydrat mit Jodmethyl das gleiche Jodhydrat des Sparteinjodmethylats entsteht und daraus geschlossen, daß die beiden N-Atome des Sparteins gleichwertig sind, d. h. daß sie sich im Mol. zueinander in s. Stellungen befinden. Da diese Schlussfolgerungen mit den Angaben von SCHOLTZ u. PAWLICKI (Arch. der Pharm. 242. 513; C. 1904. II. 1412) nicht übereinstimmen, haben Vff. die Vers. der genannten Autoren wiederholt und folgendes gefunden. Jodäthyl reagiert auf Sparteinjodmethylat selbst bei 150° nicht; bei 200—205° entstehen Äthylen und Sparteindijodhydrat. Letztere Rk. ist dadurch zu erklären, daß die freie basische Funktion des Jodmethylats dem Jodäthyl HJ unter B. von Äthylen entzieht. Das zunächst entstehende Jodhydrat des Jodmethylats verliert sodann Jodmethyl, und das zurückbleibende Jodhydrat fixiert ein weiteres HJ-Molekül auf Kosten des Jodäthyls. Jodmethyl wirkt auf Sparteinjodäthylat bei 140° noch nicht ein. Die irrtümlichen Angaben von SCHOLTZ u. PAWLICKI dürften darauf zurückzuführen sein, daß diese Forscher sich mit der Best. der FF. begnügten, von einer Ermittlung der  $[\alpha]_D$  aber absahen. Die Annahme von SCHOLTZ u. PAWLICKI, daß sich bei der Einw. von HJ und Jodmethyl in verschiedener Reihenfolge eine molekulare Umlagerung zu Gunsten der B. ein und desselben Reaktionsprod. vollziehe, lassen Vff. nicht gelten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 117—19. [10/7.\*])

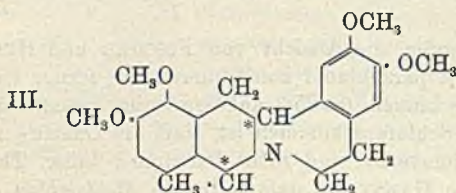
DÜSTERBEHN.



Martin Freund und Fritz Mayer, *Über  $\alpha$ -Methyltetrahydroberberin*. Veranlaßt durch das Erscheinen einer Arbeit von GADAMER (S. 53) über Berberin teilen Vff. mit, daß sie das von FREUND und BECK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4673; C. 1905. I. 383) dargestellte  $\alpha$ -Methyldihydroberberin (I.) eingehender untersuchen

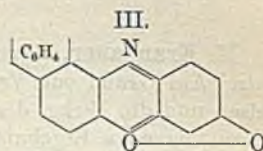
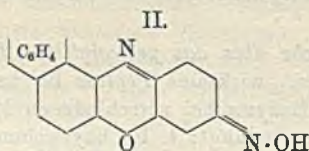
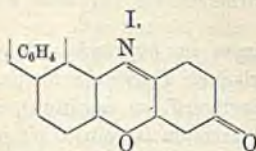


und sich auch mit dem Studium der Rk. zwischen Berberin und Alkylmagnesiumsalzen beschäftigen. — Bei der elektrolytischen Reduktion der Base I. in 50%ig.  $H_2SO_4$  entsteht das  $\alpha$ -Methyltetrahydroberberin (II.), das, über das Chlorhydrat gereinigt u. aus Alkohol umkristallisiert, Tafeln bildet, die nach vorangehendem Erweichen bei 166 bis 167° schm. — Die neue Base enthält zwei asymmetrische C-Atome u. müßte demzufolge in zwei Isomeren auftreten, von denen ein jedes aus einem Paar von Spiegelbildformen bestände. Das von den



Vff. gewonnene Präparat machte zwar einen einheitlichen Eindruck, soll aber in der angedeuteten Richtung, wie auch wegen seiner nahen Beziehungen zum *Corydalin* (III.) noch genauer untersucht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2652 bis 2654. 22/7. [13/7.] Frankfurt a/M. Chem. Lab. des Physikal. Vereins.) STELZNER.

F. Kehrmann und H. de Gottrau, *Über die Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Naphthophenazoxon*. Die Angabe von O. FISCHER und HEFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1807; C. 1903. II. 205), das von ihnen aus Nitrophenol und  $\beta$ -Naphтол gewonnene *Naphthophenazoxon* (I.) liefere mit Hydroxylamin das entsprechende *Oxim* (II.), ist nicht zutreffend. Das Ausgangsmaterial hat auch nicht die von den Genannten bevorzugte p-chinoide Formel, sondern ist, der KEHRMANNschen Auffassung gemäß, ein betainartiges Anhydrid (III.) von analoger Konstitution, wie die Aposafuranone. Von Hydroxylamin wird es nicht oximiert, sondern amidiert, in ähnlicher Weise, wie nach GRAEBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1778; C. 1901. II. 206) aus Bzl.,  $NH_2 \cdot OH$  und  $AlCl_3$  Anilin entsteht. Das FISCHER-HEFFSche „Oxim“ ist, wie auch die Synthese bestätigte, das mit dem *Naphthophenoresorufamin* (IV.); KEHRMANN, GAUHE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2135; C. 97. II. 858) isomere 6-Aminonaphthophenazoxon (V.), während der als Nebenprodukt des Oxims auftretende Oxykörper *Naphtoresorufin* (VI.) darstellt. — Als 9 g *Nitroresorcin*, 6,3 g  $\alpha$ -Naphtylamin und 7,5 ccm konz. HCl in 200 ccm A. 2 Tage sich selbst überlassen wurden, färbte sich das Gemisch bald gelbrot und fluoreszierte in der gleichen Nuance. Der Nd. wird mit sehr verd. HCl wiederholt ausgekocht,



IX. 2.



maischen wirken kann, die N- und albumosereichsten Würzen. — 6. Zur Erzielung N- und albumosereicher Würzen müßte mithin in Bayern niedrig, zur Erzielung N- und albumosearmer Würzen möglichst hoch eingemaischt werden. (Z. f. ges. Brauw. 28. 449—52. 7/7.)  
MACH.

W. Palladin, *Über den verschiedenen Ursprung der während der Atmung der Pflanzen ausgeschiedenen Kohlensäure. Vorläufige Mitteilung.* Vf. unterscheidet folgende CO<sub>2</sub>-Arten: 1. *Nukleokohlensäure*, d. h. die CO<sub>2</sub>, die zum Teil durch im Pflanzensaft unl., zum Teil l., mit dem Protoplasma verbundene Enzyme hervorgerufen wird. 2. *Reizkohlensäure*, d. h. CO<sub>2</sub>, welche von dem Protoplasma selbst unter der Wrkg. verschiedener Reize gebildet wird. 3. *Oxydasekohlensäure*, d. h. die CO<sub>2</sub>, die durch verschiedene Oxydasen (Katalase, Oxydase etc.) hervorgerufen wird. Die teils an Weizenkeimen, teils an der Zwiebel von *Gladiolus Lemoinéi*, teils an *Vicia Faba* ausgeführten Unterss. zeigen, dafs, je mehr Protoplasma eine Pflanze besitzt, desto gröfser die CO<sub>2</sub>-Ausscheidung ist. Die Menge der Nucleoproteide hängt ab von der Menge des Protoplasmas. Setzt man zum Pflanzensaft aus den Zwiebeln von *Gladiolus Lemoinéi*, welcher nur Spuren von CO<sub>2</sub> ausscheidet, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu, so beginnt eine starke CO<sub>2</sub>-Entw. Sie kann noch durch Zusatz von Pyrogallussäure gesteigert werden. Man kann durch Zufügen von Pyrogallussäure und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> die im Saft befindlichen *Oxydasen bestimmen*. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 23. 240—47. 24/7. St. Petersburg. Pflanzenphysiol. Inst. der Univ.)  
ABDERHALDEN.

A. Morgen, C. Beger und G. Fingerling, *Untersuchungen über den Einfluss des als Zulage zu einem knapp bemessenen Grundfutter gegebenen Nahrungsfettes und der anderen Nährstoffe auf die Milchproduktion nebst Erörterungen über den Wert der Depressionsberechnung.* In Fortsetzung früherer Unterss. (Landw. Vers.-Stat. 61. 1; C. 1904. II. 1159) haben Vff. an acht Schafen und einer Ziege die Wrkg. der Nährstoffe auf die Milchproduktion dadurch zu ermitteln gesucht, dafs die einzelnen Nährstoffe nicht wie bisher als Ersatz für andere Nährstoffe, sondern als Zulagen in thermisch äquivalenten Mengen zu einem in der Zus., d. h. im Nährstoffverhältnis n., aber in der Menge nicht ganz ausreichenden Grundfutter verabreicht wurden. Da aus Zweckmäßigkeitgründen zwischen den einzelnen Zulageperioden Grundfutterperioden eingeschaltet wurden, sollte gleichzeitig geprüft werden, ob die Berechnung für die *Laktationsdepression* aus Anfangs- und Schlussperiode zu anderen Resultaten bezüglich der Wrkg. einzelner Zulagen führt, als wenn die Berechnung aus den die Zulageperiode einschließenden Grundfutterperioden stattfindet. Die Verss., die sowohl mit einem fettarmen Mischfutter, als mit einem Normalfutter durchgeführt wurden, haben der Hauptsache nach folgendes ergeben: 1. Die einzelnen Nährstoffe üben, wenn sie für sich allein oder im Gemenge miteinander zu einem knappen, aber im Nährstoffverhältnis normalen (1 : 4—4,5), teils fettarmen, teils fetthaltigen Grundfutter zugelegt werden, eine sehr verschiedene Wrkg. auf die Milchproduktion aus. — 2. Die Zulage von Fett u. Protein hat stets sehr günstig, doch insofern wesentlich verschieden gewirkt, als das Fett eine spezifische Wrkg. auf die B. des Milchfettes besitzt, das Protein dagegen nicht. — 3. Zufuhr von Kohlehydraten hat weder auf den Ertrag, noch auf die Produktion von Milchfett gewirkt. — 4. Auf die Beschaffenheit des Milchfettes hat nur die Zulage von Fett durch Erhöhung der Refraktometerzahl gewirkt. — 5. In der Wrkg. der Zulage der einzelnen Nährstoffe auf das Lebendgewicht waren nur unerhebliche Unterschiede vorhanden.

Zur Erklärung dieser verschiedenartigen Wrkg. der Nährstoffe ist man gezwungen, die Annahme zu machen, dafs dem Fett eine spezifische Wrkg. zukommt, welche diesen Nährstoff mehr als die anderen als Material für die B. von Milchfett

geeignet macht. Hierfür spricht auch, daß das Fett der einzige Nährstoff ist, der auf die Beschaffenheit des Milchfettes einwirkt. Wie erwartet, trat die Wrkg. des Fettes viel intensiver bei dem fettarmen Mischfutter als bei dem schon erheblichere Mengen Fett enthaltenden Normalfutter auf. Die Wrkg. des Nahrungsfettes äußerte sich bei verschiedenen Individuen in verschiedenem Maße. Da ein ähnliches Verhalten bei den anderen Nährstoffen niemals beobachtet wurde, so liegt für die Annahme kein Grund vor, daß auch diesen Nährstoffen unter gewissen Bedingungen eine gleiche spezifische Wrkg. auf die Fettproduktion, wie das Nahrungsfett sie besitzt, zukommt. Das Nahrungsfett ist daher in einer dem Individuum angepaßten Menge als ein für die B. von Milchfett ganz besonders, vielleicht bis zu einem gewissen Grade durch einen anderen Nährstoff überhaupt nicht zu ersetzendes Material zu bezeichnen. Vf. weisen schließlichschließlich darauf hin, daß die vorliegenden Unterss. ein reichhaltiges Material für die Beurteilung des Wertes und die Brauchbarkeit der Berechnung der Laktationsdepression geliefert und gezeigt haben, daß diese Berechnung nicht mit so großen Fehlerquellen behaftet ist, daß dadurch die Versuchsergebnisse wesentlich beeinflusst werden können. (Landw. Vers.-Stat. 62. 251—386. 18/7. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

C. Phisalix, *Die Gegenwart von Gift in den Ameiseneiern*. Verss. am Sperling zeigen, daß die Eier der Ameisen ein recht stark wirkendes Gift enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 275—78. [24/7.\*]) ABDERHALDEN.

Alberto Aggazzotti, *Versuche an einem Orang-Utang über den Einfluß der Verdünnung der Luft*. Ein Orang-Utang verhielt sich bei diesbezüglichen Verss. ähnlich wie andere Tiere und der Mensch (vergl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. II. 208. 224; C. 1904. II. 999. 1158). Eine Anpassung u. allmählich zunehmende Widerstandsfähigkeit des Orang-Utang gegenüber der verd. Luft konnte Vf. nicht beobachten. Vielmehr traten die Symptome des Übelbefindens, leidendes Aussehen, Müdigkeit, Muskelanspannung und Kurzatmigkeit immer bei derselben Druckverminderung, bei einem Druck von 300—344 mm Hg auf. Die allmähliche Verdünnung der Luft und die langsame Wiedererhöhung des Druckes hinterlassen keine tieferen Schädigungen, bezw. nur solche, die alsbald verschwinden, wenn der Druck wieder ein normaler ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 706—13. 18/6. Turin. Physiolog. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Eduard Scheidemann, *Über die durch Adrenalininjektionen zu erzeugende Aortenverkalkung der Kaninchen*. Vf. hat an Kaninchen die Wrkg. von Adrenalininjektionen auf die Aorta studiert und beschreibt und diskutiert die makroskopischen und mikroskopischen Veränderungen. (VIRCHOWS Arch. 181. 363—82. 1/8. Nürnberg. Allg. Krankenhaus.) ABDERHALDEN.

Emil Fischer und J. v. Mering, *Über Veronal*. Vf. verfolgten das Schicksal des Veronals (vgl. Therapie der Gegenwart 1903; C. 1903. I. 1155) im menschlichen Organismus. Zu seiner quantitativen Best. im Harn wurde folgende Methode angewandt. Der Harn wird durch Eindampfen unter vermindertem Druck auf etwa  $\frac{1}{15}$  seines ursprünglichen Volumens konzentriert, dann das Veronal durch wiederholtes Ausschütteln mit Ä. isoliert. Beim Verdampfen des Ä. verbleibt ein stark gefärbtes Prod., das in h. W. gel. und durch halbstündiges Kochen mit Tierkohle entfärbt wird. Durch gutes Abkühlen des h. Filtrats auf 0° erhält man das Veronal in farblosen Nadeln vom F. 191° (korr.). Nach Einnahme von 4 g Veronal (innerhalb 2 Tagen) wurden aus dem fünftägigen Harn 2,49 g wiedergewonnen = 62% der angewandten 4 g Veronal. Dazu ist zu bemerken, daß die angewandte Methode

nicht absolut quantitativ ist, und auch die Ausscheidung des Veronals nach 5 Tagen noch nicht völlig beendet war. Der größte Teil des Veronals verläßt somit den Körper unverändert. Diese Unterss. waren bereits publiziert, als diejenigen von B. MOLLE u. H. KLEIST (Arch. der Pharm. 242. 401; C. 1904. II. 1005) erschienen. (Die Therapie der Gegenwart 45. April 1904. Sep. vom Vf.) ABDERHALDEN.

G. Kuss, *Die intraorganischen Verbrennungen, gemessen am respiratorischen Gaswechsel, werden durch den längeren Aufenthalt in Höhen von 4350 m nicht beeinflusst.* Vf. hat seine Unterss. auf dem Mont Blanc ausgeführt, und zwar an jugendlichen Individuen (7) in Ruhe. Vf. bestimmte vorher und nachher den Gaswechsel in Chamonix (1065 m) und in Angicourt (100 m). In keinem einzigen Falle konnte beim Aufenthalt in großen Höhen irgend eine Steigerung des respiratorischen Gaswechsels konstatiert werden. Vf. schließt auf Grund der Feststellung des Gaswechsels aus seinen Verss., daß die intraorganische Verbrennung in einer Höhe von 4350 m nicht sichtbar verändert wird. In den Fällen, in denen eine geringe Vermehrung des aufgenommenen O festgestellt wurde, erklärt sich dies durch die Mehrarbeit der Atemmuskeln, bedingt durch eine Steigerung der Lungenventilation. In einer Höhe von 4350 m unterliegt der respiratorische Quotient keinen charakteristischen Schwankungen, vor allem zeigt er kein Ansteigen. Durch leichte Anfälle von Bergkrankheit werden die intraorganischen Verbrennungen nicht beeinflusst. In einer Höhe von 4350 m ist das absolute Volumen der inspirierten Luft (auf 0° und 760 m reduziert) viel kleiner als in der Ebene. Die Veränderungen der Expirationsluft sind umgekehrt proportional dem absoluten Volumen der eingeatmeten Luft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 273—75. [24/7.\*]) ABDERHALDEN.

Georges Denigès, *Kritische und experimentelle Studien über die Verteilung des Arsens.* 2 Kaninchen, ein ♂ von 2,735 kg u. ein ♀ von 2,365 kg, desselben Wurfes erhielten per os als arsenige S. (als Na-Salz) in steigenden Dosen 2,5 mg pro die, zuletzt 5 mg. Am 9. Tage trat der Tod ein. Das Weibchen hatte 410 g seines Gewichtes verloren, das Männchen 330 g. Im ganzen hatten die Kaninchen 135 mg arsenige S. erhalten. Ferner erhielt ein Hund (= Hund I der Tab.) von 16,150 kg subkutan 0,14 g arsenige S. Folgen: gastrointestinale Störungen, schwere Paralyse. Am 2. Tage Erholung. Zweite Injektion von 0,18 g arsenige Säure. Nach

	Kaninchen ♂	Kaninchen ♀	Hund I	Hund II
Rechter Leberlappen . . .	43	40	46	63
Linker Leberlappen . . .	36	33	16	55
Rechte Niere . . . . .	10	12	10	13
Linke Niere . . . . .	11	11	13	16
Milz . . . . .	6	5	10	11
Pankreas . . . . .	6	5	14	11
Lungen . . . . .	3,5	5	5	6,5
Muskeln . . . . .	2,2	2	5	5,5
Diaphragma . . . . .	2,2	2	3	6
Herz . . . . .	3	11	8	8,5
Haut und Haare . . . . .	3,2	3	8	3,5
Gehirn . . . . .	1,1	1	0,6	0,9
Rückenmark . . . . .	0,8	1,2	0,8	1,4
Hoden . . . . .	1,3	1,2	2,5	2,5
Knochen (Schenkel) . . .	1,4	1,5	1,2	1
Blut . . . . .	1,4	1,5	1,4	1,3
Galle . . . . .	1,4	1,5	2	2,5

7 Stdn. tot, 47 Stunden nach der ersten Injektion. Ein weiterer Hund (= II) von

13,500 kg Gewicht erhielt per Sehlundsonde 1,50 g arsenige S. Nach 5 Min. trat Erbrechen einer schleimigen M. auf. Nach 5 weiteren Minuten nochmaliges Erbrechen. 30 Minuten nach der Eingabe treten dünne Entleerungen auf. Nach 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. trat der Tod ein. Alle vier Tiere wurden sezirt, und es wurden pro kg Körpergewicht an Arsen in mg gefunden (s. obige Tabelle).

Der Urin des Hundes I (750 ccm) enthielt vor der zweiten Injektion pro Liter berechnet 42 g Harnstoff, 1,50 g Chloride, 0,06 g Eiweiß u. 36 mg Arsenik. Hund II besaß in der Blase 50 ccm Harn, der viele granulirte Zylinder enthielt, ferner Blut, Spermatozoen und Calciumoxalatkristalle. Er enthielt pro Liter Harn berechnet: 53 g Harnstoff, 0,60 g Chloride, 0,90 g Eiweiß, 39 mg Arsenik.

Nimmt man als Einheit des in den Organen gefundenen Arsens den Gehalt der Muskeln, so kommt man zu folgenden Zahlen:

	Kaninchen ♂	Kaninchen ♀	Hund I	Hund II
Muskeln . . . . .	1	1	1	1
Rechte Leber . . . . .	21,5	22	9,2	11,5
Linke Leber . . . . .	18	18	3,2	9,8
Gehirn . . . . .	0,6	0,6	0,1	0,1
Rückenmark . . . . .	0,4	0,7		

Bei allen Unterss. wurde die organische Substanz durch die „méthode nitro-mangano-sulfurique“ des Vfs. zerstört. Arsen wurde nach MARSH, Modifikation GAUTIER und BERTRAND, bestimmt. (Ann. Chim. Phys. [8] 5. 559—74. August.)

ABDERHALDEN.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner, *Zur Geschichte der Gärungstheorien*. Nach M. DELBRÜCK und A. SCHROHE („Hefe, Gärung und Fäulnis“; C. 1904. II. 1488) soll PASTEURS Bedeutung vielfach, auch vom Vf., zu Ungunsten anderer überschätzt werden. Demgegenüber weist Vf. aus der Literatur nach, daß die Versuche der Nachfolger von SCHWANN nur spärlich und nicht eindeutig waren, und daß erst PASTEUR der vitalistischen Theorie zum endgültigen Siege verhalf, indem zuerst er in zahlreichen experimentellen Großstaten klipp und klar nachwies, daß das für die Gärung und Fäulnis wirksame Agens der Luft Organismenkeime waren, und niemals Gärung ohne gleichzeitige Entw. von lebenden Organismen konstatiert werden konnte. Weiter tritt Vf. der in diesem Buche zum Ausdruck gekommenen Neigung entgegen, die Leistungen der Technologen in den 40er Jahren des verflossenen Jahrhunderts zu überschätzen, soweit es sich um die Theorie des Gärungsvorganges handelt; er zeigt vielmehr, daß die Gärungstechnologen der Frage zu wenig experimentell nahe getreten sind und nicht zu klaren Ansichten zu kommen vermochten. (Webschr. f. Brauerei 21. 507 u. ff. 20/8. 1904. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule in Berlin.)

BLOCH.

F. Rothenbach u. L. Eberlein, *Zu der Enzymgärung der Essigpilze*. Ange-regt durch BUCHNERS Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 634; C. 1903. I. 730) bestimmten die Vff. die Menge Essigsäure, die sich bei der Einw. von abgetöteten Essigpilzen (dargestellt aus einer Reinkultur von *Bacterium pasteurianum* durch mechanische Zerstörung der Zellen und Behandlung mit Aceton und Ä.) auf A. bilden. Bei einem Parallelvers. ohne Zusatz von A. wurden von 100 g Bakterien 0,7 g S. weniger gebildet, so daß die Differenz beim ersten Vers. auf die Enzymwirkung zurückzuführen ist.

Rothenbach hatte früher beim Zerreiben von Daueressigbakterien aus *Bacterium acetigenum* und *Bacterium ascendens* mit Kieselgur u. Seesand das Auftreten eines sauren Geruches bemerkt. Um das Quantum der in den Bakterien enthaltenen sauer reagierenden Verbb. zu bestimmen, wurden 3 g der aus *Bacterium pasteurianum* hergestellten Dauerbakterien mit W. und je 1,5 g Seesand und Kieselgur 12 Minuten verrieben. Hierbei entstanden 0,4 g Essigsäure. (Deutsche Essigindustrie 9. 233—34. 21/7.)  
 HAHN.

E. Pantanelli, *Druck und Tension der Hefezellen*. Veranlaßt durch eine Veröffentlichung von SWELLENGREBEL (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 14. 374) verweist Vf. auf eigene frühere Arbeiten und auf eine demnächst erscheinende ausführliche Unters. Gerade die beiden Faktoren, deren Einfluss SWELLENGREBEL verneint, nämlich die Lüftung und das Alter oder, wenn man will, das Gärungsstadium beeinflussen in starkem Mafse die osmotische Reaktionsfähigkeit bestimmter Hefen. Da nun gerade das osmotische Regulierungsvermögen der treueste und zuverlässigste Indikator der Zellartätigkeit ist, der uns zur Verfügung steht, so folgt daraus, dafs wir sehr vorsichtig darin sein müssen, irgend eine alkoh. Hefe für freiwillig anaerob zu erklären. Vielmehr scheint es, dafs eine Hefe nur deshalb anaerobe Perioden überlebt, weil sie in mehr oder weniger tiefe Narkosezustände verfällt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 720—26. Roma. Botan. Inst. 18/6. [15/6.])  
 ROTH-Breslau.

Alexander Kossowicz, *Über das Verhalten der Bakterien zu Sinigrin*. Das Sinigrin als Kohlenstoff- und Stickstoffquelle. Die bakterizide Wirkung des Senföles. Bei in Ggw. von Sinigrin gezogenen Pilzkulturen war in keinem Falle Senfölgewuch zu bemerken. Von einigen Pilzen, wie *Penicillium glaucum* und *Monilia candida* wurde ein an Allylcyanid erinnernder Geruch erzeugt, der nach einigen Tagen verschwand, obwohl noch genügend Sinigrin vorhanden war, u. die Pilzentw. zunahm. Eine B. von Senföl kann daher höchstens in äußerst geringer Menge stattfinden. Reinzuchten von *Saccharomyces*arten, einer *Mycoderma*- und einer *Torula*art waren ebenfalls nicht im Stande, aus Sinigrin Senföl zu bilden. Auch Kulturen zahlreicher Bakterienarten, die bei Ggw. von Sinigrin in mineralischen Zuckernährslgg. gezogen wurden, liefsen keine Senfölbildung erkennen. Nur einige, wie *Micrococc. flavescens*, *Bac. mesentericus fuscus*, *Bact. lactis aerogenes*, *Bact. prodigiosum* und *Bac. cyanogenes* lieferten einen eigentümlichen lauchartigen Geruch; es ist daher in bezug auf diese noch ein leiser Zweifel möglich, doch spricht gegen die Fähigkeit, das Sinigrin unter B. von Senföl zu zersetzen, die grofse Schärfe des Senfölgewuches, das schnelle Verschwinden des Lauchgeruches aus der Nährslg., die nicht sichtlich gehemmte Entw. der Kulturen in Sinigrinlsg. und das Verhalten der Bakterien zu Senföl selbst. In gezuckerter Nährslg., in der sich die Mikroorganismen kräftig entwickelten, hemmte Senföl in der Konzentration 1:10000 die Entw. vollständig, verzögerte bei 1:100000 sehr stark, rief jedoch auch bei Überschufs von ungel. Senföl (1:10000) in einer bereits entwickelten Zucht keine Abtötung hervor. Bei großem Überschufs von ungel. Senföl (1:1000) verhalten sich die einzelnen Bakterien verschieden, einige wurden getötet, andere nicht. Auch die Art der Nährslg. ist von Einflufs, ferner wurde bei manchen Arten auch eine allmähliche Gewöhnung beobachtet. Die Fähigkeit, das Sinigrin unter B. von Senföl zu zersetzen, ist demnach jedenfalls keine allgemeine Eigenschaft der Bakterien und Pilze, sondern im besten Falle an besondere Organismen dieser Klasse geknüpft. Aus weiteren Verss. mit einer Reihe von Spaltpilzen ergab sich deutlich, dafs von den geprüften Arten keine einzige im Stande war, das Sinigrin als C-, bzw. als N-Quelle heran-

zuziehen. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 645–59. Juli. Wien. Lab. f. Gärungsphysiol. u. Bakteriolog. an d. techn. Hochschule.) MACH.

G. Köck, *Ein für Österreich neuer Rosenschädling*. Vf. schildert eine in Rosenkulturen großen Schaden verursachende Krankheit, die durch eine bisher nur als saprophytisch beobachtete Coniothyriumart verursacht wird. Diese Art ist jedenfalls mit dem kürzlich von LAUBERT (Arbb. d. biol. Abt. f. Land- u. Forstwirtschaft. am kais. Ges.-Amt 4. Heft 5) bei Berlin, in Oberschlesien und Mecklenburg beobachteten Coniothyrium Wernsdorffiae identisch. Impfvers. an gesunden Rosen gelangen nicht, wahrscheinlich findet Infektion nur unter besonders günstigen Umständen (unzweckmäßiges Einwintern) statt. Die angestellten Bekämpfungsvers. lassen bisher noch kein Urteil über den Wert der benutzten Fungicide zu. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 660–66. Juli. Wien. Landw.-bakteriolog. u. Pflanzenschutzstation.) MACH.

### Mineralogische und geologische Chemie.

F. Osmond und G. Cartaud, *Druck- oder Schlagfiguren auf kristallisierten, weichen Metallen*. Da die erzielbaren Druckfiguren den durch Schlag hervorgebrachten gleichen, untersucht man am besten die ersteren, weil man den Druck regulieren u. mittels Gewichten genau bestimmen kann. Vf. untersuchten mit dem Mikroskop die Druckfiguren, welche sie erhielten, indem sie eine an einem beweglichen Hebelarm befestigte Nadel senkrecht auf eine polierte Eisenfläche setzten u. an das Ende des Hebels Gewichte hingen. Es stellte sich heraus, daß die Druckfiguren zur Symmetrie des Kristalls und zu dessen feinerem Bau in Beziehung stehen ganz ähnlich wie die Ätzfiguren. Man wird demnach erwarten dürfen, daß man mit ihrer Hilfe zwei im nämlichen System kristallisierende Körper unterscheiden kann, und ferner, daß man durch sie auf die kristallographische Orientierung zu schließen vermag. Eine praktische Bedeutung können damit die Druckfiguren bei der Best. der Bruchfestigkeit von Eisen und weichem Stahl erhalten. Da ferner die Druckfiguren auf gehämmertem Eisen viel kleiner sind als auf gehärtetem, da sie sich nach etwaigen Biegestellen hin ändern, so darf man von ihnen Aufklärung über manche chemisch oder physikalisch nicht wohl erklärbare Erscheinung erwarten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 122–24. [10/7.\*]) HAZARD.

Pierre Weiss u. J. Kunz, *Thermische Veränderungen der Magnetisierung von Pyrrhotin und seiner kristallinischen Gruppierung*. Pyrrhotin verliert seinen Ferromagnetismus bei 348°, und auch unterhalb dieses Punktes variieren seine magnetischen Eigenschaften mit der Temperatur. Beim Studium dieser Erscheinungen ergab es sich, daß es zwei Arten von Pyrrhotinkristallen gibt; die früher mitgeteilten Ergebnisse (S. 72 u. 269) beziehen sich nur auf die normalen Kristalle, die anomalen unterscheiden sich von den normalen umso mehr, je höher die Temperatur ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 182–84. [17/7.\*]) SACKUR.

P. Weiss, *Hysteresis der Magnetisierung des Pyrrhotins* (cf. S. 72. 269. 507). Es wurde die Hysteresiskurve für Pyrrhotin aufgenommen. Die Versuchsergebnisse stimmen vorzüglich mit einer theoretisch abgeleiteten Formel überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 245–47. [24/7.\*]) SACKUR.

C. Rimatori, *Gewichtsanalytische und spektroskopische Untersuchungen neuer sardinischer Blenden*. (Vergl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. I. 277;



C. 1904. I. 1370). Die analysierten Blenden, 15 an der Zahl, von verschiedenen Lokalitäten Sardiniens, enthielten stets *Kadmium* (Spuren bis 1,66%), ferner in 10 Fällen *Kupfer* (meist nur Spuren, in 2 Fällen 1—1,5%). Bei einem Zn-Gehalt von 47,54—65,71 und einem S-Gehalt von 32,2—33,77% enthielten die Blenden noch *Eisen*, in 7 Fällen sogar mehr als 10 (bis 18%); derartige Blenden sind als zur Varietät *Marmatit* gehörig anzusehen. In den meisten Blenden fand sich ferner etwas *Mangan* (Spuren bis zu 1,3%), in einem Falle stieg der Mangangehalt auf 5,81%, wie bisher noch nicht in Blenden beobachtet worden. Bemerkenswert ist, daß 2 Blenden Spuren von *Wismut* enthielten; dieses Metall ist bisher nur in einer Blende von Joachimsthal gefunden worden. Spektroskopisch wurde außer den Linien von H, Cd, Zn, Cu, Fe und Bi, d. h. außer den in den einzelnen Blenden aufgefundenen Elementen, noch in 8 Blenden *Indium* nachgewiesen, in 2 Blenden fand sich daneben *Gallium*. In einer Probe wurde der Indiumgehalt zu 0,0243% ermittelt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 688—96. 18/6. Cagliari. Mineralog. und geolog. Univ.-Museum.) ROTH-Breslau.

D. Mawson und T. H. Laby, *Radioaktivität und Auftreten von Radium in australischen Erzen*. Die betr. Mineralien wurden mit einem WILSONSchen Elektroskop auf ihre Radioaktivität geprüft und mit  $U_2O_5$  verglichen. Zur Emanationsprüfung wurden 40 g gepulvert und im Verbrennungsrohr erhitzt. Das entstehende Gas wurde mit der Luftpumpe abgesaugt und in einen Metallcylinder übergeführt, in dem seine Leitfähigkeit gemessen werden konnte. Es zeigten sich nur zwei Erze als sehr stark aktiv, nämlich *Eukenit* und *Torbernit*, die übrigen waren inaktiv oder besaßen weniger als 10% der Aktivität des Uranoxyds. Aus der Zerfallsgeschwindigkeit der Emanation wurde geschlossen, daß vier der untersuchten Mineralien Ra enthielten. Bemerkenswert ist, daß in einem *Gadolinit*, welcher Helium enthielt, kein Ra gefunden werden konnte. (Chem. News 92. 39—41. 28/7. 1905. [5/10.\* 1904.] Ref. nach Journ. and Proc. Roy. Soc. of N. S. Wales. Sidney. Chem. Lab. Univ.) SACKUR.

C. Hlawatsch, *Der Rasplit von Sumidouro, Minas Geraës (Brasilien)*. An dem aus goldführenden Sanden stammenden Vorkommnis stellte bereits HUSSAK (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1903. 723—25) Messungen an. FLORENCE fand D. 3,465. Vf. gibt die Konstanten: 1,3440 : 1 : 1,1136,  $\beta = 107^\circ 33'$ . (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1905. 422—27. 15/7. [Juni]. Wien.) HAZARD.

L. Milch, *Über magmatische Resorption und porphyrische Struktur*. In den granitporphyrischen Ganggesteinen des Riesengebirges weisen sämtliche als Einsprenglinge auftretende Mineralarten häufig Zeichen magmatischer Korrosion auf. Die Erörterung der Frage, unter welchen Umständen überhaupt bei Ganggesteinen eine Resorption verschiedener Komponenten eintreten kann, führte zu einer neuen Ansicht über eine bei allen Erstarrungsgesteinen mögliche Entstehungsweise porphyrischer Strukturen. Es liefs sich erweisen, daß die seitherigen Erklärungen der Resorptionsvorgänge für die bei jenen Granitporphyren zu beobachtenden Verhältnisse nicht ausreichen, indem hier die in einer Feldspatquarzgrundmasse liegenden Feldspäte u. Quarze korrodiert sind. Eingetreten ist die Korrosion nach Abscheidung der Einsprenglinge, aber vor der Verfestigung des Hauptteiles der Grundmasse, demnach in der Zeit des Emporsteigens, resp. Emporgeprelftwerdens des Magmas. Bei letzterem Vorgange kommen naturgemäß die oberen, bereits in Kristallisation befindlichen Magmaschichten mit den tieferen, heißeren, vielleicht infolge von Differentiation auch chemisch abweichenden Magmapartien in Berührung, und es liegt nahe, in dieser Vermischung die Ursache der Korrosion zu erblicken. Mit

dieser Annahme kann man tatsächlich viel seither Unerklärliches verstehen, wie das Zusammentreten einer ganzen Anzahl von Einsprenglingen, deren launenhafte Verteilung, die Existenz von Einsprenglingen, die eigentlich im chemischen Bestand des Gesteins unmöglich sind, z. B. großen Quarzen in einem recht basischen Gestein etc. etc. Die porphyrische Struktur im ganzen wird durch diese Mischungstheorie verständlich, es wird erklärlich, warum sich die Ausscheidungsreihenfolge oft nicht mit der bei Tiefengesteinen deckt, warum ferner entschieden oft eine örtliche Regelung in Bezug auf das Vorhandensein und die Natur der Einsprenglinge eintritt. Schliesslich erklärt auch die Mischungstheorie die Existenz mancher gemischten Gänge, indem eine Spalte von ursprünglich untereinander angeordneten, chemisch differenzierten Magmaschichten ausgefüllt werden kann. Dabei braucht das zunächst eindringende Material nicht das vorher höchst gelegene zu sein, sondern aus der Tiefe kann heisseres, flüssigeres Magma durch die bereits zähen Oberflächenschichten hindurchbrechen und zunächst die randlichen Partien der Gangspalte überziehen. (N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 1—32.) HAZARD.

C. Oehsenius, *Übereinstimmung der geologischen und chemischen Bildungsverhältnisse in unseren Kalilagern*. Vf. sucht die in den letzten Jahren durch VAN'T HOFF und seine Mitarbeiter angestellten Laboratoriumsverss. in Einklang mit den vom ihm seit einem Menschenalter studierten geologischen Verhältnissen zu bringen. Als das untere Steinsalz sich 1000 m mächtig niedergeschlagen hatte, war die Salzbucht noch nicht vollständig vom Meere abgeschlossen, so daß aus der Mutterlauge die Jodide, das Lithium, die meisten Bromide und ein Teil des Chlormagnesiums in das Meer zurückkehren konnten. Nun schob sich eine Barre zwischen das offene Meer und den Busen, so daß sich in letzterem die K- und Mg-Salze niederschlagen mußten, auf ihnen lagerte sich mineralischer Detritus ab, der schützend wirkte, als das Meer von neuem eindrang und das obere Steinsalz brachte. W. sickerte in die schon erstarrte M. der Edelsalze ein, lokale höhere Temperaturen waren, wie zahlreiche Beobachtungen ergeben haben, möglich, und nun erst kam es zur B. der Nebensalze. Bei diesem Entwicklungsgange stehen die geologischen Verhältnisse in Einklang mit den Laboratoriumsverss., es haben danach beim Festwerden der Salze zunächst nur Steinsalz, Kieserit, Carnallit mit lokalem Polyhalit (Syngenit, Krugit) und untergeordnetem Sylvit und Bischofit existiert, alles übrige ist später entstanden, und zwar bei einer mittleren Temperatur von 40°, welche Wärmelinie sich lokal natürlich nach oben oder unten verschoben haben mag. (Z. f. pr. Geologie 13. 167—79. 25/5.) ETZOLD.

A. E. Törnebohm, *Der Eisenvorrat Schwedens im Vergleich mit dem anderer Länder*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten Eisenvorkommen der Welt u. vergleicht sie mit den Erzvorräten Schwedens. (Z. f. angew. Ch. 18. 1179—82. 28/7.) WOX.

H. Münster, *Die Brauneisenerzlagerstätten des Seen- und Ohmtales am Nordrand des Vogelsgebirges*. Das Basaltgebiet des Vogelsberges besitzt hauptsächlich in seinem nordwestlichen Teile Lagerstätten von Brauneisenerz, auf denen seit einigen Jahren ein nicht unbedeutender Bergbau umgeht. Es liegen in der Hauptsache zu blaugrauen oder gelblichen, tonigen MM. verwiterte Basalte u. Tuffe vor, durch die sich in der mannigfaltigsten Weise bis höchstens 10 cm mächtige Schnüre u. Bänder eines derb kristallinen Brauneisensteines hindurchziehen. Vf. analysierte sowohl die verschiedenen Erzvorkommnisse, wie die Strombasalte, aus denen sie hervorgegangen sind, und kommt auf Grund seiner Unterss. dahin, daß gewichtige Gründe für die Einw. postvulkanischer Thermen im Sinne von CHELIUS sprechen

Beschränkung der Erze auf eine Zone; Vorhandensein von Spalten in denselben, chemische Zus. dieser Umsetzungszone). (Z. f. pr. Geologie 13. 242—58. 1/7.)

ETZOLD.

F. Katzer, *Zur Genesis der Zzubaner Eisenerzlager (Böhmen)*. KREJČI und HELMHACKER fassen das Lager als Rest einer sideritischen Kalksteinbank auf, aus der durch W. das meiste Ca-Carbonat weggeführt wurde; Vf. zeigt (hauptsächlich an der Erhaltungsweise der zahlreichen Brachiopoden), daß im Gegenteil eine Zufuhr von Eisenbicarbonat stattgefunden haben muß. Der Kalkspat des Gesteins wurde dabei in Dicarbonat übergeführt, welches ebenso wie der Aragonit der Molluskenschalen wegging und durch Eisencarbonat ersetzt wurde. Später erfolgte dann noch Zufuhr von Kieselsäure. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 390—91. 29/7.)

ETZOLD.

Domenico Lovisato, *Der Centrolith im kupferhaltigen Lager von Bena (d) e Padru bei Oziere (Sassari)*. Vergl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. II. 43; C. 1904. II. 843.) Bei der Prüfung von quarzhaltigem Gestein von Bena (d) e Padru beobachtete Vf. braunrote bis fast schwarze Kriställchen, die nach der Analyse von RMATORI in % enthielten: 17,71 SiO<sub>2</sub>, 60,02 PbO, 1,55 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 18,87 MnO<sub>2</sub>, 0,33 CaO, 1,79 H<sub>2</sub>O, sowie Spuren von CuO und MgO. Es handelt sich demnach um eine Varietät von *Centrolith*, die in ihrem chemischen Verhalten dem typischen Centrolith von Chile, in ihrer Zus. mehr dem schwedischen entspricht, von beiden Varietäten sich aber durch ihr V., ihre geringe Härte (etwa 4) u. ihre geringere D. (etwa 5,4 bei 16,3°) unterscheidet. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 696—99. 18/6.)

ROTH-Breslau.

H. Merensky, *Die goldführenden Erzvorkommen der Murchison Range im nord-östlichen Transvaal*. Die V. werden als Kontaktlagerstätten, entstanden durch Metamorphose kalkhaltiger, alten, kristallinen Schiefen eingelagerter Zonen, aufgefaßt. Von Interesse ist die Grube LOUIS MOOR, in der mehrere Körper eines glasigen, schön entwickelten Tremolits anscheinend Freigold in primärer Form führen, wenigstens sind Kiese oder deren Zersetzungsprod. bis zu den erreichten Teufen von 70 m noch nicht nachgewiesen worden. (Z. f. prakt. Geologie 13. 258 bis 261. 1/7.)

ETZOLD.

L. Schaub, *Über den Quarzporit von Penmaenmawr in Wales und seine Schlierenbildungen*. Das ganz dichte bis mittelkörnige, hell- oder dunkelgraue, auch gelbliche oder grünliche Gestein läßt makroskopisch nur dunklen Pyroxen, grauen Feldspat und weissen Quarz erkennen. U. Mk. konstatiert man holokristalline Beschaffenheit, Feldspat, Quarz, rhombischen (Enstatit) u. monoklinen Pyroxen, braune und grünliche Hornblende, Titaneisen u. Magnetit, ferner spärlich Apatit, Chlorit, Epidot, Glimmer u. Kalkspat. Der Charakter des Gesteins wird durch Plagioklas, Enstatit, Augit u. Quarz bestimmt, demnach ist dasselbe als augitführender Quarzporit zu bezeichnen. Eigentümlich sind die zahlreichen Schlieren, welche im allgemeinen aus den zuletzt ausgeschiedenen Mineralien des Magmas, nämlich Quarz, Mikroschriftgranit, Orthoklas und Augit bestehen, zu denen oft in großer Menge Prehnit kommt. Dieselben sind teils grau, teils grün in verschiedenen Nuancen und gehören zu den histrogenetischen Schlieren, stellen also die letzten Einsickerungen des Magmas in das bereits fast verfestigte, von Kontraktionsklüften und

	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
1.	60,48	3,55	2,95	5,79	16,07	3,23
2.	69,53	1,99	1,27	8,87	12,98	1,02
3.	69,33	2,26	0,79	11,53	12,62	0,79

Spalten zerrissene Magma dar. Analysen: 1. des dichten Gesteins, 2. einer grauen, 3. einer grasgrünen Schliere.

	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Glühverl.	Summe	D.
1.	Sp.	1,70	3,92	1,80	99,49	2,766
2.	Sp.	1,85	0,94	1,29	99,74	2,687
3.	Sp.	Sp.	Sp.	2,66	99,98	2,798.

(N. Jahrb. f. Mineral. 1905. I. 93—121.)

HAZARD.

P. de Wilde, *Über das Gold im Meerwasser*. Bereits 1866 sprach WURTZ die Vermutung aus, daß Gold im Meerwasser enthalten sei, und seit dieser Zeit haben die Verss., jenen Goldgehalt sicher nachzuweisen, quantitativ zu bestimmen und auszubeuten nicht aufgehört. Besonders eingehend haben sich SONSTADT und LIVERSIDGE mit diesen Fragen beschäftigt und verschiedene chemische Methoden ausgearbeitet. Nach dem letztgenannten Autor enthält die Tonne Meerwasser bei Sydney 0,032—0,064 g Gold. Unter der Annahme, daß 0,064 g in der Tonne enthalten sind, und daß das Meer einen Inhalt von 400 000 000 englischen Kubikmeilen hat, sind in ihm 100 000 000 000 Tonnen Gold enthalten. Dividiert man diese Schätzung, um das sichere Minimum zu erhalten, mit 100, so behält man immer noch 1 000 000 000 Tonnen im Werte von 2790844 000 000 000 Mark übrig. Da man schätzt, daß das vom Menschen auf der Erde bis jetzt überhaupt gewonnene Gold etwa gleich einem Würfel von 10 m Seitenlänge, 19 290 000 kg Gewicht und 53 039 784 000 Mark Wert ist, so repräsentiert das Meergold das 126fache der eben genannten Summe, welche, wie man wohl sagen darf, die Geschichte der Menschheit bestimmt hat. Vf. beschreibt die verschiedenen zum Nachweis und zur event. Gewinnung des Meergoldes vorgeschlagenen und angewandten chemischen Methoden u. bereichert deren Zahl um eine, die er sich durch ein belgisches Patent hat schützen lassen. Man schüttet dabei eine salzsaure Lsg. von Zinnchlorür in hinreichender Menge in das Meereswasser, um alles in demselben enthaltene Gold in Cassiuspurpur zu verwandeln. Dann setzt man unter Umrühren ungefähr 0,5 kg gelöschten Kalk pro Tonne W. hinzu, wodurch auf Kosten des im Meerwasser enthaltenen Magnesiumchlorürs sich weißes, flockiges Magnesiumhydrat ausscheidet, den Goldpurpur an sich reißt und rasch zu Boden fällt. Indem man immer neues W. in dieser Weise behandelt, kann man den Goldgehalt des Magnesiumoxydhydrats nach und nach bis auf 15,5% steigern. Ein etwaiger Überschuss von Zinnchlorür wird durch den Kalk in Zinnoxidhydrat umgewandelt, das sich mit dem MgO-Hydrat abscheidet und, mit diesem gemischt, die Fähigkeit besitzt, auch den gesamten Goldgehalt in Goldpurpur umzuwandeln. Das auf einem von beiden Wegen im MgO-Hydrat gebundene Gold kann man dann nach dem Cyan- oder irgend einem anderen Verf. rein gewinnen. Obgleich die Verss., die Vf. selbst angestellt hat, nicht alle wirklich befriedigend waren, ist er doch von der Möglichkeit der Gewinnung des Meergoldes überzeugt, nur würde es Sache der Ingenieure sein, einen möglichst billigen Betrieb ins Werk zu setzen. Er selbst denkt sich diesen Betrieb ähnlich wie den, durch den man die im Meere suspendierte Kreide niederschlägt. — In neuester Zeit haben die Herren CIANTAR in London ein englisches und ein belgisches Patent auf ein Verfahren genommen, mittels dessen sie im Meerwasser Quecksilber durch Rühren außerordentlich fein verteilen und auf diese Weise das Gold amalgamieren wollen. Noch jüngeren Datums ist die Nachricht, daß eine große englische Gesellschaft in der B. begriffen ist, welche unter WILLIAM RAMSAYS Beirat Verss. unternehmen und ihr Verf. nicht durch ein Patent schützen lassen, sondern als Geschäftsgeheimnis bewahren will. Vf. ist der Überzeugung, daß es nicht schwer sein wird, die Gewinnung des Meergoldes

ökonomisch möglich und lukrativ zu gestalten, wenn in der Tonne Meerwasser wenigstens 0,032 g Au enthalten sind. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 19. 559 bis 580. 15/6. [Juni]. Genf.) HAZARD.

L. Cayeux, *Mineralgehalt der Quellwässer von Paris*. Vf. fand in dem ockerigen Filtrerrückstand von Pariser Quellwässern folgende nach der Häufigkeit ihres Auftretens geordnete, vom W. transportierte (klastische) Stoffe: Ton, Quarz (bis 0,52 mm Durchmesser), Pyrit, Rutil, Calciumphosphat, Orthoklas, Mikroklin, Magnetit, Glaukonit, Korund, Turmalin, Granat, Zirkon, ferner Kreidebröckchen und Feuersteinsplitterchen. Von Organismen fand sich eine Kreideforaminifere und zu lebenden Arten gehörige Süßwasserdiatomeen. Im W. entstanden, vom Vf. als sekundär bezeichnet, sind Limonit in unregelmäßigen Körnern und kohlenaurer Kalk (Rhomboeder, unregelmäßige Körner, Säulen, einzeln oder in fächerartiger Gruppierung). Aus diesen Funden ergibt sich eine ziemlich starke Transportkraft der Quellwässer unter Tage und die Existenz leichter Verbindungswege zwischen Oberfläche und Quelltiefe. Vf. vermutet, daß man bei genauer Kenntnis der geologischen Verhältnisse aus den Filtrerrückständen den Weg der Wässer unter Tage mit großer Sicherheit feststellen kann, und daß diese suspendierten Stoffe eine medizinische Bedeutung gewinnen können, wenn sie in den menschlichen Körper aus unfiltriertem W. gelangen und hier mechanisch reizend wirken. (C. r. d. Acad. des sciences 141. 229—31. [17/7.\*]) HAZARD.

F. Rinne, *Physikalisch-chemische Bemerkungen über technisches und meteorisches Eisen*. Vf. erläutert zunächst die verschiedenen in der Siderologie vorkommenden Bezeichnungen und setzt sie in Parallele zu solchen der Mineralogie, bezw. Meteoritenkunde, sodann erörtert er die Struktur- und Kristallisationsverhältnisse jener Stoffe. In außerordentlich anschaulicher Weise zeigt er darauf an einem Erstarrungs- und Umstehungsschema von Eisen mit Kohlenstoff, wie sich die am künstlichen Eisen gemachten Beobachtungen vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus erklären lassen. Besonders ausführlich ist schließlic die Erstarrung und das Umstehen des Eisennickels behandelt und gezeigt, wie sich die Legierungen verteilen, wenn auf der Abszissenachse der Ni-Gehalt und auf der Ordinatenachse die Temperaturen angegeben werden. Die verschiedenen in der Meteoritenkunde unterschiedenen Stoffe erhalten dann gesonderte Bildungsfelder und bilden physikalisch-chemische Gruppen, denen Vf. Bezeichnungen gibt. (N. Jahrb. f. Mineral. 1905. I. 122—58.) HAZARD.

A. Brun u. A. Jaquerod, *Einige Untersuchungen über den Vulkanismus*. Von der inhaltreichen Arbeit können an dieser Stelle bloß die Ergebnisse mitgeteilt werden, bezüglich der sehr interessanten analytischen und synthetischen Details muß auf das Original verwiesen werden. Die Gase sind in der Lava chemisch gebunden vorhanden; die sie liefernden Stoffe können bei den Mittelmeervulkanen klar nachgewiesen werden, es sind Stickstoff, Kohlenwasserstoff- u. Chlorsiliciumverb. Wird irgend ein solche Verb. enthaltendes Gestein erwärmt, so erfolgt eine Explosion, infolgedessen sind die Gase unabhängig von der Natur des Magmas. Die Explosionstemperatur eines Magmas wird durch den F. seines Glases angegeben. Folgende vulkanische Phasen lassen sich unterscheiden: 0—825° Verflüchtigung des tellurischen W., 825° Beginn der Entwicklung von Chlorürdämpfen, 874—1100° Explosionstemperaturen, die bei den verschiedenen Gesteinen sehr voneinander abweichen, 1100° mittlere Temperatur der fließenden Lava. Ist das Stadium des Paroxysmus eines Vulkanes vorüber, so wiederholen sich die eben genannten Phasen im umgekehrten Sinne, gleiches gilt von einem Lavastrom mit seiner Entfernung

von der Bocca. Solange ein Vulkan eine weiße Wolke von Chlorüren aufsteigen läßt, solange enthält er einen der Explosionstemperatur nahen Herd. Er befindet sich also in einem dauernden kritischen Stadium. Wasserdampf als solcher dürfte den Eruptivmagmen fremd sein, so entweicht z. B. bei Obsidianen das W. völlig bei 300°, aber erst bei 1000° erfolgt eine Explosion und liefert ein trockenes Gas. Die Regengüsse, die bei Eruptionen beobachtet werden, dürften von den tellurischen Wässern herrühren, die beim Erwachen der Tätigkeit eines Vulkanes in großem Maße verflüchtigt werden. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 19. 439—50. 15/5. 589 bis 606. 15/6. [April]. Genf.) HAZARD.

### Analytische Chemie.

K. Ulsch, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Trockensubstanz*. Durch einen geschlossenen cylindrischen Kupferkessel von 36 cm Länge und 18 cm Durchmesser gehen 19 dünnwandige Kupferrohre, die zur Aufnahme von der Rohrweite genau angepaßten Trockenschiffchen dienen. Der Kessel wird etwa zur Hälfte mit W. beschickt, durch eine Flamme erhitzt, bis aus einem auf der Oberseite angebrachten Hahn Dampf entströmt, und alle Luft verdrängt ist. Schließt man hierauf den Hahn, so tritt ein einfaches Hg-Manometer in Tätigkeit, das nach Art der bekannten Thermoregulatoren die Temperatur auf konstanter Höhe hält und früher (Z. f. ges. Brauw. 1890. 373) beschrieben wurde. Bei angeheiztem Kessel geht ein kräftiger Luftstrom durch die Röhre, der durch einen der Eintrittsöffnung gegenüberliegend angebrachten Schornstein von 50 cm Höhe unterhalten wird. Zum Einsetzen, bezw. Auswechseln der Schiffchen ist die unterhalb des Schornsteins angebrachte Rauchkammer mittels einer Klappe zu öffnen. Es kann auch in indifferenten Gasen oder im Vakuum getrocknet werden. Der App. ist gesetzlich geschützt und wird von der Firma WAGNER & MUNK, München (auf Wunsch auch in anderen Abmessungen) hergestellt. (Z. f. ges. Brauw. 28. 453—55. 7/7.) MACH.

Wohltmann u. Ph. Schneider, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Ammoniakabsorption des Bodens*. Senkrecht stehende, graduierte Glasröhren mit Kühlmantel tauchen mit dem unteren Ende in Quecksilber; ein Dreiwegehahn am oberen Ende gestattet das Vollaugen mit Hg (durch Verb. mit der Luftpumpe) und Füllen mit trockenem Ammoniak. Man füllt den App. mit Hg, verdrängt das Hg durch NH<sub>3</sub> und kühlt auf 15° ab. Bringt man dann in Würfel gepresste Bodenstückchen von unten in die Röhren, so läßt sich aus der Steighöhe des Hg die Absorptionsfähigkeit des betreffenden Bodens bestimmen. (Chem.-Ztg. 29. 810—11. 29/7. Halle. Bonn.) BLOCH.

Hans H. Pringsheim u. James A. Gibson, *Über den Gebrauch des Natrium-superoxyds zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen*. Das von PRINGSHEIM (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 4244; 37. 324; Amer. Chem. J. 31. 386; C. 1904. I. 401. 1427; II. 262. 1345) zur Halogen-, Phosphor- und Arsen-, von V. KONEK (Z. f. angew. Ch. 16. 516; C. 1904. II. 151) zur Schwefel-Best. in organischen Stoffen vorgeschlagene Natrium-superoxyd versagt, wie Vf. durch eine Reihe von Analysen dartun, auch bei solchen Substanzen nicht, die, wie z. B. die  $\beta$ -Halogen-anthrachinone, von HNO<sub>3</sub> erst bei extrem hoher Temperatur zerstört werden. — Die bisher dem Verf. anhaftende Unzuträglichkeit, daß größere Flüssigkeitsmengen zu filtrieren waren, läßt sich durch Anwendung von NaHSO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an Stelle freier wss. schwefeliger S. zur Reduktion der Chlorate etc. umgehen. — Die Verunreinigung des Halogensilbers durch Ag-Sulfat wird vermieden, wenn man der

Fl. vor der Fällung 3 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  hinzusetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2459—61. 22/7. [Juni.] Cambridge. Mass. Chem. Lab. d. HARVARD-UNIV.) STELZNER.

Léo Vignon, *Nachweis von freiem, weißem Phosphor im Schwefelphosphor des Handels.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 805—15. 20/7. — C. 1905. II. 166.)  
DÜSTERBEHN.

Ferd. M. Meyer, *Über die Prüfung des Zementes.* Vf. glaubt in der Veröffentlichung von SCHREIBER (Z. f. angew. Ch. 18. 726; C. 1905. I. 1747) eine Reihe von Angaben, die sich auf Zement beziehen, nicht unwidersprochen lassen zu dürfen. Bei der Prüfung auf Volumenbeständigkeit ist das Verbleiben der Proben in wassergesättigter Luft die Hauptsache, der Lichtabschluss ist ganz nebensächlich. Für die Best. der bituminösen Substanz neben  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u.  $\text{CaCO}_3$  wird die Bekanntgabe der angewendeten Methode vermisst. Bei der mitgeteilten Betonanalyse wird die Richtigkeit einiger Zahlen angezweifelt, eventuell als Erklärung des schlechten Haltens vom Vf. irgend eine Gipswirkung für möglich gehalten. Aus der gegebenen Analyse auf schlechten Zement zu schließen, dazu ist gar kein Anhalt gegeben. (Z. f. angew. Ch. 18. 1178—79. 28/7. [24/6.] Malstatt-Burbach.) WOX.

L. Tschugaew, *Über ein neues, empfindliches Reagens auf Nickel.* Als schärfste Probe auf Nickel mußte bisher die durch Alkalithiocarbonate hervorgerufene Rotfärbung gelten, aber auch diese Rk. wird durch Kobalt erheblich beeinträchtigt. — Bei Anwendung des vom Vf. zum Nachweis von Ni vorgeschlagenen  $\alpha$ -Dimethylglyoxims,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , tritt ein derartiger Übelstand jedoch nicht hervor: Man macht die zu prüfende Fl. stark ammoniakalisch und schüttelt mehrmals durch, um etwa vorhandene Co-Salze zu komplexen Kobaltiaten zu oxydieren; dann trägt man gepulvertes Dioxim ein und erhitzt zum Sieden. Ist die Ni-Lsg. nicht allzu verd., so fällt ein scharlachroter Nd. aus; bei kleineren Ni-Mengen, z. B. bei Ausführung der Rk. mit den käuflichen Co-Salzen, zeigt sich ein roter Schaum; sind nur Spuren von Ni vorhanden, so setzt die gelbliche Lsg. beim Erkalten einen rosa Nd. ab, den man mit etwas W. nachwäscht, trocknet und aus Chlf. + A. umkristallisiert. Man erhält dann rote Nadelchen der Zusammensetzung:  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{Ni} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \end{array} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ . — Mit 0,1 mg Ni in Ggw. von 500 mg Co tritt die Rk. noch deutlich ein; die Empfindlichkeitsgrenze für reine oder sehr kobaltarme Ni-Lsgg. liegt unterhalb 1:400000. — Das  $\alpha$ -Dimethylglyoxim ist von KAHLBAUM erhältlich; man kann es sich aber auch nach der vom Vf. gegebenen Vorschrift ohne größere Mühe durch Nitrosieren und Oximieren von Methylacetessigester selbst darstellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2520—22. 22/7. [6/7.] Moskau. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

L. L. de Koninck, *Über das Verfahren von T. C. Cloud zur kolorimetrischen Bestimmung des Wismuts in Kupfer und seinen Erzen.* Nach dem Verf. von CLOUD, das auf der wechselnden Färbung eines Bleijodidnd. bei Ggw. verschiedener Mengen Wismut beruht (J. Soc. Chem. Ind. 23. 523; C. 1904. II. 732), läßt sich Wismut noch in Mengen von 0,02—0,03 mg pro 100 ccm Lsg. mit Sicherheit bestimmen. Bei Anwesenheit von mehr als 2 mg Bi pro 100 ccm Lsg. werden die Resultate weniger genau; in diesem Fall hält Vf. die kolorimetrische Best. des Bi nach der Intensität der Gelbfärbung, welche Wismutlsgg. mit Jodkalium annehmen, für besser. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 19. 91—94. April [Jan.] 1905. Lüttich. Analyt. Univ.-Lab.) BLOCH.

Heyward Scudder, *Der Nachweis von Methylalkohol.* Vf. bespricht zusam-

menfassend die bisher angegebenen Methoden zum *Nachweis von Methylalkohol* in Äthylalkohol. Die Geruchsproben werden als vollkommen unzuverlässig gekennzeichnet. Die Farbproben beruhen, mit Ausnahme der von RICHE u. BARDY (C. r. d. l'Acad. des sciences 80. 1876) angegebenen, sehr zeitraubenden u. wenig empfindlichen Probe, auf der Oxydation des A. zu Formaldehyd, Methylal oder Ameisensäure u. Prüfung der Oxydationsprodd. durch verschiedene Reagenzien. Es werden die Schwierigkeiten und Fehlerquellen der folgenden Proben besprochen: MILLERSche Probe (ALLEN, „Commercial Organic Analysis“, 3. Aufl., I. S. 81), TRILLATSche Probe (Ann. Chim. anal. appl. 4. 42; C. 99. I. 153), die ROBINESche Modifikation der letzteren (Ann. Chim. anal. appl. 6. 128. 171; C. 1901. I. 1117. 1390), die MULLIKEN-SCUDDERSche Probe (Amer. Chem. J. 21. 266; C. 99. I. 998), die später angegebene Modifikation der letzteren (Amer. Chem. J. 24. 444; C. 1900. II. 1294), die Probe der U. S. Pharmakopöe (SADTLER, Amer. Journ. Pharm. 77. 106; C. 1905. I. 1113), die MULLIKENSche Probe (U. S. Dept. Agr., Bureau of Chemistry Bull. 65. 73), die PRESCOTTSche Probe (Pharmaceut. Archiv. 4. 86; C. 1901. II. 562), die HAIGHSche Probe (Pharmaceut. Review. 21. 404; C. 1903. II. 1215) und die SANGLÉ-FERRIÈRE-CUMIASSESche Probe (Ann. Chim. anal. appl. 8. 82; C. 1903. I. 898).

Vf. empfiehlt, wenn nicht vorausgesetzt wird, daß nur sehr kleine Mengen Methylalkohol zugegen sind, zuerst die einfache MULLIKEN-SCUDDERSche Probe anzuwenden, die innerhalb weniger Minuten den Nachweis von 8—10% ermöglicht, sodann die U. S. P.-Probe, mittels derer sich 2% in 15 Minuten nachweisen lassen. Geben diese negative Resultate, so ist, falls Anzeichen für die Gegenwart von  $\text{CH}_3\text{OH}$  vorhanden sind, die TRILLATSche Probe, die ca. 5 Stdn. erfordert, anzuwenden, doch empfiehlt Vf. im letzteren Falle, als noch schneller durchführbar, 25 ccm des Alkoholgemisches dreimal unter Anwendung eines HEMPELSchen Aufsatzes zu destillieren, so daß zuerst 15, dann 7,5 u. schließlich 2 ccm gewonnen werden. 1 ccm dieser letzten Fraktion wird verdünnt, mit einer erhitzten Kupferspirale oxydiert u. mit Resorcin geprüft. Es konnte auf diese Weise 1%  $\text{CH}_3\text{OH}$  nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 892—906. Juli. Chemist-Club. New-York City.)

ALEXANDER.

#### Karl Braun, *Zur quantitativen Bestimmung des Glycerins in Unterlaugen.*

Nach Besprechung einiger älterer Verff. teilt Vf. ein rein maßanalytisches Verf. mit, bei welchem das Glycerin durch Kaliumdichromat oxydiert und dessen Überschufs jodometrisch bestimmt wird. Sonstige organische Körper, Nitrate u. Chloride, müssen abwesend sein. In 25 ccm Unterlage entfernt man Chloride durch einen Überschufs von Silberoxyd, organische Verunreinigungen durch Bleiessig u. pulverisierten kohlensauen Kalk, zum Schluß gibt man noch eine Messerspitze voll Tierkohle zu, füllt auf ein bestimmtes Vol., läßt gut absitzen u. verwendet 5 ccm der Lsg., die man mit 50 ccm W. verd. Man kocht 1 Stunde lang mit 10 ccm einer  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. (68,60 g : 1 l) + 10 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbade, neutralisiert dann mit NaOH, setzt zur Lsg. des Nd. von Chromhydroxyd vorsichtig tropfenweise verd. Salzsäure zu u. nach Zusatz von Jodkaliumlsg. noch weiter etwa 5 ccm konz. Salzsäure. Das ausgeschiedene Jod wird, mit Stärke als Indikator, mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. 1 ccm Dichromatlsg. = 0,092 g Glycerin. Nach einer zweiten Arbeitsweise fängt Vf. die bei der Oxydation von 1 ccm filtrierter Unterlage durch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  auf. Die nach dieser Methode gewonnenen Resultate sollen mit den nach anderen Verff. erzielten sehr gut übereinstimmen. (Chem.-Ztg. 29. 763—65. 19/7.)

Woy.

von Raumer, *Die Verwendung der Gärmethoden im Laboratorium, ein Beitrag zur Kenntnis des Stärkesirups.* Vf. hat Verss. angestellt, wie sich Prefshefen, die



nach verschiedenen Verff. hergestellt waren, Zuckermischungen gegenüber, wie sie in Marmeladen vorliegen, oder gegen Kapillärsirup verhalten. Die nach dem alten Wiener Hefebereitungsverf. hergestellten Prefshefen verhielten sich ganz abweichend von gewöhnlicher Prefshefe. Die Dextrine wurden in sehr verschiedenem Grade angegriffen, wobei die unvergorenen gebliebenen Dextrine von den höchst vergärenden Hefen das niedrigste spezifische Drehungsvermögen hatten. Offenbar ist der unvergorene Rest verschieden stark durch die verschiedenen Hefenzyme hydrolysiert worden. Solange reingezüchtete Hefen in allen Laboratorien nicht jederzeit in der gewünschten Menge zur Verfügung stehen, kann nur mit untergäriger Bierhefe ein völlig einwandfreies Ergebnis bei Best. der Dextrine erzielt werden. Weinhefen sind völlig auszuschließen.

Gelegentlich dieser Unters. ist Vf. auf die alte Streitfrage zurückgekommen, ob im Stärkesirup Maltose vorhanden ist. Auf Grund seines reichen analytischen Materials, bei dem auch eine Vergärung mit dem *Saccharomyces Marxianus* durchgeführt wurde, hält Vf. die Ggw. von Maltose für erwiesen. — Der von ihm untersuchte Kapillärsirup enthielt 20,0% Glucose, 13,9% Maltose, 37,5% Dextrin. Die neuesten Arbeiten auf diesem Gebiete von HÖNIG (Z. f. Unters. Nahr.-Genusm. 5. 641; C. 1902. II. 668) und RÖSSING (Z. f. öffentl. Ch. 10. 277; C. 1904. II. 855) können nach Vfs. Ansicht die Frage nicht in entgegengesetztem Sinne entscheiden, solange der Widerspruch in beiden Arbeiten, die trotz der entgegengesetzten Voraussetzungen die gleichen Resultate zeigten, nicht geklärt ist. (Z. f. Unters. Nahr.-Genusm. 9. 705—26. 15/6. Erlangen.)

WOY.

**Hermann Matthes**, *Die Beurteilung mehlhaltiger Marzipanwaren*. Eine thüringer Firma bringt seit einiger Zeit eine „verbesserte Backstoff-Marzipanmasse“ u. eine dto. Mandelnusfm. in den Handel, von denen erstere 2,46%, letztere 3,24% reine Stärke enthält, u. zwar als Kartoffel- u. Bohnenmehl zugesetzt. Vf. kann in einem derartigen Mehlzusatz nur eine Nahrungsmittelfälschung sehen, da Marzipan eine Zubereitung aus Mandeln und Zucker mit geringen Mengen Gewürzstoffen ist. Jeder andere Zusatz müßte deklariert werden. Der Höchstgehalt an Zucker wäre zweckmäßig ebenfalls festzulegen, u. zwar auf 35%. (Z. f. Unters. Nahr.-Genusm. 9. 726—29. 15/6. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie der Univ.) Woy.

**H. Lührig u. A. Segin**, *Zum Nachweis von Talkum in Müllereiprodukten*. Das Verf. von MATTHE u. MÜLLER (Z. f. öffentl. Ch. 11. 76; C. 1905. I. 1279) hat sich in der Praxis so gut bewährt, dafs andere Verff., die auf Veraschung u. Best. des MgO-Gehaltes beruhen, als überflüssig erscheinen, da sie umständlicher sind, ohne genauer zu sein. Speckstein ist in HCl beim Kochen bis zu etwa 6% l. Für den qualitativen Nachweis des Specksteins ist es das einfachste, einen mit W. angefeuchteten Glasstab in den Graupen einige Male herumzuführen und ihn auf dem Objektträger abzustreichen. Ein Blick auf das nötigenfalls mit Jodlsg. behandelte Präparat lehrt sofort, ob gröfsere Mengen von Talkum vorhanden sind oder nicht. Vff. haben Graupen angetroffen, die bis 0,964% Speckstein enthielten. Rund 43% der untersuchten Proben hatten keinen Specksteinzusatz. (Chem.-Ztg. 29. 782—83. 26/7. Chemnitz. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.)

WOY.

**C. B. Cochran**, *Die Bestimmung von Fett in Nahrungsmitteln für Kinder und Kranke*. Die Best. von Fett im Trockenrückstand verdünnter zuckerhaltiger kondensierter Milch ist bekanntlich nach den üblichen Methoden durch Extraktion mit Lösungsmitteln nicht durchführbar und wird meist nach der von LEACH (Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 589; C. 1900. II. 786) modifizierten BABCOCKSchen Methode ausgeführt. Vf. gibt für diesen Zweck die folgende Methode an: In einer mit

Seitentubus versehenen Flasche werden 5 ccm Milch mit 2,5 ccm 80%iger Essigsäure u. einem gleichen Volumen konz.  $H_2SO_4$  versetzt. Das Gemisch wird in h. W. erwärmt, bis es eine kaffeebraune Färbung angenommen hat. Dann wird abkühlen gelassen, 5 ccm Ä. zugesetzt u. wieder im Wasserbade erwärmt, bis der Ä. verdampft ist. Es findet sich dann eine Schicht von Fett auf der Oberfläche der Fl. Durch Eingießen von h. W. wird das Seitenrohr gereinigt u. die Fettschicht in den engen Hals der Flasche gebracht, der so graduiert ist, daß Zehntelprocente abgelesen werden können. Bei Kindermehlen werden 1,72 g des Pulvers in den Seitentubus gebracht, durch 5 ccm W. so weit als möglich gelöst, und dann wird weiter wie bei Anwendung von Milch verfahren. Das Resultat ist mit 3 zu multiplizieren, da die Graduierung der Flasche für 5 ccm Milch bestimmt ist. Bei gesüßter kondensierter Milch wird 1 g in 4 g W. gelöst u. das Resultat mit 5 multipliziert. Die Gestalt der Flasche ist von nebensächlicher Bedeutung, wenn dafür gesorgt ist, daß die Ätherdämpfe leicht entweichen können, u. die Höhe der Fettsäule mit genügender Genauigkeit abgelesen werden kann. Die Methode gibt vergleichbare Resultate in Fällen, wo Methoden, wie die BABCOCKSche, versagen, weil die großen Mengen  $H_2SO_4$ , die erforderlich sind, ein zu starkes Verkohlen verursachen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 906—9. Juli. West Chester Pa.) ALEX.

Hermann Matthes, *Über mehthaltiges Cornedbeef*. Vf. hat in einem in Deutschland hergestellten Cornedbeef 1,5% Mehl gefunden. Dem Geschmack nach war minderwertiges Fleisch genommen worden, dem durch die Verkleisterung mit Mehl die Schnittfestigkeit gegeben werden sollte. Die Probe wurde beanstandet. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 9. 732. 15/6. Jona. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie der Univ.) Woy.

Th. Sv. Thomsen, *Über die Fettbestimmung in fettarmer Milch*. Bei vergleichenden Unterss., die mit Mischungen von Butter- und Magermilch, bezw. W. ausgeführt wurden, wurde festgestellt, daß die für die Mischungen berechneten Werte bei Anwendung der GOTTLIEBSchen Methode sehr befriedigend mit den gefundenen übereinstimmten, während der durch die Extraktionsmethode ermittelte Fettgehalt in den Mischungen in fast allen Fällen höher war als der berechnete und zuweilen den nach GOTTLIEB ermittelten beinahe erreichte. Da wahrscheinlich die eingetrockneten Eiweißstoffe die Fettpartikelchen einhüllen und der Extraktion entziehen, versuchte Vf. durch Peptonisieren mit Pepsin und HCl den Einfluß der Eiweißstoffe auszuschalten. Es wurde nun in allen Fällen die gleiche Fettmenge gefunden, sowohl wenn das Fett nach GOTTLIEB vor dem Peptonisieren der Milch, als auch wenn es in der peptonisierten Milch nach GOTTLIEB oder nach der Extraktionsmethode bestimmt wurde. Bezüglich der in dem nach GOTTLIEB isolierten Fett vorkommenden Verunreinigungen kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß sie so minimal sind, daß ihnen keine Bedeutung zukommt. Bei der Unters. fettarmer Milch ist daher der GOTTLIEBSchen Methode der Vorzug zu geben. (Landw. Vers.-Stat. 62. 387—99. 18/7. Kopenhagen. Lab. von V. STEIN.) MACH.

Hermann C. Lythgoe, *Die optischen Eigenschaften von Ricinusöl, Lebertran, Klauenöl und einiger ätherischer Öle*. Nach verschiedenen Autoren ist Ricinusöl optisch-aktiv, während ALLEN angibt, daß alle von ihm untersuchten Proben inaktiv gewesen seien. DEERING und REDWOOD (LEWKOWITSCH, „Oils, Fats and Waxes“, S. 420) haben bei Best. des Drehungsvermögens des Ricinusöls im LAURENTSchen Polarimeter (200 mm-Rohr) zwischen  $+7,6$  und  $+9,7^\circ$  ( $= 21,9-23^\circ$  VENTZKE) liegende Zahlen erhalten. Dem entsprechen die Resultate, die Vf. bei den Unterss. einer großen Anzahl von Proben erhalten haben. Aus den bei reinen

Proben ermittelten Zahlen haben Vff. die Werte für das ZEISSsche Butterrefraktometer für jeden halben Grad zwischen 15 u. 35°, sowie die entsprechenden Werte für  $n_D$  berechnet und in einer Tabelle zusammengestellt. Eben solche Tabellen wurden für das Drehungsvermögen von *Lebertran* und *Klauenöl* zusammengestellt. Beim Lebertran (Butterrefraktometerzahl bei 20° 80,6,  $n_D = 1,4787$ ) sind die Schwankungen größer, als beim Ricinusöl. Sie betragen bei ca. 20 Proben maximal  $\pm 1,3$ , im Durchschnitt  $\pm 0,6$ . 4 Proben von reinem *Klauenöl* zeigten folgende Konstanten:  $D^{16}$  0,9133—0,9148; Butterrefraktometerzahl bei 20° 63,3—63,6; Jodzahl (HANUS) 71,3—73,1.

Es werden sodann noch für eine Reihe *ätherischer Öle* folgende Konstanten angegeben. *Pfefferminzöl*  $D^{16}$  0,9056, Drehungsvermögen (100 mm-Rohr)  $-79,7^\circ$  (VENTZKE),  $n_D$  (20°) = 1,4614. — *Süßes Pomeranzenöl*  $D^{16}$  0,8501, Drehungsvermögen  $+272,8^\circ$  (V),  $n_D$  (20°) = 1,4731. — *Bitteres Pomeranzenöl*  $D^{16}$  0,8523, Drehungsvermögen  $+266,6^\circ$  (V),  $n_D$  (20°) = 1,4738. — *Citronenöl*  $D^{16}$  0,8590, Drehungsvermögen  $+175,0^\circ$  (V),  $n_D$  (20°) = 1,4744. — *Citronellöl*  $D^{16}$  0,8996, Drehungsvermögen  $-36,6^\circ$  (V),  $n_D$  (20°) = 1,4813. — *Muskatnufsöl*  $D^{16}$  0,9090, Drehungsvermögen  $+45,7^\circ$  (V),  $n_D$  (20°) = 1,4834. — *Lemongrasöl*  $D^{16}$  0,9070, Drehungsvermögen  $-10,0^\circ$  (V),  $n_D$  (20°) = 1,4858. — *Krauseminzöl*  $D^{16}$  0,9310, Drehungsvermögen  $-126,4^\circ$  (V),  $n_D$  (20°) = 1,4858. — *Nelkenöl*  $D^{16}$  1,0502, Drehungsvermögen  $-3,1^\circ$  (V),  $n_D$  (20°) = 1,5313. — *Wintergrünöl*  $D^{16}$  1,1865, Drehungsvermögen  $-0,1^\circ$  (V),  $n_D$  (20°) = 1,5363. — *Cassiaöl*  $D^{16}$  1,0666, Drehungsvermögen  $+0,7^\circ$  (V),  $n_D$  (20°) = 1,5998. — *Zimtöl*  $D^{16}$  1,0395, Drehungsvermögen  $-0,3^\circ$  (V),  $n_D$  (20°) = 1,6029. Die angegebenen Konstanten sind der Durchschnitt der an einer großen Zahl von Proben vorgenommenen Bestst. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 887—92. Juli. Food and Drug Insp. of the Mass. State Board of Health.)

ALEXANDER.

Über einige in der *Kottonölindustrie gebräuchliche Laboratoriumsmethoden*. (Forts. v. S. 170.) Bei der Analyse von *Baumwollsamenkuchen* empfiehlt sich, eine Portion von der Mitte u. Seite jedes Kuchens zu nehmen u. in einer Kaffeemühle oder in einem eisernen Mörser gut zu zerkleinern. Bestimmt werden W., Öl, Eiweiss, Ätherextrakt (Harzsubstanzen etc.), Rohfaser, Asche und Kohlehydrate nach bekannten Methoden; zur Best. von delint, d. h. der kurzen Baumwollfaser werden 50 g des feingemahlten Kuchens durch ein 60-maschiges Sieb gebracht und die zurückgehaltenen, zusammengepressten Fasern gewogen. Zur Unterscheidung zwischen ungeschälten ägyptischen und indischen Kuchen siebt man den im Mörser zerstoßenen Kuchen durch ein 60-maschiges Sieb. Die zurückbleibenden Schalenbruchstücke sind bei ägyptischen Kuchen praktisch frei von kurzen Baumwollfasern, bei indischen sind sie dagegen teilweise mit kurzer, verfilzter Faser bedeckt. Ferner dienen folgende Rkk. zur Unterscheidung:

	Indischer Kuchen	Ägyptischer Kuchen
Man weicht die Schalen 5 Min. in h. W. ein.	Das W. färbt sich braun.	Das W. bleibt ungefärbt.
Man versetzt den wss. Auszug mit verd. NaOH.	Sofort rotbraune Färbung.	Sehr hellgelbe Färbung.
Zu vorstehender alkal. Lsg. setzt man im Überschufs konz. $HNO_3$ .	Die rotbraune Farbe wird dunkler, u. es scheiden sich gelbe Flocken aus.	Die gelbe Färbung vertieft sich, aber es tritt kein Nd. ein.

Bezüglich der Unters. von Baumwollsamemehl, Baumwollsamenschalen, Schalen-

mehl (gemahlene Schalen) und Raffinationsschlamm — Best. von W., Öl, Gesamtfettsäuren, Mehl u. Nichtseife — sei auf das Original verwiesen. (Oil and Colourman's J. 1905. 1814; Seifensiederzeitung 32. 550. 19/7. und 586—87. 2/8.)

ROTH-Breslau.

Francis Marre, *Die Wirkungen der Dialyse auf den Alkoholtiter der Weine*. Nach BOUFFARD, Studium über die Ursachen, die den Alkoholtiter der Weine schwanken lassen. (Rev. de Viticulture 1904.) BOUFFARD hat bei seinen diesbezüglichen Unterss. festgestellt: a) Die Weine der Presse können alkoholreicher sein als die Tropfweine. In vitro ergaben sich hierbei ziemlich große Differenzen, in der Praxis aber sind sie nur gering, betragen höchstens 1° u. hängen von der Arbeit des Kelterns ab. b) Diese Erscheinung wird durch den ungleichen osmotischen Austausch zwischen dem im freien Most gebildeten A. und dem nicht vergärenden in den ganzen Trauben enthaltenen Zucker bedingt. Da in die Beeren, die später den Presswein geben, mehr A. ein- als Zucker austritt, ergibt sich eine mehr scheinbare als wirkliche Anreicherung an A. und alkoholisierbaren Stoffen. c) Schliesslich aber tritt auch der Reservezucker in die Beeren durch die Osmose aus und vergärt; der Unterschied zu Gunsten der Pressweine nimmt demnach allmählich ab und verschwindet schliesslich vollständig bei genügend langer Gärzeit. d) Überhaupt ist bei einer vollständig gut gekelterten Weinlese die Osmose nur gering, und der alkoh. Titer wenig verschieden. Es kann sogar vorkommen, dass der letzte Wein der Presse, der durch sehr starken Druck gewonnen wird, alkoholärmer ist. — In der Praxis wird man bei der Weinbereitung, einige spezielle Fälle abgesehen, zweckmässig die Kelterung so vollkommen wie möglich machen, um so eine raschere u. vollständigere Vergärung zu erzielen. (Revue générale de Chimie pure et appl. [7] 8. 253—56. 23/7. [9/5.] Tressant [Hérault].) ROTH-Breslau.

J. Gordon Parker u. V. Casaburi, *Eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von löslichem Leder in Gerbbrühen*. In den ersten Stadien der Lederbereitung wird die Haut durch Einw. von Bakterien u. Salzen teilweise in einen besonderen I. Zustand übergeführt (ein als Peptonisierung bezeichneter Prozess), in welchem sie mit Tannin Verbb. eingeht, die im Überschuss von Tannin oder in SS. I. sind. PARKER hat schon früher (Leather Trades Rev. 1899. 333) versucht, die Menge dieses gel. Leders auf Grund von N-Best. zu ermitteln. EARP (Leather Trades Rev. 38. 321) hat neuerdings in gleicher Richtung gearbeitet. Vf. benutzen jetzt folgende Methode: 200 ccm der nicht filtrierten Gerbbrühe werden in einem Becherglase mit 25 ccm einer konz. Lsg. von Na-Acetat versetzt u. so lange Ferriacetat zugegeben, bis sich keine Fällung mehr zeigt. Hierdurch werden alle Gerbstoffverbb. einschliesslich der mit I. Leder gefällt, Ammonsalze aber I. gelassen. Man filtriert, wäscht gut aus u. bestimmt im Nd. u. Filter den N-Gehalt, aus dem man die Menge des vorhandenen Leders berechnen kann. Verss. mit Chinin- oder Morphinacetat oder Formaldehyd als Fällungsmittel führten zu keinem befriedigendem Ergebnis. Alte Brühen enthielten bis 0,5% I. Leder. (Collegium 1905. 210—12. 1/7. [Juni.] London. Leather Ind. Labor. HEROLDS Inst. Bermondsey.)

Woy.

## Technische Chemie.

M. Feigensohn, *Über das gegenwärtige Fabrikationswesen der wichtigsten Aluminiumpräparate*. Vf. bespricht die Herst. von  $Al_2O_3$ , von Al-Sulfat und des Ultramarins. (Chem.-Ztg. 29. 783—86. 26/7.)

Woy.

F. Winteler, *Über Bleiweißfabrikation in Amerika*. In den Vereinigten

Staaten ist eine praktische Art der Bleiweißdarst. im Gebrauch, die in Deutschland noch nicht bekannt zu sein scheint. Das Blei wird in gußeisernen Kesseln geschmolzen, wonach man es durch eine Reihe nebeneinanderliegender Röhren in eine Kammer aus Mauerwerk fließen läßt, wo ein Dampfstrahl, der unter einem Winkel von  $45^\circ$  gegen die Röhren bläst, das ausfließende Metall zerstäubt. Das erhaltene sandige Produkt wird gesiebt und so von unbrauchbarem, zusammengeballtem Material, das wieder verschmolzen wird, getrennt. 1500—2000 kg Bleisand werden nun in hölzerne rotierende Trommeln gleichzeitig mit verd. Essigsäure gegeben. Das Zugeben der Essigsäure erfolgt in 3 Portionen u. wird in folgender Weise ausgeführt: 40 kg Essigsäure von 80% werden in demselben Gewicht W. verd. u. am ersten Tage des Rotierens  $\frac{1}{3}$ , ein weiteres Drittel am dritten Tage u. der Rest am fünften Tage zugegeben. Die Umwandlungsdauer erfordert sieben Tage, in welcher Zeit ständig Luft, filtrierte Verbrennungsgase und etwas Wasserdampf eingeblasen werden. Etwas nicht umgewandeltes Blei ballt sich in der Trommel zusammen. Der Inhalt kommt nach sieben Tagen in einen Mischapp., wo die M. mit W. gemahlen wird; von da läuft der dünne Brei auf eine Holzrinne mit Querleisten, denen ähnlich, die zum Goldschlämmen verwendet werden. Hier werden Bleikörnchen zurückgehalten. Es folgt eine weitere Behandlung in Schlämmbottichen mit Sodalg., worauf das gewonnene Bleiweiß entweder getrocknet oder noch feucht mit Öl angerieben wird und dann fertige Handelsware vorstellt. (Z. f. angew. Ch. 18. 1179. 28/7. [4/7.]) Woy.

F. Wüst und P. Wolff, *Das Verhalten des Koksschwefels im Hochofen*. Die Vff. prüften, ob durch Einw. der Hochofengase auf Koks bei verschiedenen Temperaturen der Gehalt an S im Koks beeinflusst würde. Sie bestimmten zu diesem Zweck den Gehalt eines Kokes an Sulfid-, Sulfat- und organischem Schwefel und untersuchten das Verhalten dieses Koksschwefels gegen gut gereinigten Sauerstoff, Wasserstoff, Wasserdampf, Stickstoff, gegen Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Hochofengas in einem elektrischen Widerstandsofen, System HERAEUS, bei hoher Temperatur (gemessen durch ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement), indem sie die entstehenden Prodd.  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$  und organischen S (Glühverlust) bestimmten; sie diskutieren die Schwefelbilanz des Hochofens und kommen am Schluss zu folgenden Ergebnissen: Der Koksschwefel gelangt im Hochofen, entgegen der allgemein üblichen Anschauung, nicht unversehrt bis vor die Formen des Hochofens, sondern wird zu einem großen Teil schon vorher durch die aufsteigenden Hochofengase verflüchtigt, dann aus den Gasen zum größten Teil von dem Möller aufgenommen und gelangt erst so vor die Formen des Hochofens. Bei  $800^\circ$  wird der S aus den S-haltigen Hochofengasen hauptsächlich durch die Oxyde des Eisens aufgenommen, von  $800^\circ$  an hauptsächlich vom Kalk.

Aus dem experimentellen Teil sei hervorgehoben: Die Neigung des Koksschwefels, mit O eine höhere Oxydationsstufe als  $SO_2$  einzugehen, wächst mit steigender Temperatur und zunehmendem Überschuss an O. — Mit H ist das Bestreben,  $H_2S$  zu bilden, ebenfalls bei höherer Temperatur und längerer Einwirkungsdauer größer. Bei  $1000^\circ$  ist etwas mehr als die Hälfte des Gesamtschwefels vergast. Auf diesem Wege könnte eine *Entschwefelung im Koksofen* herbeigeführt werden, ohne daß eine Verminderung der Koksausbeute (Entschwefelung durch Wasserdampf, komprimierte Luft) statthat. — Mit Wasserdampf findet die Vergasung des S sehr rasch statt, die Glühverluste sind sehr hoch, der H im status nascendi wirkt energischer  $H_2S$ -bildend, es erfolgt auch B. von  $SO_2$  und  $SO_3$ , die aber gegen die B. von  $H_2S$  zurücktritt. — Beim Überleiten von Stickstoff bei  $1000^\circ$  wird mit den KW-stoffen ein Teil des organisch gebundenen S weggeführt. — Mit Kohlenoxyd hat sich wahrscheinlich Kohlenoxysulfid gebildet, das in den Vorlagen sofort zu

H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> zersetzt worden ist. — Durch Kohlensäure wird der S oxydiert:  $2\text{CO}_2 + \text{S} = 2\text{CO} + \text{SO}_2$  (ohne B. von COS); dabei wird eine größere Menge SO<sub>2</sub> gebildet. — Die ausgiebige Absorption des Koksschwefels durch Kalkstein fällt mit dessen Dissociation zu CO<sub>2</sub> u. Kalkerde zusammen; dabei verwandelt sich CaO in CaS u. CaSO<sub>4</sub>. (Stahl u. Eisen 25. 585—90. 15/5. 695—99. 15/6. Aachen. Eisenhüttenmännisches Inst. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

W. Windisch, *Die Gersten der Ernten 1904 und die „weissen“ Biere der letzten Kampagne*. Das abweichende Verhalten der Gersten von 1904 erklärt sich nach den im Laufe des Jahres gemachten Beobachtungen in vielen Fällen dadurch, daß die Gersten „unterreif“ waren, das völlige Ausreifen bei späterer Gelegenheit zu Ende zu führen suchten und daher vielfach schlecht ankeimten oder das Wachstum nach einiger Zeit einstellten. Vf. ist es gelungen, aus einer solchen Gerste durch Weiche und darauf folgende geeignete Behandlung und 8-tägiges Lagern ein tadelloses Malz zu erzeugen. Bezüglich der Ursache der „weissen“ Biere, d. i. des auch dem Filter nicht weichenden bleichen Scheines vermutet Vf., daß hier zwischen Albumosen und unl. Eiweißstoffen stehende Körper in Frage kommen können, und daß durch zu langes Kochen der Würze gewisse wenn auch geringe Anteile der bereits koagulierten Eiweißstoffe unter dem Einfluß der sauren Bestandteile der Würze abgebaut werden u. wieder gel. werden können, wahrscheinlich Stoffe kolloidaler Natur. Durch das Hochkurzmaisverf. konnte der Fehler vielfach behoben werden. Doch können hierbei auch stickstofffreie Stoffe in Betracht kommen; z. B. hat sich bei einer abnormen Gerste nach 2-monatlichem Lagern, währenddem sie stark schwitzte und häufig bearbeitet wurde, neben Verschiebungen in den Eiweißstoffen auch eine auffallende Änderung in dem Drehungsvermögen der Gerstenauszüge gezeigt. Daher verdient auch das Studium der N-freien Substanzen, besonders der zur Klasse der Pektinkörper gehörenden Stoffe vollste Beachtung. (Wchschr. f. Brauerei 22. 373—75. 8/7.) MACH.

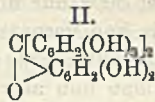
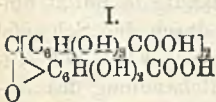
T. A. Gerrard, *Freies und unverseifbares Fett in den Waschseifen*. Von einer brauchbaren Seife hat man zu verlangen, daß sie mindestens 62% Fettsäuren enthalte. Man pflegt aber keinen Wert auf den Gehalt der Seife an *Unverseifbarem* zu legen. Eine gute Seife darf aber nach Vf. höchstens 0,6% unverseifbares Fett enthalten, was natürlich von den zur Seifendarst. benutzten Fetten abhängt. Eine erfolgreiche Waschwirkung läßt sich aber nur dann erzielen, wenn das in der Seife noch vorhandene freie Fett neutralisiert wird. Seife aus weißem Talg war die beste für die Wäscherei. Der Gehalt an *Unverseifbarem* beträgt a) bei *weißem Talg* — vom Vf. selbst ausgeschm. und mit einer schwachen NaOH-Lsg. raffiniert — 0,02—0,03%, b) bei *braunem Talg* 0,2—0,65%, c) *Knochenfett* 0,4, 0,78 u. 2,42% (*Benzinknochenfett*, das noch etwas Bzn. enthielt), d) *Leimfett* 1,45, 1,8, 2,2, 2,67 u. 7,1%, e) *Oleïn* 1,2, 1,8, 1,83, 2,3, 3,7, 5,4 u. 8,6% und f) bei *Wollfett* von 7—50%. Eine Seife, die über 1% unverseifbares Fett enthält, ist nach Vf. nicht mehr geeignet, eine wirksame Waschwirkung zu entfalten. — In der an den Vortrag sich anschließenden Diskussion weist TROTMANN darauf hin, daß zur Extraktion von Knochenfetten vielfach ein Bzn. diene, das hochsiedende Fraktionen enthalte, die sich nur schwer aus den Fetten wieder entfernen lassen. Ferner habe Wolle, weit mehr als Baumwolle, die Fähigkeit, Fette zu absorbieren und trotz wiederholten Auswaschens mit W. zurückzuhalten. So enthielten mit Ä. entfettete Wollsträhne nach dem Waschen mit Seife, der überschüssiges Fett hinzugefügt worden, trotz wiederholten Ausspülens mit W. noch 0,25% freies Fett. Die Folge hiervon sind Flecken beim nachfolgenden Färben. Auf Anfragen von PENTECOST u. ARCHBUTT erwiderte Vf., daß das Unverseifbare in den Oleïnen wohl auf eine Überhitzung

bei der Dest., vielleicht aber auch auf eine Verfälschung zurückzuführen sei, und daß Fette mit einem hohen Gehalt an Unverseifbarem in kleinen Portionen bei der Herst. der Haushalt- u. Carbolseifen verbraucht werden. (Americ. Soap J.; Seifensiederzeitung 32. 586. 2/8.)  
 ROTH-Breslau.

**A. Müller-Jacobs, Über Anwendung der Amide höherer Fettsäuren zur Papierleimung.** Durch WURSTER ist mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen, daß bei der Papierleimung mit Harzseife es nicht so sehr die sich bildende Al-Harzseife ist, die auf die Fasern wasserdichtend wirkt, als das überschüssige Harz, das sich im Zustande allerfeinster Verteilung im Papierbrei als milchiger Nd. ausscheidet. Daß die im W. vorhandene CO<sub>2</sub> durch Zers. der Harzseife eine irgendwie erhebliche Rolle spielen kann, wie WURSTER weiter annimmt, bezweifelt Vf. entschieden. Bei der Leimung mit Wachsseifen spielt nach WUBSTER der Myricylalkohol, der sich in der wasserl. Cerotin- u. Palmitinsäureseife emulgiert vorfindet, die Hauptrolle.

Vf. hat nun gefunden, daß *Stearamid*, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>·CO·NH<sub>2</sub>, in der Rohschmelze infolge deren Gehalt an unveränderter Ammoniakseife in W. zwar swl. ist, bei längerem Kochen aber, und namentlich bei Zugabe von etwas Soda jedoch völlig in Lsg. geht. Bei starker Verdünnung scheidet sich dann das Stearamid in äußerst feiner Suspension aus, die z. B. durch ein Filter unverändert durchgeht. Wird eine derartige milchige Emulsion von Stearamid dem Papierbrei im Holländer beigefügt u. hierauf eine verd. Lsg. von 1—2 T. Alaun oder die entsprechende geringere Menge von schwefelsaurer Tonerde eingetragen, so bewirkt sie eine vorzügliche Leimung des Papiers. Durch das spätere Heißkalandrieren oder Satinieren geht das Stearamid in den geschmolzenen Zustand über, wobei das Papier an Griff, Glanz und Wasserfestigkeit noch weiter gewinnt. Gleiche Verss. mit Stearanilid, mit Stearin (Triglycerid), Stearinsäureanhydrid u. mit Stearon blieben in ihrer leimenden Wirkung wesentlich hinter der milchigen Stearamidseifenlsg. zurück. (Z. f. angew. Ch. 18. 1141—43. 21/7. [Febr.] Huntington. L. I. ARMAND HEIGHTS.)  
 Woy.

**M. Nierenstein, Über das Tannophor CO.** (Vorläufige Mitteilung.) Nach VON BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 5. 25. 280. 1096) liefert *Pyrogallol* mit Formaldehyd einen in W. l. amorphen Körper, „der Leim fällt und sich überhaupt dem Tannin ähnlich verhält“. Während N. CARO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 947) u. KAHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1441; C. 98. I. 614) die BAEYERSche Beobachtung nicht weiter erwähnen, hat Vf. bei einer Wiederholung der BAEYERSchen Verss. mit Pyrogallol wie mit *Gallussäure* jedesmal neben den *Diphenylmethanen*, unl. in W., gelatinefällende, in W. ll. *Verbb.* erhalten. Das Kondensationsprod. aus Gallussäure erwies sich als die N. CAROSche *Hexaoxyaurincarbonsäure* (Formel I.), deren



B. neben der *Hexaoxydiphenylmethandicarbonssäure*, CH<sub>2</sub>[C<sub>6</sub>H(OH)<sub>3</sub>COOH]<sub>2</sub>, die VON BAEYERSche Beobachtung beim Pyrogallol veranschaulicht, wo wahrscheinlich eine *Verb.* der Formel II. entsteht. Vf.

erblickt in diesen Verss., die nach den verschiedensten Richtungen ausgedehnt werden sollen, eine Stütze für seine Annahme des *Tannophors CO* (vgl. S. 86) in den Gerbstoffen. (Collegium 1905. 221—22. 15/7. Leeds. Leather Industries Dep. der Univ.)  
 ROTH-Breslau.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 4r. Nr. 161262 vom 3/9. 1902. [30/6. 1905].

Joseph Armand Ernest Hubert Boullier, Paris, *Verfahren zum Tränken von Nitrozellulosefasern oder daraus hergestellten Geweben mit Leuchtsalzlösungen*. Um Nitrozellulosefasern, ohne sie wie bisher denitrieren zu müssen, zur Aufnahme großer Mengen von Leuchtsalzen fähig zu machen, werden sie nun einer Vorbehandlung mit Stoffen unterworfen, welche die Fasern aufquellen, ohne sie aufzulösen. Nach dem dann erfolgenden Imprägnieren mit Leuchtsalzlsg. werden sie dann in üblicher Weise, z. B. mittels Schwefelammonium, denitriert. Solche die Nitrozellulosefasern aufquellenden Stoffe sind z. B. *Ameisensäure*, *Essigsäure* u. *Salpetersäure* geeigneter Konzentration, auch A., mit ein wenig Ä. oder Aceton, überhaupt mit einer Fl. gemischt, die im Stande ist, Nitrozellulose aufzulösen. Das Auflösen der Nitrozellulose selbst wird durch die Ggw. der Fl., welche nicht lösend auf Nitrozellulose einwirkt, verhindert.

Kl. 6b. Nr. 161644 vom 22/11. 1904. [30/6. 1905].

Alexander Classen, Aachen, *Verfahren, Zuckrlösungen leicht vergärbär zu machen, welche aus gerbstoffhaltigen Hölzern oder anderem, zellulosehaltigem Material gewonnen sind*. Die aus gerbstoffhaltigen Hölzern (wie Eichen, Kastanien, Pappel, Buchen, Birken etc.) in üblicher Weise durch Invertierung der Zellulose gewonnenen Zuckerlsgg. besitzen nur einen geringen Grad von Vergärbbarkeit, was durch die Ggw. der durch Spaltung der Gerbsäure neben Zucker entstandenen *Gallussäure* veranlaßt wird. Wird daher diese entfernt, so verläuft die Gärung normal. Die Entfernung der Gallussäure geschieht nun dadurch, daß man sie als unl. Verb., am besten in Verb. mit einem Metall, ausfällt. Zu dem Zweck neutralisiert man in der Zuckerlsg. nach dem Hinzufügen einer Metallsalzlsg. (z. B. *Eisenoxydsulfat*) die freie S. mit Calciumcarbonat und fügt nach und nach Calciumhydroxyd in gepulvertem oder geschlämmtem Zustande, bis die Fl. schwach alkal. reagiert, hinzu. Der entstandene Nd. enthält dann neben Calciumsulfat und gallussaurem Eisen auch Eisenhydroxyd; er kann infolge des Gehaltes an letzterem zur Verarbeitung weiterer gallussäurehaltiger Zuckerlsgg. verwendet werden.

Kl. 12i. Nr. 161776 vom 20/4. 1904. [27/6. 1905].

Siegmond Metzl, Prag, *Verfahren zur Darstellung von Antimonoxyd aus Schwefelantimon und sulfidischen Antimonerzen*. Antimontrisulfid wird durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure selbst bei 300° nur unvollständig in Sulfat umgewandelt, wobei letzteres als basisches Salz und verunreinigt durch den Schwefel des Trisulfids, welcher in Lsg. verbleibt und durch eine besondere Vorahme entfernt werden muß, erhalten wird. Nimmt man nun aber die Behandlung des *Antimontrisulfids* mit Schwefelsäure in Ggw. von *Alkalisulfat*, selbst unter Anwendung von verd. Schwefelsäure vor, so wird der Antimongehalt des Sulfids quantitativ u. leicht bei einer Temperatur von nur 130° in Antimonsulfat übergeführt, wobei der Schwefel als schweflige S. in Gasform entweicht. Das Antimonsulfat wird allerdings in Form eines kristallisierten Doppelsalzes mit dem Alkalisulfat gewonnen. Aber diese Form ist für den Endzweck der Gewinnung von Antimonoxyd nur von Vorteil, denn aus diesem Doppelsalz läßt sich ebenfalls durch Behandlung mit W. der Antimongehalt in Form von Antimonoxyd quantitativ, und zwar in raschem Verlauf ausfällen, wobei die abgespaltene Schwefelsäure und das Alkalisulfat in



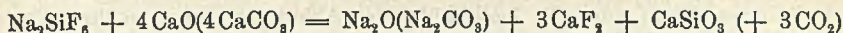
Gestalt einer sogleich zu einer neuen Operation verwendbaren Fl. zurückgewonnen werden. Die technische Bedeutung des Verf. liegt also in der gesteigerten Ausbeute an Antimonoxyd bei geringerem Wärmeverbrauch ohne die Erfordernis besonderer Operationen zur Entfernung des Schwefels und Wiederkonzentrierung der S. Wie mit Antimontrisulfid (*Schwefelantimon*, *Crudum*, *Antimonit*) ist das Verf. auch ausführbar mit einfachen sulfidischen Antimonerzen. An die Stelle von Alkalisulfaten können auch in Schwefelsäure l. Sulfate der alkal. Erden, insbesondere Magnesiumsulfat, treten.

Kl. 121. Nr. 161511 vom 21/6. 1902. [27/6. 1905].

**Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk bei Köln, Geschlossener Verdampfapparat für Sole und andere Salzlösungen.** Bei den bekannten geschlossenen Verdampfapparaten für Sole und andere Salzlsgg. sind Vorkehrungen getroffen, daß die Kristalle unmittelbar nach ihrer Entstehung zur Vermeidung von Krustenbildungen von den Heizflächen entfernt und aus dem Bereich der der Kristallbildung hinderlichen Wallungen des Apparateinhaltes gebracht werden. Um dieses zu erreichen, sind die App. aus mehreren Kammern zusammengestellt, nämlich der mit lotrechten Siederohren ausgestatteten Heizkammer, einer darunter befindlichen Speisekammer und einer über der Heizkammer angeordneten Dampfkammer, welche letztere zur Ableitung der Sole ein mittleres, durch die Heizkammer hindurchgehendes Rücklaufrohr besitzt. Bei diesen App. wird die Sole aus diesem Rücklaufrohr unmittelbar durch das eigene Gefälle oder auch unter Vermittlung einer an das Rohr angeschlossenen Pumpe in den nächsten oder auch denselben Verdampfer zur weiteren Verdampfung übergeleitet. Im Gegensatz hierzu mündet bei dem neuen Verdampfer dieser Art das Rücklaufrohr in eine Sammelkammer, welche den untersten Teil des App. bildet, und aus dem dann die Sole mittels einer Pumpe abgeleitet wird. In dieser Sammelkammer finden die aus den eigentlichen Verdampfräumen entfernten Kristalle Zeit u. Ruhe, sich bis zu der höchst erreichbaren Größe auszubilden, so daß größere Kristalle entstehen als bisher, u. diese mittels einer in der Saugleitung der Pumpe eingeschalteten Siebvorrichtung zurückgehalten werden können, die Sole also beim Wiedereintritt in denselben oder einen anderen Verdampfer von Kristallen befreit ist. Hierdurch wird eine Anhäufung der Kristalle in den Verdampfräumen und damit eine Verstopfung dieser sowie die Krustenbildung vermieden.

Kl. 121. Nr. 161795 vom 14/3. 1903. [30/6. 1905].

**Julius A. Reich, Wrasna (Mähren), Verfahren zur Darstellung von Ätzalkalien oder kohlen-sauren Alkalien durch Umsetzung von Kieselfluoralkali mit Ätzkalk oder kohlen-saurem Kalk, bezw. zur Wiedergewinnung der Kieselfluor-säure aus den hierbei sich ergebenden Rückständen.** Die auf der Umsetzung von Kieselfluoralkali durch Ätz- oder kohlen-sauren Kalk gemäß der Gleichung:



beruhenden Verf. zur Darst. von Ätz-, bezw. kohlen-saurem Alkali haben bis jetzt in der Technik keinen Erfolg gehabt, da erfahrungsgemäß aus den sich hierbei ergebenden kalkhaltigen Rückständen die Kieselfluor-säure nicht in gewerblich genügender Weise wiedergewonnen werden kann, da die Rückstände nicht nur in Salzsäure sehr unvollständig l., sondern auch schlecht und schwer auswaschbar sind, u. beim Behandeln mit Salzsäure ungenügende und schwankende Ausbeuten an *Kieselfluor-säure* geben. Dies wird nun dadurch vermieden, daß man die Rückstände, die bei der fraglichen Umsetzung nach dem Kochverf., bezw. event. auch nach dem in neuerer Zeit vorgeschlagenen Schmelzverf. erhalten sein können, für sich mit einer

weit größeren Menge, zweckmäßig mit etwa ebensoviel Kalk (in Form von Ätzkalk, Kalkmilch, Kalkhydrat) innig mischt, als zur völligen Umsetzung des Kieselfluoralkalis, bzw. zur völligen Absättigung des darin enthaltenen Siliciums u. Fluors erforderlich war. Da hierfür etwa die gleiche Menge Ätzkalk genügend ist, so mischt, bzw. kocht man nun die erhaltenen Rückstände für sich nochmals mit etwa der gleichen Gewichtsmenge Ätzkalk von dem Gewichte des angewendeten Kieselfluoralkalis, d. h. nochmals mit so viel Kalk, als zur völligen Absättigung des Siliciums und Fluors in dem Kieselfluoralkali erforderlich war. Zweckmäßig kann diese Kalkmenge schon vor oder während der Umsetzung des Kieselfluoralkalis zugegeben werden, wodurch die erforderliche innige Mischung besser und einfacher bewirkt und an Zeit gespart werden kann. Die Umsetzung erfolgt dann also mit einem ungemein großen Überschuss an Kalk, der etwa der gleichen Menge Kalk entspricht, die zur vollständigen Absättigung des Siliciums und Fluors gemäß der angegebenen Gleichung erforderlich ist. — Für die Praxis hat es sich als vorteilhaft erwiesen, um an Salzsäure zu sparen, auf eine nahezu theoretische Ausbeute zu verzichten und eine etwas geringere Kalkmenge anzuwenden, welche bei Anwendung von z. B. 5 Gewichtsteilen Kieselfluorkalium auf etwa 9 Gewichtsteile Ätzkalk bemessen werden kann.

**Kl. 21b. Nr. 161802** vom 13/11. 1903. [29/6. 1905].

**Kölner Akkumulatorenwerke Gottfried Hagen, Kalk b. Köln a. Rh., Verfahren zur Steigerung der Wirksamkeit von Elektrodenmassen aus schwerleitenden Metalloxyden oder Metalloxydhydraten bei Stromsammlern mit unveränderlichem Elektrolyten.** Man hat bereits die Reaktionsfähigkeit von Elektrodenmassen aus schwerleitenden Metalloxyden oder Metalloxydhydraten, z. B. Oxyden oder Hydroxyden von Eisen, Nickel u. dgl. durch Beigabe von Graphit in Form von Flittern oder Schuppen zu erhöhen gesucht, doch besitzen solche MM. noch einen sehr großen Leitungswiderstand. Zur weiteren Verbesserung der Leitfähigkeit solcher Elektrodenmassen mischt man nun die pulverisierte Metallverbindung zunächst innig mit äufsert fein pulverisiertem, chemisch reinem Graphit und setzt der so erhaltenen M. reinen kristallinischen Graphit in Form von Flittern oder Schuppen zu; aus letzteren wird auch der fein pulverisierte Graphit hergestellt.

**Kl. 21b. Nr. 162668** vom 11/3. 1904. [8/8. 1905].

**Paul Müller, Berlin, Elektrode für galvanische Elemente, welche Quecksilber mit Zinkstückchen als wirksamen Bestandteil in einem besonderen Gefäß enthält.** Zur Erzielung einer guten Ableitung und einer dauerhaften und festen Verb. besteht der Boden des mit Quecksilber und Zinkstückchen gefüllten Gefäßes aus einer Kohlenplatte, die mit einer Ableitungsstange durch Verschraubung oder in anderer Weise fest verbunden und mit Ausnahme des inneren Bodens mit Isoliermasse (Wachs od. dgl.) umgossen ist. Durch ein angegossenes, brückenartiges Querstück aus Isoliermasse kann auch die Isolierhülse der Ableitungsstange an ihrer Verbindungsstelle mit der Kohlenplatte vollständig nach außen hin abgeschlossen werden.

**Kl. 22r. Nr. 161424** vom 30/3. 1904. [22/6. 1905].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung lichtechter Lacke.** Die aus Azofarbstoffen der Naphtolsulfosäuren hergestellten Farblacke besitzen im allgemeinen keine gute Lichtechtigkeit und sind in dieser Hinsicht übertroffen worden durch Lacke aus den in den letzten Jahren für solche Zwecke hergestellten  $\beta$ -Naphtolazofarbstoffen, welche also im  $\beta$ -Naphtolrest keine Sulfogruppen enthalten. Dagegen zeigen nun die Farblacke aus Azo-

farbstoffen, welche aus diazotierten Aminobasen und  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure-1,4,8 erhalten werden, neben schönen Nuancen eine hervorragende Lichtechtheit.

Kl. 22<sub>g</sub>. Nr. 161213 vom 5/12. 1903. [19/6. 1905].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung undurchsichtiger Kollodium- oder Zelluloidschichten.** Kollodium- und Zelluloidlsgg. geben im allgemeinen beim Verdunsten ihres Lösungsmittels klare, durchsichtige Schichten (Häute), die man als sogenannte Films abziehen kann. Dagegen hinterlassen gewisse derartige Lsgg. beim Verdunsten des oder der Lösungsmittel zwar eine mehr oder weniger zusammenhängende M., die aber nicht durchsichtig und farblos, sondern undurchsichtig weiß ist. Es beruht dies auf einer ganzen oder teilweisen Ausscheidung, gewissermaßen einem Auskristallisieren der Kollodiumwolle, bevor das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Die Kollodiumlsgg., welche dieses Verhalten zeigen, lassen sich in zwei Gruppen einteilen, nämlich in: 1. Lsgg. von Kollodiumwolle in einem einzigen Lösungsmittel, das bei der durch seine teilweise Verdunstung entstehenden niedrigen Temperatur nicht mehr fähig ist, die Kollodiumwolle in Lsg. zu halten, d. h. also bei der betreffenden Temperatur keine so konzentrierten Kollodiumlsgg. mehr bilden kann, wie sie durch Verdunsten eines Teiles des Lösungsmittels entstehen sollten; 2. Lsgg. von Kollodiumwolle in zwei oder mehreren Lösungsmitteln, wobei die Lösungsmittel so gewählt sind, daß durch rascheres Verdunsten eines oder mehrerer derselben die Kollodiumwolle bei der betreffenden Temperatur sich nicht mehr in Lsg. halten kann. Solche Lsgg. werden z. B. erhalten, indem man eine essigätherreiche Lsg. von Zelluloid mit Methylalkohol versetzt; dieselbe gibt je nach der Menge des letzteren emailleartige weiße oder äußerst feinkörnige, matte, weiße Schichten. Man kann den Kollodiumlsgg. auch Farbstoffe zusetzen, wodurch man dann undurchsichtige, gefärbte Schichten erhält. Die Schichten besitzen eine außerordentliche Deckkraft, was z. B. für das Weißfärben von schwarzem Papier von Wichtigkeit ist; die Schichten sitzen ferner vollkommen fest und lassen sich nur schwer abreiben; beschreibt man dieselben mit Lösungsmitteln, z. B. mit Essigäther, so findet an den mit Essigäther in Berührung gekommenen Stellen ein Auflösen der weißen Schicht statt, und der schwarze Untergrund wird wieder sichtbar, so daß man auf diese Weise Schriftzeichen, welche je nach Farbe der Unterlage schwarz, blau etc. gefärbt sind, auf der weißen Fläche erzeugen kann. Die nach dem vorstehend beschriebenen Verf. erhältlichen Kollodiumschichten können eine mannigfache Verwertung finden, insbesondere bei der Darst. von *Einwickelstreifen für photographische Films*, als sogenannte *Barytierungsschichten für Gelatinemulsionspapiere*, zum Überziehen von Glas, Holz, Leder und zur Herst. von Zelluloidgegenständen etc.

Kl. 22<sub>h</sub>. Nr. 161941 vom 2/10. 1902. [27/6. 1905].

**Wilhelm Trainé, Wiesbaden, Verfahren zur Behandlung von Ölen für die Lack- und Firnisbereitung.** Wenn Leinöl oder andere fette Öle auf Temperaturen von 250—300° erhitzt werden, was für die Fabrikation vieler Firnisse, Lacke und des sogen. Standöles nötig ist, so scheiden sich je nach der Natur des Öles mehr oder minder erhebliche Trübungen aus, die in Form von Klumpen, Flocken u. dergl. in dem Öl suspendiert sind u. seine Verwendung in der Lack- u. Firnisindustrie in hohem Grade erschweren. Gewisse Öle verdicken sich sogar bei dieser Behandlung derart, daß vollkommen zähe, gelatinierende MM. erhalten werden, die für die Herst. von Firnissen und Lacken unverwendbar sind. Das Dickwerden der Öle, bezw. die Ausscheidungen beim Erhitzen sollen nun dadurch verhindert werden, daß den Ölen ein kleiner Zusatz ( $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{2}$  %) von Alkalien, insbesondere aber von pulverförmigem, gelöschtem oder ungelöschtem Kalk gemacht wird. Der Kalk selbst

hat sich praktisch wie wirtschaftlich als das beste Mittel für den vorliegenden Zweck ergeben; es können aber auch andere Alkalien, auch kohlen-saures Alkali oder Ammoniak hinzugefügt werden. Bei Zusatz derartigen Substanzen können die Öle ohne jede B. von Ausscheidungen oder Trübungen auf die genannten Temperaturen erhitzt werden, und es resultieren ganz klare, ohne weiteres verwendbare Produkte.

### Bibliographie.

- Abel, E.**, Hypochlorite und elektrische Bleiche. Theoretischer Teil: Theorie der elektro-chemischen Darstellung von Bleichlauge. Halle 1905. gr. 8. 111 SS. mit 10 Figuren. Mark 4,50.  
Technisch-konstruktiver Teil von V. ENGELHARDT. 1903. 289 SS. mit 266 Fig. Mark 8.
- Appiani, G.**, Colori e Vernici. 4. edizione, rifatta del manuale di G. GORINI. Milano 1905. 12. XV e 304 pg. c. figure. Mark 2,50.
- Bailey, G. H.**, and **Briggs, W.**, Tutorial Chemistry. 2. edition, rewritten and enlarged. 2 parts. London 1905. 8. 940 pg. with figures. cloth. Mark 3,80.
- David, L.**, Photographisches Praktikum. Halle 1905. 8. VIII und 317 SS. mit 6 Tafeln. Leinenband. Mark 4.
- Depierre, J.**, Die Appretur der Baumwollgewebe, Anleitung, die weissen, gefärbten und bedruckten Baumwollgewebe zu appretieren. 2., vermehrte Auflage, nach der 3. Französischen Ausgabe. Wien 1905. gr. 8. 418 SS. mit 12 Tafeln, 281 Abbildungen und 128 Mustern. Halbfranzband. Mark 40.
- Dobbin, L.**, and **Marshall, H.**, Salts and their Reactions. Class-book of practical Chemistry. London 1904. 8. 198 pg. cloth. Mark 3,80.
- Eder, J. M.**, Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik, welche an der k. k. graphischen Lehr- u. Versuchsanstalt in Wien angewendet werden. 6. Auflage. Halle 1905. 8. XII und 192 SS. kart. Mark 2,50.
- Freund, J.**, Study of Chemical Composition. Account of its methods and historical development. Cambridge 1905. 8. 666 pg. with figures. cloth. Mark 18,50.
- Fulda, H.**, Über die zellenfreie Gärung. Plan 1904. 8. 20 SS. Mark 1,20.
- Goutaland, L. C.**, Recherches sur la détermination de l'Oxygène et de l'Acide phosphorique dissous. Leurs rapports avec la pureté des eaux. Lyon 1904. gr. in-8. 95 pg. Mark 3.
- Tollens, B.**, Einfache Versuche für den Unterricht in der Chemie, für agricultur-chemische Laboratorien zusammengestellt. 3., vermehrte Auflage. Berlin 1905. gr. 8. 85 SS. mit 46 Figuren. geb. Mark 4.
- Tormin, R.**, Kalk, Zement und Gips. 4., erweiterte Auflage von E. Nöthling. Leipzig 1905. 8. VIII und 188 SS. Mark 3.
- Troost, L.**, et **Pécharde, E.**, Traité élémentaire de Chimie. 4. édition, refondue et corrigée. Paris 1904. 8. 892 pg. av. 548 figures. Mark 7,50.
- Wehner, M.**, Bedeutung des Experimentes für den Unterricht in der Chemie. Leipzig 1905. gr. 8. 62 SS. Mark 1,40.
- Ziegler, J. H.**, Die wahre Ursache der hellen Lichtstrahlung des Radiums. 2., verbesserte Auflage. Zürich 1905. 8. 54 SS. Mark 1,50.