

Chemisches Central-Blatt.

1905 Band II.

Nr. 17.

25. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Carl Forch, *Eine empirische Beziehung zwischen den Dichten zweier Flüssigkeiten*. Vf. diskutiert eine von SSAPOSHNIKOW (Z. f. physik. Ch. 51. 542; C. 1905. I. 1549) aufgestellte empirische Formel und schließt, daß sie weiter nichts besagt, als daß die Kurven, welche die Volumina zweier Fl. als Funktion der Temperatur darstellen, dann besonders ähnlich sind, wenn man Stücke miteinander vergleicht, die gleichweit von der kritischen Temperatur entfernt sind. (Physikalische Ztschr. 6. 633—34. 1/10. [4/6.] Techn. Hochsch. Darmstadt.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Nernst und H. Hausrath, *Zur Bestimmung der Gefrierpunkte verdünnter Lösungen*. Zurückweisung der Ansprüche MEYER-WILDERMANN'S (Ann. der Physik [4] 16. 410; C. 1905. I. 849), der zuerst eine richtige theoretische Grundlage für einwandfreie Gefrierbest. gegeben zu haben glaubt. Die von WILDERMANN vermischten Verss. und Überlegungen finden sich in den Arbeiten von NERNST und ABEGG und von ABEGG allein. (Ann. der Physik [4] 17. 1018—20. 26/9. [22/7.]) W. A. ROTH-Berlin.

W. Nernst u. E. S. Merriam, *Zur Theorie des Reststromes*. (Nach Verss. von Merriam). Die von NERNST aufgestellte Theorie des Reststromes (Erklärung durch Diffusion; Unabhängigkeit der Stromintensität von der EMK., sobald die EMK. eine gewisse Größe erreicht hat) war zuerst von GRASSI (Z. f. physik. Ch. 44. 460; C. 1903. II. 541) quantitativ bestätigt worden, indem die störenden Konvektionsströme ausgeschlossen wurden. Noch bequemer erreicht man das mit der NERNST-BRUNNERSchen Anordnung (Z. f. physik. Ch. 47. 84; C. 1904. I. 911) durch Benutzung einer größeren, feststehenden und einer exzentrischen, kleinen, stark gerührten Elektrode, wodurch das Konzentrationsgefälle auf eine ganz dünne Schicht an der ruhenden Elektrode beschränkt wird. Ist δ die Dicke dieser Schicht, O die Oberfläche, c_0 die Konzentration des Elektrolyten, a dessen elektrochemisches Äquivalent, D der Diffusionskoeffizient $\left(\frac{\text{qcm}}{\text{Tag}}\right)$, so ist die Intensität des Reststromes, sobald die EMK., ohne störende elektrolytische Erscheinungen zu bewirken, die Konz. des Elektrolyten an der Elektrode verschwindend klein hält, $i = \frac{D O}{86400} \cdot \frac{c_0}{a \delta}$. Der Wert ist — empirisch — der 0,6. Potenz der Rührgeschwindigkeit proportional. Aus der Gleichung und Verss. mit AgNO_3 , wo i in der Tat von der EMK. unabhängig und c_0 proportional ist, folgt, daß die Schicht bei 400 Umdrehungen pro Minute $7,6 \times 10^{-4}$ cm dick ist, eine Zahl, die mit BRUNNERS Befunden harmoniert. Für Brom und Jod gilt die Gleichung gut, beim Chlor findet man — wohl wegen der Verdunstung — zu kleine Werte. Bei KMnO_4 — H_2SO_4 bestätigt sich die Formel in einem weiten Temperaturgebiet, manche andere Oxydationsmittel reagieren zu träge, als daß man die Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Diffusionsgeschwindigkeit vernachlässigen könnte, so daß die Formel nicht gelten kann; das ist auch

für O₂ und H₂ der Fall. Man findet i zu klein, der Einfluß der Rührgeschwindigkeit wird ebenfalls klein.

Zur Unters. der S.-Alkalipolarisation benutzen die Vff. zwei rotierende Palladiumspitzen. Zeichnet man die Konzentration von S. oder Base als Abszisse, die Intensität des Reststromes als Ordinate, so findet man sowohl bei HCl—NaOH, wie bei Essigsäure—NH₄OH ein scharf markiertes Minimum für den Neutralpunkt. Gegen Phenolphthalein reagiert diese Lsg. schwach sauer, da der Indikator umschlägt, wenn $C_{\text{H}} = 10^{-7.7}$, also $C_{\text{OH}} = 10^{-6.3}$ ist. Der Reststrom steigt mit der Beweglichkeit und Konzentration der Ionen, wie die Theorie verlangt. Im Neutralpunkt gibt das starke und das schwache Elektrolytenpaar, wie zu erwarten, fast identische Werte. (Z. f. physik. Ch. 53. 235—44. 19/9. [Juli] Berlin-Göttingen.)
W. A. ROTH-Berlin.

Emil Abel, *Theoretische Elektrochemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1904. (Z. f. angew. Ch. 18. 1505—12. 22/9. u. 1553—60. 29/9. [Juni.] Wien.) Woy.

A. Righi, *Erhöhung des Leitungsvermögens von schlechten Leitern durch die Radiumstrahlen*. Nach der Rekapitulation früherer Arbeiten beschreibt Vf. seine Versuchsanordnung, bei der jeder täuschende Einfluß der Ionisation der Luft ausgeschaltet ist. Unter der Einw. der β -Strahlen von 15 mg RaBr₂ erhöhen PAe., Terpentinöl, CS₂, Bzl., Olivenöl ihre Leitfähigkeit erheblich, PAe. z. B. auf den sechsfachen Wert. Bei festen Isolatoren kann Verfasser keinen sicheren Effekt nachweisen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 207—14. [20/8.])
W. A. ROTH-Berlin.

Samuel Edward Sheppard, *Reversibilität der photographischen Entwicklung und verzögernde Wirkung löslicher Bromide*. Die Wrkg. des Entwicklers R folgt der Gleichung $\text{Ag}' + \text{R}' \rightleftharpoons \text{R} + \text{Ag} (\text{Met.})$, und im spez. Falle von *Ferrooxalat* $\text{Ag}' + \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2'' = \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2' + \text{Ag}$. Die Konzentration der freien Ag'-Ionen kann bei Ggw. von festem AgBr durch die Konzentration der Br-Ionen bestimmt werden. Daraus ergibt sich die Gleichgewichtsgleichung $\frac{\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)''}{\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2' \cdot \text{Br}'} = \xi$. Die

Die Konzentrationsänderung des Ag kann bei bekanntem Anfangsgehalt aus der photometrisch gemessenen Dicke des Ag-N. berechnet werden (cf. S. 6 und 375). Der Vers. ergab die Konstanz von ξ bei Variation des Ferrisalzes zwischen 0,0037 und 0,0013 und des Ferrosalzes zwischen 0,000092 und 0,000036 g-Mol. in 25 ccm, und des Bromids zwischen $\frac{1}{10}$ - u. $\frac{1}{50}$ -n. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in ziemlich verwickelter Weise von den einzelnen Faktoren abhängig, da eine Superposition von Diffusion und Reaktionsgeschwindigkeit stattfindet, doch läßt sich die

Gleichung $\frac{1}{t} \lg. \frac{D_\infty}{D_\infty - D} = k$ ableiten, wenn D die Dicke der Ag-Schicht bedeutet. Ist ε die Expositionszeit, i und γ Konstanten, so gilt für gleiche Entwick-

lungsdauer die Gleichung $D = \gamma \lg. \frac{\varepsilon}{t}$. Für wachsenden Bromidzusatz bleibt γ unverändert, i , die sogen. Trägheit, nimmt zu. Doch sinkt bei starker Bromidkonzentration ($> \frac{1}{5}$ -n.) γ , und die Zunahme von i wird geringer. Für Über- u. Unterexposition gilt die obige Abhängigkeit des D von ε nicht mehr. Bei Abwesenheit von Bromid steigt die Kurve, die D als Ordinate, die Entwicklungszeit als Abszisse enthält, regelmäsig vom 0-Punkt an; bei Ggw. von Bromid tritt jedoch eine Verzögerungsperiode ein, so daß die Entw. erst nach einer bestimmten Zeit einsetzt. Diese Verzögerung wächst mit steigendem Bromidzusatz. Die Zeit, nach welcher das Bild erscheint (cf. S. 375) wächst linear mit dem Logarithmus der Bromidkonzentration; die Verzögerungsperiode ist umgekehrt proportional der Expositions-

dauer. Es liegt eine Wrkg. des Bromions vor, denn NaBr, LiBr u. NH₄Br geben ähnliche Resultate.

Die Ergebnisse sind nicht vereinbar mit der Theorie, daß das latente Bild aus metallischem Silber besteht; denn sonst müßte dies durch eine Mischung von Ferri- und Ferrosalz mit überschüssigem Ferrisalz zurückgebildet werden. Auch die anfängliche Verzögerung durch Bromid läßt sich dadurch nicht erklären. Dagegen sprechen alle Erfahrungen für die „Silberkeim“-Theorie von OSTWALD, ABEGG und SCHAUM: die Entwicklungsgeschwindigkeit ist bei Ggw. von Bromiden mindestens zum Teil von der Geschwindigkeit der chemischen Rk. abhängig, während die Auflösungs- und Diffusionsgeschwindigkeit von Bromsilbergelatine in Thiosulfat nur von der Diffusionsgeschwindigkeit des letzteren abhängt und durch den Zusatz von Bromiden nicht verändert wird. (J. Chem. Soc. London 87. 1311—32. Aug. Chem. Department. University College. London.) SACKUR.

R. Reiger, *Über das Verhältnis ϵ/μ bei Kathodenstrahlen verschiedenen Ursprunges.* (Ann. der Physik [4] 17. 947—59. — C. 1905. I. 1456.) W. A. ROTH-Berlin.

Clarence A. Skinner, *Das Faradaysche Gesetz bei der Glimmentladung in Gasen.* Vf. verwendet Kathoden aus verschiedenem Metall und Anoden aus KNa. Die Kathoden können, ohne der Atmosphäre ausgesetzt zu werden, gewechselt werden. Füllt man das Rohr mit He, so wächst der Gasdruck (mit einem MACLEODSchen Manometer gemessen), durch H-Entw. aus den Kathoden regelmäßig an. Die Gasentw. gehorcht anfangs angenähert dem FARADAYSchen Gesetz, später nimmt sie ab. Die Metalle Al, Bi, Cd, Cu, Au, Pb, Mg, Ni, Pt, Ag, Stahl, Sn u. Zn verhalten sich dabei im wesentlichen gleich. Wird Hg im Vakuum destilliert und in die Röhre gefüllt, ohne mit der Atmosphäre in Berührung zu kommen, so tritt keine H₂-Entw. ein. Mit einer H₂-Füllung bleibt der Druck ganz konstant, so daß die Anode ebenso schnell absorbieren muß, wie die Kathode entwickelt. Wenn die Anode gesättigt ist, fängt der Druck langsam an zu steigen. Die Verhältnisse hängen natürlich von der Elektrodengröße ab. Destillation des Zn im Vakuum verringert, wenn es hernach der Luft ausgesetzt wird, die Gasentw. nicht. Es entwickelt sich anfangs H₂, später N₂; läßt man Luft in das Rohr, so steigt die inzwischen schwach gewordene Gasentw. wieder an. Auch mit C-Elektroden u. stets frischer He-Füllung wird fortgesetzt N₂ mit ein wenig H₂ entwickelt, dem FARADAYSchen Gesetze ungefähr entsprechend. Durch Ausruhen erholt sich die Elektrode infolge von Diffusion aus dem Innern an die Oberfläche. Bei einer N₂-Füllung wird beobachtet, daß eine C-Anode N₂ nach dem FARADAYSchen Gesetz absorbiert. Bei der Glimmentladung in Gasen wird der Strom also von Anfang an von Gasatomen getragen. (Physikalische Ztschr. 6. 610—14. 1/10. [5/7.] Univ. Nebraska, Linkoln. Ver. Staaten.) W. A. ROTH-Berlin.

J. J. Taudin Chabot, *Neue Strahlen oder eine neue Emanation.* Vf. untersucht, ob ein hochempfindliches Selenpräparat die elektrische Leitfähigkeit eines in seiner Einflußsphäre befindlichen ebensolchen Präparates verändert, ohne zu sicheren Resultaten zu kommen. Schickt man einen höher gespannten Strom durch das Se, so entwickelt sich ein eigentümlicher Geruch, dessen Träger vielleicht die Einww. auf die photographische Platte (cf. Physikalische Ztschr. 5. 103. 517; C. 1904. I. 705. II. 874) verursacht hat. (Physikalische Ztschr. 6. 619—20. 1/10. [27/7.] Degerloch bei Stuttgart.) W. A. ROTH-Berlin.

Heinrich Mache und Stefan Meyer, *Über die Radioaktivität einiger Quellen der südlichen Wiener Thermenlinie.* Forts. der Arbeit über die böhmischen Heil-

quellen (cf. S. 377). Die Vf. untersuchen die Quellwasser und deren Gase von Fischau, Vöslau und Baden bei Wien. Letztere Quellen enthalten viel H_2S . Die Versuchsmethode ist die alte; für die Aktivierung durch Induktion an den Wänden des App., für den außerhalb des Meßraumes enthaltenen Gasanteil u. für die Zeit, die zwischen Probenentnahme und Versuch verstrichen ist, wird korrigiert. Der Sättigungsstrom in absol. elektrolytischen Einheiten pro l W. oder Gas ist bei den Fischauer und Vöslauer Quellen gleich: Für das Quellwasser $0,4-0,9 \times 10^{-3}$, für die Gase $2,2-2,6 \times 10^{-3}$. Für Baden, das geologisch auf derselben Themenspalte liegt, sind die Zahlen 3,6—4,5 und 16,3—16,6. Zwei andere untersuchte Quellen (Meidling und Wien IX) sind schwach. Das Verhältnis des Emanationsgehaltes von Gas und W. ist das übliche: 0,2—0,3, je nach der Temperatur. Die aus den Zahlen von HENRICH (Monatshefte f. Chemie 26. 149; C. 1905. I. 849) sich ergebenden Verhältniszahlen (0,02—0,08) sind abnorm niedrig. Die Zahlen für W. oder Gas sind entweder falsch, oder in Wiesbaden ist im Gegensatz zu allen bisherigen Beobachtungen nicht das W., sondern das Gas das primär-aktive, so daß das W. dem aufsteigenden Gase seinen Emanationsgehalt entnimmt und sich nicht ganz absättigt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermalwassers kann durch den minimalen Emanationsgehalt nicht in irgend konstaterbarem Grade erhöht werden. — Für die von den Vffn. untersuchten Thermen ist die Halbierungskonstante in Tagen 3,8—4,0 und die Konstante $4,8-5,0 \times 10^5$. Der Abfall der induzierten Aktivität folgt innerhalb der Versuchsfehler der Formel von CURIE und DELABORDE. (Monatshefte f. Chemie 26. 891—97. 23/9. [16/3.*] II. Phys. Inst. Inst. f. theor. Phys. Univ. Wien.)
W. A. ROTH-Berlin.

A. Pochettino, *Kathodische Lumineszenz in Kristallen*. Vf. beschreibt seine Versuchsanordnung, die quantitative Messungen gestattet. Untersucht wurden Scheelit, Phosgenit, Zirkon, Anatas, Apatit, Beryll, Diopsid, Cerussit, Baryt u. Chrysoberyll, von denen meist schon früher (cf. S. 289) konstatiert war, daß sie unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen stark lumineszieren. Die Totalintensität der Lumineszenz und der polarisierte Anteil derselben wird für die markantesten Kristallflächen angegeben. Beim Diopsid ist die Fluoreszenz zweier verschiedener Flächen (100 und 010) sehr verschieden (citronengelb und scharlachrot). (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 220—28. 20/8.)
W. A. ROTH-Berlin.

L. Magri, *Der Brechungsindex der Luft in seiner Beziehung zu ihrer Dichte*. Vf. arbeitet mit einem JAMINSchen Interferenzrefraktometer zwischen 1 u. 175 Atmosphären Druck bei ca. 15°. Für die Veränderung der die Luftkammer abschließenden Flintglasstücke wird korrigiert. Ist 1,0002929 der Brechungsexponent von Luft bei 0°, so steigt der Wert bis auf 1,05213 bei 14,9° u. 176 Atmosphären. Der Brechungsindex nimmt mit steigendem Druck schneller zu, als der Formel $\frac{n-1}{d} = \text{konst.}$ entspricht, auch schneller, als die Formel $\frac{n^2-1}{d} = \text{konst.}$ verlangt; der Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+1} \cdot \frac{1}{d}$ ist konst. = 0,000196. (Physikalische Ztschr. 6. 629—32. 1/10. [16/8.] Phys. Inst. Univ. Pisa.)
W. A. ROTH-Berlin.

Arthur Smedts, *Untersuchungen über die Polarisation, die der Durchgang des elektrischen Stromes in der Flamme hervorbringt*. Vf. beabsichtigte festzustellen, ob die elektrische Leitfähigkeit der Flamme, gleichwie die elektrolytische Leitfähigkeit, Polarisationserscheinungen zeigt, und kommt zu folgendem Ergebnis: 1. Die Polarisationserscheinung, die von der Anhäufung gleichgezeichneter Ionen an den Elek-

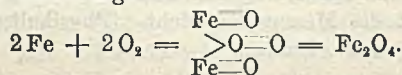
troden herrührt, und die, welche mit einer Veränderung der Elektroden zusammenhängt, besteht weder in der reinen, noch in der mit Salz beladenen Flamme. — 2. Wenn die Elektroden stark weißglühend sind, so zeigen sie eine Erscheinung, die mit einer Polarisierung viel Übereinstimmung zeigt. Sie ist aber dennoch keine eigentliche Polarisationserscheinung, denn sie findet sich ebenso in der reinen, wie in der mit Salz beladenen Flamme; also ist das umgebende Mittel ohne Einfluss. Sie rührt von einer physikalischen Veränderung der Elektroden her, die durch die vereinigte Wirkung der hohen Temperatur und Spannung verursacht ist. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 333—59. 15/9. Loewen. Lab. de physique de l'Univ.)

LEIMBACH.

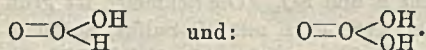
Julius Meyer, *Autoxydation*. Alle neueren Theorien der Autoxydation beruhen auf der TRAUBESCHEN Auffassung, daß der Sauerstoff als Molekel angelagert wird. ENGLER nimmt an, daß hierbei eine innere Bindung der O₂-Molekel gelöst wird, und jedes Sauerstoffatom an das zu oxydierende Atom angreift. Durch Oxydation von naszierendem Wasserstoff entsteht dann Wasserstoffsuperoxyd von der

Formel $\begin{matrix} \text{O}-\text{H} \\ | \\ \text{O}-\text{H} \end{matrix}$. H₂O₂ verhält sich jedoch durchaus nicht wie ein Dihydroxyl, da es

stark reduzierend wirkt. Dieser Widerspruch wird vermieden, wenn man die ENGLERSCHE Theorie dahin erweitert, daß bei der Autoxydation ein Atom des Sauerstoffmoleküls vierwertig auftritt. Dem H₂O₂ kommt dann die Formel O=O=H₂ zu, die seine reduzierenden Eigenschaften und seinen spontanen Zerfall erklärt. Den wahren Superoxyden kommt eine entsprechende Konstitution, z. B. Ba=O=O, zu, und nur diese geben mit SS. H₂O₂. Die MANCHOTSCHESCHE Theorie, daß bei Autoxydationen stets primär ein Peroxyd entsteht, ist nicht wahrscheinlich; Ferrosalze geben nicht intermediär ein Tetroxyd FeO₄, sondern werden unmittelbar zur Ferristufe oxydiert nach der Gleichung:



Ähnlich verhalten sich nach ENGLER die Cerosalze. Die Formel von Ozon ist O=O=O; es ist ein Oxydationsprod. des Sauerstoffs und wirkt daher oxydierend. Es entsteht wahrscheinlich, wenn Sauerstoff ionisiert wird, z. B. durch P. Seine Konstitution gleicht der des SO₂, mit dem es auch chemische Ähnlichkeit besitzt. Durch Anlagerung von Hydroxylgruppen an die O₂-Molekel entstehen die Verb.



Die erstere ist von BERTHELOT und BACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1506; C. 1900. II. 13) nachgewiesen, die zweite, die sogen. Ozonsäure, ebenfalls von BACH wahrscheinlich gemacht worden. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 278—96. 5/9.) SACKUR.

W. P. Jorissen und W. E. Ringer, *Oxydation in gasförmigem Sauerstoff*. Frühere Verss. über den sogen. „Grenzdruck“, bei welchem die sichtbare Oxydation von Phosphor u. Sauerstoff beginnt, weichen erheblich voneinander ab. Der Grund ist wahrscheinlich in der Vernachlässigung des Feuchtigkeitsgehalts und des Reinigungsgrades zu suchen. Die Vff. vermeiden diese Fehlerquellen bei ihren Verss. Ein Glasgefäß von 100 ccm Inhalt kann mit Sauerstoff von bestimmtem Druck gefüllt werden. In dasselbe ragt ein Reagensrohr ein, dessen äußere Wand mit einer dünnen P-Schicht versehen ist, während durch das Innere das Thermostatenwasser zirkuliert. Bei 15° C. und Anwendung von Sauerstoff, der bei dieser Temperatur mit Wasserdampf gesättigt ist, tritt Oxydation ein, wenn der O₂-Druck nicht mehr als 600 mm Hg beträgt. Die Ggw. von KJ-Lsg., die etwa gebildetes Ozon absor-

bieren würde, vermindert diesen Grenzdruck nicht. Trocknen des Sauerstoffs mit CaCl_2 , H_2SO_4 oder P_2O_5 erniedrigen diesen Wert; bei Benutzung dieses letzteren Trockenmittels konnte keine Oxydation oberhalb 330 mm beobachtet werden. Die Strahlen von 5 mg *Radiumbromid* übten keinen merklichen Einfluss aus; dagegen scheint der elektrische Lichtbogen einen solchen hervorzurufen u. die Oxydationsgeschwindigkeit zu vermehren. Weitere Verss., besonders über die Wirkung des ultravioletten Lichtes, werden in Aussicht genommen. (Chem. News 92. 150—52. 29/9. [Juni.] Helder, Holland.) SACKUR.

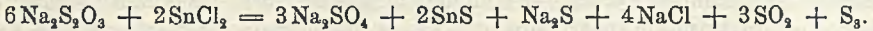
H. Rebenstorff, *Quantitative Versuche mit Wasserstoff*. Von dem Bestreben geleitet, den rechnerischen Aufgaben in der Chemie angestellte Verss. zu Grunde zu legen, die einfach und anschaulich sind und zu relativ genauen Zahlen führen, beschreibt Vf. eine Art der Messung der aus gewogenen Metallmengen in SS. entwickelten Wasserstoffvolumina und ihre Verwertung im Unterricht. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 18. 277—82. Sept. Dresden.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Günther Bode, *Über Messungen des Kathodengefälles und des Potentialgradienten in Sauerstoff und den Halogenen Chlor, Brom und Jod*. Vf. arbeitet mit O_2 bei 200—300°, wo kein O_3 mehr entstehen kann. Das Kathodengefälle ist im Mittel an Pt 370 Volt, an Al 300—320 Volt. Der Gradient hat in O_2 etwa dieselbe Größe wie in N_2 ; in Cl_2 ist er ca. 3mal so groß u. wächst mit zunehmendem Druck stärker als in jenen Gasen. Das Kathodengefälle in Cl_2 an Pt ist 320 bis 340 Volt, in Br_2 an Pt 376—414 Volt, in Jod (50°) 380—430 Volt. Der FARADAYsche dunkle Raum ist bei den Halogenen sehr klein. Die große Nähe des positiven Lichtes beeinflusst die Messungen leicht. (Physikalische Ztschr. 6. 618—19. 1/10. [März.] Phys. Inst. Univ. Berlin.) W. A. ROTH-Berlin.

Fr. Faktor, *Über die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf einige Metallverbindungen auf trockenem Wege*. Erhitzt man $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ für sich, so entweicht Wasserdampf; bei höherer Temperatur zers. sich das Salz unter H_2S -Entw., noch bevor alles W. entwichen ist. — Vf. mischte 1 Tl. Metallverb. mit 5 Tln. wasserfreiem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, erhitze stark im Porzellantiegel und glühte dann. Mit wasserfreiem *Manganchlorür* entweicht S und SO_2 . Die Schmelze ist grün u. gibt mit HCl H_2S . Im Filtrat entsteht beim Auskochen mit W. Sulfat, Sulfid u. Chlorid. Erhält man die M. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und MnCl_2 , nachdem sie gleichmäßig geschmolzen ist, 20 Min. lang in feurigem Fluss, so ist dem grünen MnS fleischrotes $\text{Mn}_3\text{S}_4\text{Na}_2$ beigemischt. — *Silbernitrat* färbt sich mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ orangegelb und braun. Wird das Gemenge erhitzt, entweichen braunrote Dämpfe von Untersalpetersäure. Die Schmelze ist schwarz u. enthält Ag_2S . Das Filtrat, entstanden durch Auskochen mit W., enthält Sulfat und Sulfid. — *Kadmiumchlorid* färbt sich nach dem Erkalten gelb. Das Filtrat enthält Sulfat, Sulfid und Chlorid. Die Schmelze enthält CdS , aber nicht Natriumkadmiumsulfid. — Mit *Zinkoxyd* entweicht SO_2 . Die Schmelze ist lichtbraun, beim Erkalten gelblich und enthält ZnS . — Mit *Bleichlorid* entsteht schwarzes, metallglänzendes Schwefelblei. — 1 Teil *chromsaures Natrium* gibt mit 5 Tln. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eine braunrote Schmelze, Sulfat u. Sulfid enthaltend u. eine Verb., die der Formel $\text{Cr}_2\text{Na}_2\text{S}_4$ entspricht. Dieses, *Natriumsulfochromit*, gibt auf dem Platinblech grünes Cr_2O_3 . Es löst sich in Königsw. zu Natriumchromsulfat. Mit AgNO_3 geht folgende Rk. vor sich: $\text{Cr}_2\text{Na}_2\text{S}_4 + 2\text{AgNO}_3 = \text{Cr}_2\text{Ag}_2\text{S}_4 + 2\text{NaNO}_3$. Bei längerer Einw. färbt sich die Fl. grün vom gebildeten Chromsalz. Ähnlich wie AgNO_3 verhalten sich Blei-, Kupfer- und Quecksilberoxydsalze.

Mit *Molybdänsäure* entsteht ein schwarzes, glänzendes, graphitähnliches Pulver von MoS_3 . Im Filtrat ist Sulfomolybdat enthalten. Fügt man zum Filtrat H_2SO_4 und kocht, so entsteht rotbraunes MoS_3 . — Beim Reiben mit *Wolframtrioxyd* wird das Gemenge grüngelb. Beim Glühen entsteht metallglänzendes WS_3 . Beim Reiben dieser M. entwickelt sich H_2S . Setzt man zum Filtrat HCl zu, so scheidet sich beim Kochen gelbes $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ab. — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und *Zinnchlorür* wird beim Reiben hellbraun. Beim Glühen entsteht SnS :



Dünne Stannioblättchen, mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erhitzt, verbinden sich lebhaft mit S. — Beim Schmelzen mit *Arsentrioxyd* und *Arsenpentoxyd* bildet sich feurigrotes Arsendisulfid u. darüber gelbes Arsentrisulfid. — *Antimontrioxyd* gibt eine braune, grauschwarze M. von Antimontrisulfid.

Aus 1 Teil *Eisen* und 4 Tln. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bilden sich beim Glühen dunkelgrüne, nadelförmige Kristalle von $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$. *Natriumeisensulfid* geht beim Erhitzen in Eisenoxyd über. Es ist in W. unl., zers. sich mit konz. HCl in H_2S u. Schwefel. Es verliert an der Luft seine kristallinische Struktur, wird voluminös und bildet endlich ein braunschwarzes Pulver, das W. dunkelgrün färbt und mit HCl H_2S entwickelt. Dieses amorphe Prod. bildet sich immer beim Zusammenschmelzen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit Eisen bei niedriger Temperatur. Das Doppelsulfid bildet beim Kochen mit KCN *Ferrocyankalium*. — Wasserfreies *Kobaltchlorid* färbt sich beim Reiben mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ blau, dann grünlich. Beim Glühen entsteht eine schwarze Schmelze der Verb. $\text{Na}_2\text{Co}_4\text{S}_8$. — Wasserfreies *Nickelchlorid* färbt sich mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ braungrün. Beim Glühen entsteht SO_2 u. Schwefel. Die Schmelze hat die Zus. $\text{Na}_2\text{Ni}_3\text{S}_6$, bei niedrigerer Temperatur ist sie schwarz u. hat die empirische Formel $\text{Na}_2\text{Ni}_4\text{S}_{10}$. — Mit *Kupferchlorid* bildet sich neben S u. SO_2 schwarzes Cu_2S , mit *Quecksilberchlorid* S u. SO_2 und amorphes, schwarzes HgS . Dieses entsteht auch aus *Zinnober* beim Glühen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und bildet ein schwarzes Sublimat, welches beim Reiben rote Farbe annimmt. — Mit *Wismutchlorid* entstehen feine, lichtgraue Nadeln von der Zus. $\text{Na}_2\text{Bi}_3\text{S}_4$. — Aus *Thalliumsulfat* u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsteht beim Glühen ziegelrotes, an der Luft schnell braun werdendes Tl_2S_3 , mit *Magnesiumpulver* entsteht Sulfid und Sulfat, mit *Tonerde* hellgelbes Aluminiumsulfid. (Pharm. Post 38. 527 bis 529. 17/9. 539—40. 24/9.)

BLOCH.

G. Gallo, *Elektrochemisches Äquivalent des Tellurs*. Im experimentellen und theoretischen Teil ausführlicher als Atti R. Accad. dei Lincei Roma 14. I. 23. 104 (C. 1905. I. 1072). (Gaz. chim. ital. 35. II. 245—77. 22/9. [22/1.] Lab. f. angew. Ch. Kgl. Ingen.-Schule Rom.) W. A. ROTH-Berlin.

Edgar Burton Hutchins jr., *Eine Mitteilung zur Chemie der Tellurate*. Verss. des Vfs. über *Tellurate*, und zwar besonders über die Salze von K, Ag und Hg führen zu folgenden Resultaten:

Tellursäure bildet mit einer Anzahl Metallen Orthotellurate vom Typus $\text{M}'_2\text{TeO}_6$. Es wurden dargestellt: Ag_6TeO_6 , Hg_3TeO_6 , Zn_3TeO_6 und Cu_3TeO_6 . Die normalen Tellurate dieser Metalle, z. B. Ag_2TeO_4 , geben bei Einw. von W. in Orthotellurate über. — Von normalen Telluraten wurden in kristallisierter Form erhalten: $\text{Ag}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{TeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HgTeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Diese können als saure Salze der Orthotellursäure der Typen $\text{M}'_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ und $\text{M}'_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufgefasst werden. — Ag bildet zwei kristallisierte Tellurate $\text{Ag}_5\text{O} \cdot \text{TeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Das erstere Salz ist gelb gefärbt und kristallisiert im orthorhombischen System, das letztere ist rot und kristallisiert monoklin. Es ist weder ein Silberselenat, noch ein Silbersulfat

bekannt, das mit einem dieser Salze isomorph wäre. — $\text{HgHTeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ das einzige kristallinische Merkurotellurat, das erhalten werden konnte, ist triklin. Von Merkurisalzen wurden in kristallisierter Form die Salze Hg_3TeO_6 und $\text{HgTeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Das erstere bildet bernsteingelbe, reguläre Kristalle, das letztere ist weiß und orthorhombisch. — Das von OPPENHEIM (J. f. pr. Chem. 71. 256) beschriebene kristallinische Doppelsalz von Silbernitrat und Silbertellurat ist normales Silbertellurat, $\text{Ag}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Die von BERZELIUS beschriebenen sauren Silbertellurate konnten nicht erhalten werden. — Kaliumtellurat kann durch langsames Eindampfen seiner Lsg. in kristallinischer Form erhalten werden, wenn Übersättigung der Lsg. vermieden wird. — Tellursäure ist nicht im Stande, CO_2 einer äquivalenten Menge K_2CO_3 vollkommen zu ersetzen. Kristallinisches, normales Kaliumtellurat kann nicht in der von BERZELIUS beschriebenen Weise aus Kaliumcarbonat und Tellursäure erhalten werden. — Obgleich Tellursäure eine schwache S. ist, greifen h., konz. Lsgg. derselben Hg, Ag, Pb, Sn, As, Sb, Bi, Ni, Zn, Al und Cd an. — Es ist kein sicher nachgewiesener Fall von Isomorphismus zwischen Sulfaten und Telluraten oder zwischen Selenaten und Telluraten vorhanden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1157—83. Sept. Univ. of Wisconsin.)

ALEXANDER.

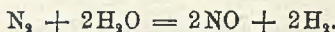
Hugo Ditz, *Über die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kaliumjodid, bzw. -bromid und die quantitative Bestimmung von Chlorat*. Die Arbeiten von KOLB und DAVIDSON (Z. f. angew. Ch. 17. 1883; C. 1905. I. 206; II. 439) berühren ein Gebiet, das Vf. teils allein, teils mit KNÖPFELMACHER und MARGOSCHES bearbeitet hat. Vf. gibt eine Übersicht über den Gang dieser Arbeiten, um für sich u. seine Mitarbeiter die Priorität gewisser Erkenntnisse bei den Rkk. zwischen Chlorat, HCl und KJ oder KBr zu sichern. (Z. f. angew. Ch. 18. 1516—20. 22/9. [13/6.] Brünn. Chem. technol. Lab. der deutschen techn. Hochschule.)

WOY.

Philippe A. Guye, *Atomgewicht des Stickstoffs*. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 20. 231—57. 15/9. — C. 1905. II. 742.)

SACKUR.

O. F. Tower, *Die Einwirkung des Stickstoffs auf Wasserdampf*. Da sich N_2 und O_2 bei hohen Temperaturen miteinander verbinden, und H_2O dissociiert, muß zwischen N_2 und W . wenigstens spurenweise die Rk. eintreten:



Mit einem NERNSTschen Glühkörper (ca. 2000°), über den das Gemisch von reinem N_2 und Wasserdampf geleitet wird, gibt es nur Spuren von NO, weil bei dieser Heizmethode nur wenig Gas wirklich auf die hohe Temperatur gebracht wird. Mit einer starken Funkenstrecke von 0,7 cm und gleichen Volumenteilen N_2 und H_2O erhält man in 2 Stunden 2—4 ccm NO, bzw. H_2 . Leitet man die Gase langsam durch einen Iridiumofen, der elektrisch auf 2000° (photometrisch gemessen) erhitzt wird, so kann man das Gleichgewicht zwischen den Gasen berechnen, da die Mengen NO und Knallgas, die sich bei der Temperatur bilden, aus früheren Versuchen bekannt sind. Bei 2000° und Atmosphärendruck hat die Konstante $\frac{[\text{NO}]^2[\text{H}_2]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2\text{O}]^2}$ den Wert $\frac{P}{RT} \times 2,5 \times 10^{-6}$. Aus N_2 von $\frac{3}{4}$ Atmosphären- u. Wasserdampf von $\frac{1}{4}$ Atmosphärendruck, wie in dem Vers. des Vfs., sollte sich 0,33% NO bilden.

Vf. findet, wenn die Strömungsgeschwindigkeit $\frac{11}{24}$ Min. ist, 0,019%, bei $\frac{11}{28}$ Min. 0,064%, bei $\frac{11}{170}$ Min. 0,27%. Wenn man auf die Geschwindigkeit

Null, bei der sich das wirkliche Gleichgewicht einstellen wird, extrapoliert, erhält man ca. 0,4%. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist befriedigend, wenn man berücksichtigt, daß H_2 bei 2000° durch Ir etwas hindurchdiffundiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2945—52. 30/9. [24/7.*] Phys. Chem. Inst. Univ. Berlin; Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1209—16.)
W. A. ROTH-Berlin.

K. Olszewski, *Weitere Versuche, das Helium zu verflüssigen*. Nach früheren Verss. des Vfs. (1895) liegt der Kp. des He unterhalb -264° , während DEWAR 1898 glaubte, das He verflüssigt zu haben bei einer Temperatur, die dem Kp. des H_2 nahe liegt; doch konnte DEWAR 1901 mit ganz neonfreiem He keine Verflüssigung bemerken, ebensowenig TRAVERS und JAQUEROD, die bis -14° kamen. Vf. nimmt seine Verss. mit festem und fl. H_2 und mehr He (aus Thorianit) wieder auf. Auf $O_2 = 32$ bezogen, war die D. des mit fl. H_2 gereinigtem He 3,99. Die erste Fraktion enthielt nur N_2 als Verunreinigung. Das He wird bei -259° auf 180 Atmosphären abgekühlt und auf immer niedrigere Drucke (bis zu Atmosphärendruck) entspannt, ohne daß eine Spur von Verflüssigung oder Nebel eintritt. Bei der letzten Entspannung hat das He eine Temperatur von $1,7^\circ$ absolut. Es ist also sehr unsicher, ob man das He je wird verflüssigen können. Der bisher noch nicht erbrachte Beweis, daß das He ein permanentes Gas ist, würde ebenso wichtig sein als eine eventuelle Verflüssigung. (Ann. der Physik [4] 17. 994—98. 26/9. [2/8.] I. chem. Inst. Univ. Krakau.)
W. A. ROTH-Berlin.

F. Himstedt und G. Meyer, *Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation*. (cf. Ann. der Physik [4] 15. 184; C. 1904. II. 1191.) Bei Verss. mit großen Mengen von $RaBr_2$ kann nicht die Spur von He entdeckt werden; das He kann also in die ganz gleich behandelten Röhren mit $RaBr_2$ nicht durch Unachtsamkeit oder dergl. gekommen sein. Pd hält H_2 mit großer Hartnäckigkeit selbst in der Glühhitze fest; man könnte also vermuten, daß He aus den Ausgangsmineralien durch alle chemischen Reinigungsmethoden mitgeschleppt sei. Doch zeigen Verss. mit Cleveit, daß das He absolut nicht fest am Mineral haftet. Ca. 40 mg $RaBr_2$ werden in einem evakuierten Quarzrohr von einem Ende ans andere sublimiert; das Rohr wird mit H_2 gespült u. evakuiert. Beim Zurücksublimentieren leuchtet das Rohr rötlich und zeigt im Spektrum 2 Ra-Linien. He-Linien sind nicht zu bemerken. Nach nochmaligem Ausspülen und vollständigem Evakuieren zeigt das Rohr nach 6 Wochen ohne weiteres Erwärmen He. Als einziger Ausweg bliebe die Annahme der Existenz eines Ra-Helids neben dem Bromid; dann müßte aber das Helid Rotglut ohne Zers. vertragen und sich nachträglich unabhängig von der Temperatur zersetzen. (Ann. der Physik [4] 17. 1005—8. 26/9. [26/4.] Freiburg i. Br.)
W. A. ROTH-Berlin.

A. Quartaroli, *Gleichgewicht einiger Basen, wenn sie gleichzeitig neben Phosphorsäure vorhanden sind*. Vf. weist BERTHELOT (1901) Rechenfehler nach bei der Berechnung der Gleichgewichte zwischen $NaOH$, CaO , bezw. BaO und H_3PO_4 u. bestimmt folgende Gleichgewichte neu: 1. $H_3PO_4 + \frac{1}{2}CaO$ oder $BaO + 2KOH$ oder $NaOH$, 2. $1H_3PO_4 + 1CaO$ oder $BaO + 1NaOH$, 3. $1H_3PO_4 + \frac{1}{2}MgO + 2NaOH$ oder KOH , 4. $1H_3PO_4 + \frac{1}{2}MgO + 1NaOH$ oder KOH . 25 ccm einer 1 äq. n. H_3PO_4 -Lsg. werden mit entsprechenden Mengen der basischen Lsgg. auf 500 ccm aufgefüllt. Ein Teil der Lsg. wird sofort filtriert und das Filtrat mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl und Methylorange + Phenolphthalein titriert, ein anderer Teil bleibt 2 Tage stehen und wird dann ebenso behandelt. Die Resultate des Vfs. nähern sich denen BERTHELOTS, wenn man dessen Irrtümer richtig stellt. Bei den Verss. mit MgO geht Vf. von einer Lsg. von Monomagnesiumphosphat aus. Vf. resumiert: Im Fall 1 ($1H_3PO_4 + \frac{1}{2}CaO + 1NaOH$) fällt nicht $\frac{2}{3}$ der S. in Gestalt des Doppelsalzes

$\text{Ca}_3(\text{Ba}_3)\text{Na}_6(\text{PO}_4)_4$, wie BERTHELOT behauptet, sondern knapp ein Drittel in Form von drei- und vierbasischen Salzen. $\frac{2}{3}$ der H_3PO_4 bleibt in Form von drei- und zweibasischem Salz gel. Die Basen verteilen sich also ungleichmäßig zwischen Nd. und Lsg. Lässt man $1\text{H}_3\text{PO}_4 + \frac{1}{2}\text{BaO} + 2\text{NaOH}$ längere Zeit stehen, so geht ein $\text{Na} + 1\text{Ba}$ in den Nd., und fast die Hälfte der S. wird gefällt; also auch hier sind BERTHELOTS Zahlen zu hoch. Auch im zweiten Fall ($1\text{H}_3\text{PO}_4 + 1\text{CaO}(\text{BaO}) + 1\text{NaOH}(\text{KOH})$) verteilen sich die Basen ungleich zwischen Nd. und Lsg. In der Lsg. existieren Mono- und Diphosphate, im Nd. Di-, Tri- und mitunter auch Tetraphosphate. Auch hier wird weniger als $\frac{2}{3}$ der S. gefällt. MgO verhält sich anders als CaO und BaO ; auch hängt das Verhalten des MgO von der Natur des zugefügten Alkalis ab. Bei dem Verhältnis $1\text{H}_3\text{PO}_4 : \frac{1}{3}\text{MgO} : 2$ Alkali wird bei NaOH nur Mg gefällt, bei KOH wird etwas Alkali mitgerissen. Fügt man zu $1\text{H}_3\text{PO}_4$, $1\text{MgO} + 1$ Alkali, so wird weit weniger Phosphorsäure gefällt (ca. nur $\frac{1}{6}$ des ganzen); es bilden sich augenscheinlich 1. Doppelposphate, da das Dimagnesiumphosphat unl. ist, und die Alkalimenge zur Fällung des gel. gebliebenen Mg ausreichen würde. (Gaz. chim. ital. 35. II. 290—304. 22/9. [19/2.] Lab. f. Agr.-Chem. Kgl. Univ. Pisa.)
W. A. ROTH-Berlin.

K. Olszewski, *Ein Beitrag zur Bestimmung des kritischen Punktes des Wasserstoffs*. Nach der „Entspannungsmethode“ fand Vf. 1895 den kritischen Druck des H_2 zu 20 Atmosphären, die kritische Temperatur (mittels eines Pt-Widerstandsthermometers) zu $-234,3^\circ$, den Kp. zu $-243,5^\circ$. Da die Temperaturmessung eine Extrapolation in sich schließt, sind die Temperaturen unsicher (Kp. nach neueren Messungen $-252,5^\circ$). Die Entspannungsmethode an sich ist zuverlässig. Benutzt man den Kp. des $\text{H}_2 = -252,5^\circ$ zur Eichung des Widerstandsthermometers, so ergibt sich die kritische Temperatur des H_2 zu $-240,8^\circ$. Die Inversionstemperatur des H_2 ist vom Vf. zu $-80,5^\circ$ beobachtet; mit der korrigierten kritischen Temperatur berechnet sich -87° .

Vf. hat 1902 den kritischen Druck bestimmt und 13,4—15 Atmosphären gefunden, je nachdem man das Erscheinen oder das Verschwinden des Meniskus berücksichtigt. Der frühere Wert (20 Atmosphären) ist durch einen Fehler des Instrumentes um 5 Atmosphären zu hoch gefunden; dadurch wird der Wert der kritischen Temperatur nicht tangiert. Mit dem Wert 15 Atmosphären berechnet sich nach NATANSON auf Grund des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände eine kritische Temperatur von -242° . WRÓBLEWSKI berechnete 1888 aus der Kompression des H_2 den kritischen Druck zu 13,3 Atmosphären, die kritische Temperatur zu $-240,4^\circ$. Die gute Übereinstimmung mit den eigenen Werten betrachtet Vf. als zufällig, da WRÓBLEWSKIS Daten experimentell und rechnerisch unsicher sind. (Ann. der Physik [4] 17. 986—93. 26/9. [2/8.] I. chem. Inst. Univ. Krakau.)
W. A. ROTH-Berlin.

G. Urbain, *Über die Isolierung des Terbiums*. Vf. hat die von ihm kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 736; C. 1905. I. 67) abgeschiedene Erde $\text{Z}\delta$ zur Trennung vom Gadolinium zunächst als Nickeldoppelnitrat, später auf Anraten von LECOQ DE BOISBAUDRAN mittels NH_3 weiter fraktioniert und endlich 7 g einer völlig einheitlichen Erde, von ihm als reines *Terbium* bezeichnet, erhalten. Dieses Terbium zeigte folgende Eigenschaften. Das Absorptionsspektrum ist, wie dasjenige des Dysprosiums, ein wenig hervortretendes. Die Lsg. des Chlorids gibt ein lebhaft grünes Fluoreszenzspektrum. Die reinen Oxyde zeigen keine Phosphoreszenz; eine Spur von Terbium, in einer großen Menge von Tonerde verteilt, erzeugt dagegen eine prächtig weisses, terbiumhaltiges Gadoliniumoxyd eine grüne Phosphoreszenz. Die Farbe des Oxyds schwankt mit der Darstellungsweise; ein durch Glühen des Oxalats gewonnenes war dunkelbraun, ein durch starkes Glühen des

Sulfats bei etwa 1600° erhaltenes war schwarz. Das bei hoher Temperatur ge- glühte *Terbiumoxyd* ist gegen k. HCl und HNO₃ nahezu völlig beständig u. wird durch verd. h. SS. nur sehr langsam unter intermediärer B. von kolloidalen (kon- densierten) Oxyden angegriffen. Die Lsgg. des reinen Terbiums sind farblos, ebenso dessen Salze, die im allgemeinen etwas löslicher sind als die Gadoliniumsalze. Das *Sesquioxyd* ist weiß und nicht pyrophorisch.

Das *Sulfat* besitzt nach WYROUBOFF die Kristallform der Sulfate dieser Gruppe mit 8 Mol. Kristallw. Das Atomgewicht des Terbiums, durch Best. des Wasser- gehaltes des Sulfats ermittelt, kann nicht weit von 159,2 liegen. Das *Peroxyd* be- sitzt anscheinend die Formel Tb₄O₇. Das Terbium des Xenotims ist identisch mit demjenigen der Monazitsande. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 521—23. [18/9.*])

DÜSTERBEIN.

Johann Rogowicz, *Die Löslichkeit des Bariumsulfits in Wasser und in Zucker- lösungen*. Zur Darst. des Bariumsulfits wurde zweimal umkristallisierter Ätzbaryt in ausgekochtem W. gel., die Lsg. mit normaler H₂SO₄ titriert u. mit entsprechender

Löslichkeit des BaSO₃ in W. und Zuckerlsgg.

Bei 20° C.		BaSO ₃	Bei 80° C.		BaSO ₃
In reinem W.	in 100 ccm	0,019 74 g	In reinem W.	in 100 ccm	0,001 77 g
„ Zuckerlsg. 10° Bx.	„	0,010 40 „	„ Zuckerlsg. 10° Bx.	„	0,003 35 „
„ „ 20°	„	0,009 68 „	„ „ 20°	„	0,002 89 „
„ „ 30°	„	0,007 82 „	„ „ 30°	„	0,002 23 „
„ „ 40°	„	0,004 84 „	„ „ 40°	„	0,001 58 „
„ „ 50°	„	0,002 98 „	„ „ 50°	„	0,001 49 „
„ „ 66°	„	{(gesättigt)} 0,002 23 „	„ „ 60°	„	{(gesättigt)} 0,001 12 „

Menge wss. mit Na(OH) titrierten H₂SO₄-Lsg. in der Kälte gemischt. Der ent- standene Nd. wurde nach 24-stdg. Stehen dekantiert, filtriert u. mit W. gewaschen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1905. 938—40. Sept.)

ABDERHALDEN.

G. Coffetti und F. Foerster, *Über die zur elektrolytischen Abscheidung einiger Metalle aus ihren Sulfatlösungen erforderlichen Kathodenpotentiale*. Die Potentiale von Zn, Cd, Tl, Pb, Cu, Hg, Ag gegen die Lsgg. ihrer einfachen Salze können als sicher gelten, die von Fe, Co, Ni nicht. Die bisherigen Messungen werden disku- tiert. Die bisher gefundenen Werte hängen in viel geringerem Maße von den Konzentrationen der Salz-Lsgg. ab, als die Theorie verlangt und bei den anderen Metallen auch gefunden ist. Die Vf. messen, wie früher KÜSTER, die zur elektro- lytischen Abscheidung der *Eisenmetalle* aus ihren 1-n. Sulfatlsgg. erforderlichen Kathodenpotentiale bei verschiedenen Stromdichten. Die Metalle sind meist elektro- lytisch niedergeschlagen. Das Potential der dicken Pt-Kathode wird mittels eines angelegten Glasrohres gegen eine Zehntelnormalkalomelektrode gemessen ($\epsilon_n = -0,336$ Volt). Die Lsgg. werden stark gerührt und auf 20° gehalten. Beim Ni muß der die B. von Hydroxyd verhindernde Gehalt an S. möglichst niedrig ge- halten werden, da sonst die Kathodenpotentiale an verschiedenen Stellen der Kathode sehr verschieden sind. Bei Fe, Co, Ni wird, da die Ansäuerung stets H₂- Entw. mit sich bringt, auch die Stromausbeute gemessen. Die von den Vf. ge- messenen Zersetzungskurven von Cu, Cd, Co, Ni, Fe, Zn verlaufen im oberen Teil durchweg analog. Beim Fe und Ni werden die Werte von MUTHMANN-FRAUN- BERGER bestätigt, wenn auch bei den Vf. die Extrapolation auf die Stromdichte Null unsicher ist, weil der zur Metallabscheidung verwandte Stromanteil sehr gering wird. Von den Werten (Co = +0,52, Ni = +0,60, Fe = +0,66 Volt) ausgehend, verlaufen die Stromdichtepotentialkurven für die Eisenmetalle ganz ähn-

lich wie für Cu etc. Die Werte werden in derselben Reihenfolge negativer, wie die Atomgewichte wachsen, während die Periodizität im chemischen Verhalten der Verb. die Reihenfolge Fe, Co, Ni hat. Bei der Abscheidung der Metalle aus KCN-Lsgg. steigt das Potential weit stärker mit wachsender Stromdichte. Für Komplexsalzlgg. genügt die Kenntnis der Gleichgewichtspotentiale der Metalle gegen die Lsgg. also nicht, um auf die bei ihrer elektrolytischen Abscheidung sich einstellenden Kathodenpotentiale zu schließen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2934—44. 30/9. [Aug.] Elektrochem. Lab. Technische Hochschule Dresden.)

W. A. ROTH-Berlin.

F. Foerster u. G. Coffetti, *Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen*. (Gaz. chim. ital. 35. II. 278—89. — C. 1904. II. 1198.)

W. A. ROTH-Berlin.

E. Wedekind u. K. Fetzer, *Über die Reduktion der Thorerde durch Bor und durch Silicium*. Infolge der Veröffentlichung von BINET DU JASSONEIX zeigen die Vf. an, daß sowohl B wie Si bei den Temperaturen des elektrischen Lichtbogenofens auf Thoriumoxyd einwirken. Beim Erhitzen eines innigen Gemenges von 10 g Thorerde und 1,5 g amorphem Bor mit Strömen von 100 Amp. in einem Magnesittiegel erhält man eine graue mikrokristallinische Masse, die wegen des Fehlens von größeren Stromintensitäten auch bei weiterem Erhitzen nicht völlig zum Schmelzen gebracht werden konnte. — Wurden 10 g Thorerde mit 3,5 g kristallisiertem Si innig verrieben und in einem Magnesittiegel mit Strömen von 100—110 Amp. erhitzt, so resultierte ein metallisch und kristallinisch aussehendes Reaktionsprod., das mit HCl und 2%ig. KOH von ungebundenem Si befreit wurde. Gegen stärkere Alkallauge war die Verb. unbeständig. Thorborid und Thorsilicid schm. offenbar außerordentlich hoch. (Chem.-Ztg. 29. 1031. 30/9.) BLOCH.

F. v. Lerch, *Über das Thorium X und die induzierte Thoraktivität*. Die scheinbar konstante Aktivität des Th besteht in einem dynamischen Gleichgewichte zwischen verschwindendem und sich bildendem ThX. Vf. untersucht das elektrochemische Verhalten des ThX, besonders bezüglich seiner Unterschiede gegenüber der induzierten Aktivität, die Vf. früher untersucht hat (Ann. der Physik [4] 12. 745; C. 1904. I. 11). Die Präparate liegen in einer Kapsel mit aufgeladenem Boden und isoliertem, mit dem Quadranten verbundenem Deckel. Die Aktivität des ThX steigt anfangs durch Selbstinduktion und fällt dann nach der Formel $J_t = J_0 e^{-\lambda t}$ ab, wo $\lambda = 2,207 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ und t , der „Halbwert“, 3,637 Tage sind. In der salzsauren ThX-Lsg. werden Mg, Fe, Zn, Ni, Pb, Cu, Al aktiv, ohne ThX auszufällen; nur induzierte Aktivität wird niedergeschlagen. Auch durch Elektrolyse in sauren Lsgg. wird kaum ThX niedergeschlagen. Durch Schütteln des als Kathode benutzten Hg-Tropfens erhält man nach dem Eindampfen einen aktiven Rückstand, dessen Aktivität in 10,6 Stunden auf die Hälfte sinkt. Werden die beim Schütteln oder Elektrolysieren in Lsg. gegangenen Metalle gefällt, so zeigen die Ndd. den ThX-Abfall; z. B. der mit NH_4OH erzeugte $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Nd., obwohl ThX selbst durch NH_4OH nicht gefällt wird. Aus alkalischen Lsgg. kann man leicht elektrolytische Ndd. erhalten, deren Aktivität in 3,637 Tagen auf die Hälfte absinkt. Neben dem Potential Lsg. | Elektrode spielt auch die Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode stark mit. Nicht amalgamiertes Zn fällt aus alkal. Lsg. ThX aus, frisch amalgamiertes fast nur induzierte Aktivität, die auch hier leichter ausfällbar u. daher edler als ThX erscheint. Blankes Pt fällt viel weniger als platinirtes.

Aus Induktionslgg. kann man durch Elektrolyse an einer blanken Pt-Kathode oder durch Metallausfällung Aktivitäten mit schnellerem Abklingen erhalten (Halbwert 1—5 Stunden). Liegt der Halbwert zwischen 10,6 und 1 Stunde, so kann

man das Abklingen nicht durch eine e -Funktion darstellen; die vorliegende Substanz ist also zusammengesetzter Natur. Man kann diese Aktivitäten als eine Superposition einer 1stündigen und einer 10,6stündigen auffassen. Nicht amalgamiertes Zn fällt nur die langlebige, Ni nur die kurzlebige Aktivität aus. Taucht man also nach je einer Stunde Ni gleich lange in dieselbe Lsg., so müssen sich die Aktivitäten der aufeinanderfolgenden Ni-Drähte je wie 2 : 1 verhalten, da die Aktivität in der Lsg. ebenso schnell abfällt, wie die auf den Metallen niedergeschlagene. Aus Verss. mit aufeinanderfolgendem Eintauchen von Ni und Zn, bei denen ein Gleichgewicht zwischen den in Lsg. vorhandenen Aktivitäten eintritt, kann Vf. schliessen, daß die schnell abklingende Aktivität von der langsam abfallenden nachgeliefert wird, also ein Zersetzungsprod. des letzteren ist. RUTHERFORD nimmt eine strahlenlose, in 11 Stunden auf die Hälfte sinkende Aktivität ThA und eine daraus entstehende, α -, β - u. γ -Strahlen aussendende Aktivität ThB mit dem Halbwert 55 Minuten an. In einer ThX-Lsg. ist die jeweilig vorhandene Menge ThA und ThB der Menge ThX proportional, wie in einer Lsg. von induzierter Aktivität die Menge ThB der Menge ThA proportional ist. Die drei auseinander entstehenden Körper ThX, ThA, ThB sind elektrochemisch so verschieden, daß sie getrennt werden können. Sie sind um so unedler, je schneller die Aktivität abklingt. (Monatshefte f. Chemie 26. 899—920. 23/9. [30/3.*] II. phys. Inst. Univ. Wien.)

W. A. ROTH-Berlin.

F. Giolitti, *Über einige Eigenschaften des Ammoniumuranats*. Vf. hat bereits früher (Gaz. chim. ital. 34. II. 166; C. 1904. II. 1071) darauf hingewiesen, daß man bei der quantitativen Best. des Urans durch Fällung als Ammoniumuranat aus Uranylsalzlsgg. leicht Fehler begehen kann. Die Hauptfehlerquellen sind folgende zwei: Einmal entsteht leicht kolloidales Ammoniumuranat, worüber noch Mitteilungen folgen sollen. Große Mengen von NH_3 , wie sie ROSE zur Fällung des Ammoniumuranats aus der Lsg. anzuwenden empfohlen hat, hindern nicht die Abscheidung des Hydrosols des Ammoniumuranats, dagegen bewirken NH_4 -Salze, besonders das NH_4Cl seine vollständige Koagulation. Ferner aber entsteht ein Verlust an Uran, indem (besonders konz.) NH_3 -Lsgg. zumal in der Laboratoriumsluft leicht CO_2 absorbieren unter B. des l. Doppelsalzes $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Die Ggw. dieses Salzes, kleine, gelbe Kristalle, liefs sich analytisch nachweisen, als z. B. durch eine Suspension von Ammoniumuranat in W., enthaltend 0,3 % NH_4Cl u. 5 % NH_3 , etwa eine Stunde ein CO_2 -Strom geleitet wurde. Vf. empfiehlt daher, die etwa 0,1 bis 0,2 g Uran als Uranylsalz neben etwa 1 g NH_4Cl enthaltenden Lsgg. (300 bis 400 ccm) in einer Platin- oder Porzellanschale zum Kochen zu erhitzen, alsdann unter fortwährendem Rühren mit einer verd. NH_3 -Lsg. (etwa 1 Tl. konz. NH_3 auf 10 Tle. W.) zu versetzen, bis die Fl. deutlich danach riecht, von dem sich leicht absetzenden Nd. des Ammoniumuranats etwa $\frac{5}{8}$ der Fl. schnell durch ein Filter abgießen u. einige Male mit einer sd. wss. 0,2—0,5 % NH_4Cl -Lsg. nachzuwaschen. Man führt dann das Ammoniumuranat durch Glühen an der Luft in U_3O_8 , bezw. im H-Strom in UO_2 über, wobei man zuerst behufs Vertreibung des NH_4Cl nur ganz schwach erhitzen darf, um Verluste durch B. von Uranylchlorid, die 1—2 % betragen können, zu vermeiden. Diese Vorsicht beim Glühen ist bei Ersatz des NH_4Cl durch NH_4NO_3 unnötig, doch besitzt dieses letztere Salz kein so starkes Koagulationsvermögen auf das Hydrosol des Ammoniumuranats wie NH_4Cl . Noch besser ist es, durch den mit der NH_4Cl -Lsg. gut gewaschenen Nd. einen CO_2 -Strom durchzuleiten, wobei er sich in ein schweres, gelbes Kristallpulver verwandelt, das sich gut filtrieren und in U_3O_8 überführen läßt. (Gaz. chim. ital. 35. II. 145—50. 2/9. Rom. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Breslau.

F. Giolitti und G. Bucci, *Über die Gleichgewichtserscheinungen zwischen den*

Hydraten des Uranosulfats. I. Über einige Eigenschaften des Uranosulfats. Nach der Literatur sind vom Uranosulfat ein *Okto-*, *Tetra-* und *Dihydrat* bekannt, doch sind die Angaben über diese Hydrate wenig übereinstimmend. Zur Darst. derselben gingen Vff. von dem Uranylacetat bezw. dem Uranylammoniumcarbonat aus, die sie durch starkes Glühen in U_3O_8 verwandelten, das dann mit HNO_3 oxydiert und mit konz. H_2SO_4 erhitzt wurde. Vff. fanden: a) Aus 1 g Uranylsulfat (wasserfrei), 4 g W., 2 g 95%ig. A. und 0,863 g H_2SO_4 — die Menge der letzteren kann auch, unter sonst gleichen Bedingungen, erhöht werden — scheiden sich beim mehrstünd. Stehen im direkten Sonnenlicht tiefgrüne Kristalle des *Oktohydrats*, $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ab. b) Aus 1 g Uranylsulfat, 12 g W., 6 g A. und 3,12, 3,45 oder 4,68 g H_2SO_4 scheidet sich immer das *Tetrahydrat*, $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ab. c) Dieses letztere entsteht auch aus einem Gemisch von 1 g Uranylsulfat, 6 g 95%ig. A. und 0,9 g H_2SO_4 . d) Aus 1 g Uranylsulfat, 4 g W., 0,9 g H_2SO_4 und 8 g A. scheidet sich ein blaugrünes *Pulver* ab, das, rasch abgesaugt und getrocknet, sobald an der Luft unter Gew.-Verlust in eine dunkelgrüne M. übergeht. e) Aus 1 g Uranylsulfat, 4 g W., 6 g A. u. 1,86 g H_2SO_4 entsteht zunächst ein grünes *Pulver*, das beim Stehen in der Mutterlauge in eine hellgrüne M. sich verwandelt.

Das *Oktohydrat*, $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$, kleine dunkelgrüne Kristalle, geht mit viel W. bereits in der Kälte etwa zu $\frac{3}{4}$ in Lsg., aus der sich das *basische Salz*, $UOSO_4 \cdot 2H_2O$, fast unl. in W., abscheidet, das ebenfalls als Rückstand bei der Behandlung des Oktohydrats mit W. verbleibt. Das Oktohydrat erleidet danach mit W. eine teilweise Hydrolyse, deren Grad natürlich von der Temperatur abhängt. Doch läßt sich bei über 25° eine gesättigte Lsg. des neutralen Sulfats bereiten, worüber weitere Mitteilungen folgen sollen. 10%ig. H_2SO_4 löst etwas Oktohydrat unzers. Beim langsamen Erhitzen, gegen Luft geschützt, geht das Oktohydrat unter 90° in das Tetrahydrat, $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ über, gegen 300° hinterbleibt wasserfreies Uranosulfat $U(SO_4)_2$, u. beim Glühen zunächst UO_2SO_4 , schließlich U_3O_8 . Im Wassertrockenofen bei 100° verliert es in 8 Stdn. 19,12% = 6 Mol. H_2O , in den folgenden 8 Stdn. nur 0,52%. Im Exsikkator verliert das Oktohydrat unter n. Bedingungen erst in 60 Stdn. ca. 1 Mol. W., bei 19—20 mm Hg-Druck aber bereits in 31 Stdn. ca. 4 Mol. W. Eine graphische Deutung der gefundenen Werte sieht die Existenz der *Hydrate* $U(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$; $U(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ und $U(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ voraus.

Das *Tetrahydrat*, $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, entspricht in seinem Verhalten beim Erhitzen etc. dem Oktohydrat; durch W. wird es noch leichter als dieses hydrolysiert. Aus der verd. H_2SO_4 -Lsg. ließen sich, entgegen KOHLSCHÜTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3619; C. 1901. II. 1260) durch Verdunsten bei 25° nicht die von diesem beschriebenen dunkelgrünen Kristalle erhalten, vielmehr schied sich immer das hellgrüne Tetrahydrat ab. Im H_2SO_4 -Exsikkator verlor das Tetrahydrat bei 19—20 mm Hg-Druck rasch 1 Mol. H_2O , die anderen aber sehr langsam. (Gaz. chim. ital. 35. II. 151—61. 2/9. Rom. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Breslau.

F. Giolitti u. G. Bucci, *Über die Gleichgewichtserscheinungen zwischen den Hydraten des Uranosulfats. II. Das Oktohydrat und das Tetrahydrat des Uranosulfats.* Die Umwandlung des Okto- in das Tetrahydrat beim Erhitzen (vergl. vorst. Ref.) läßt sich u. Mk. verfolgen. Dieselbe geht zwischen 68—87° vor sich und findet danach in einem Felde statt, in dem das Oktohydrat sich in einem Zustande eines metastabilen Gleichgew. befindet. Behandelt man eine bestimmte Menge des Oktohydrats mit der Hälfte seines Gew. W., so löst sich ein kleiner Teil desselben, ein anderer Teil verwandelt sich in das basische Salz $UOSO_4 \cdot 2H_2O$, und es läßt sich so eine gesättigte neutrale Sulfatlsg. bereiten. Die Lsg. des Oktohydrats zeigt bei den Temperaturen 18—105° eine ziemlich grofse Stabilität, so dafs die Abscheidung des Tetrahydrats daraus oft nur schwierig gelingt. Der genaue Umwandlungspunkt

liefß sich bisher noch nicht bestimmen. Die Lsg. des unveränderten *Oktohydrats* enthielt bei 25,6° 13,32% $U(SO_4)_2$, die des *Tetrahydrats* bei 24° 9,8% $U(SO_4)_2$. Das Oktohydrat, das bei Temperaturen unter 18–20° die stabile Form des Uranosulfats darstellt, ist oberhalb dieser Temperaturgrenze die labile Form; das System W., Okto- u. Tetrahydrat findet sich zwischen 18–105° in einem metastabilen Gleichgewichtszustande. Hierüber sollen noch weitere Mitteilungen folgen.

Wie bereits erwähnt, erhielten Vff. unter bestimmten Bedingungen (vgl. vorst. Ref. sub d) ein hellgrünes Pulver. Bei fast den gleichen Mengenverhältnissen, nämlich aus 42 g Uranylsulfat, 168 g W., 336 g A. und 41 g H_2SO_4 , entstand aber bei 23–24° ein hellgrünes, leichtes, luftbeständiges Pulver anderer Zus., das rasch abgesaugt, lufttrocken der Formel $U(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 10H_2O$ entsprach und sich nur schwierig in U_3O_8 überführen ließ. Aus seinen Mutterlaugen schied sich wieder neutrales Oktohydrat ab. (Gaz. chim. ital. 35. II. 162–69. 2/9. Rom. Chem. Univ. Inst.)

ROTH-Breslau.

F. Giolitti und V. Vecchiavelli, *Beobachtungen am Doppelsalz von Uranyl- und Ammoniumcarbonat*. Über dieses Doppelsalz bestehen in der Literatur widersprechende Angaben. Vff. haben zunächst das Verhalten einer Uranyl-nitrat-lsg. gegen Ammoniumcarbonat durch Betrachten ihrer Absorptionsspektren verfolgt, die bei den tiefen Veränderungen, die sie aufweisen, auf die B. verschiedener, wenig dissociierter Salze hindeuten. Es gelang auch, diese zu isolieren. Fügt man zu einer konz. Lsg. von Uranyl-nitrat bei 50–55° eine konz. $(NH_4)_2CO_3$ -Lsg. (5 Mol. Carbonat auf 2 Atome Uran), so scheidet sich beim Abkühlen eine hellgelbe Kristallkruste des *Doppelsalzes* $2UO_2CO_3 \cdot 3(NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$, l. in W., ab. — Die von PLATE (GMELIN-KRAUT, II. Aufl. 2. 411) beschriebene Verb. ist wohl mit dem obigen Salz identisch. — Die Mutterlaugen des Doppelsalzes setzen auf Zusatz von A. ein hellgelbes, feines Pulver, l. in W., ab, das 47,27% Uran und 7,8% NH_3 enthält, d. h. ein Molekularverhältnis von NH_3 zu Uran wie 9 : 4 aufweist. Aus einer Lsg. mit überschüssigem NH_3 , die 1 Atom Uran auf 3 Mol. $(NH_4)_2CO_3$ enthält, scheidet sich das bekannte *Doppelsalz*, $UO_2CO_3 \cdot 2(NH_4)_2CO_3$, ab. Am besten entsteht dieses Salz, wenn man zu einer Lsg. von Uranyl-nitrat bei etwa 50° etwa doppelt so viel als nötig ist, um eine klare alkal. Lsg. zu erhalten, $(NH_4)_2CO_3$ in konz. wss. Lsg. fügt und $\frac{1}{4}$ des Volumens konz. NH_3 hinzugibt. Gelbe Kristalle, die sehr langsam an der Luft, rascher bei 100° NH_3 verlieren. Dabei blieb aber das Verhältnis im Rückstande bei 1–20-stünd. Kochen zwischen NH_3 u. CO_2 stets dasselbe, wie 4 : 3. Das Molekül scheint sich also nach dem Schema: $UO_2O \rightarrow CO_2 \cdot 2(NH_4)_2CO_3$ gespalten zu haben. Bei 130° verliert das Salz 42% an Gew., u. der Rückstand besteht fast ausschließlich aus UO_3 neben etwa 1% NH_3 und 2% CO_2 . Auch in wss. Lsg. zers. sich das Doppelsalz mit Zunahme der Temperatur, wobei ebenfalls das Molekularverhältnis zwischen NH_3 und CO_2 in der Lsg. dasselbe bleibt wie im unzers. Salz, nämlich wie 4 : 3, so daß man also, wie bei der Zers. des trockenen Salzes durch die Wärme, eine vollständige Spaltung in die 2 Teile: $UO_2O \rightarrow CO_2 \cdot 2(NH_4)_2CO_3$ annehmen muß. Bei 18,6° lösen sich 6,04 Teile des Salzes in 100 Tln. W., wie schon EBELMEN (Ann. Pharm. 43. 286) gefunden. Die bei 94° gesättigte wss. Lsg. setzt beim Abkühlen leichte, gelbe Nadeln, enthaltend Uran, CO_2 u. NH_3 , ab. Nach dem Verhalten des Uranyldoppelcarbonats hat man wohl für dasselbe, wie für andere Uranylsalze (vgl. DITTRICH, Z. f. physik. Ch. 29. 449; C. 99. II. 470), die B. komplexer Ionen anzunehmen, da es z. B. (vgl. auch RIMBACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 461; C. 1904. I. 860) in wss. Lsg. mit NH_3 erst nach ein paar Minuten sich trübt unter B. von Ammoniumuranat. Auch kryoskopisch zeigt das Doppelsalz eine immer weitergehende und schließlich fast vollständige elektrolytische Dissociation. (Gaz. chim. ital. 35. II. 170–81. 2/9. Rom. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Breslau.

W. Oechsner de Coninck, *Wirkung des Lichtes auf die Lösung von Uransulfat in Glykol*. Eine wss. Lsg. von Uransulfat, mit einem starken Überschuß von Glykol versetzt, färbt sich nach 2-stdg. Belichtung mit Sonnenlicht vollständig grün u. schlägt nach 2½ Stdn. reichlich Uransulfat nieder, während ein Zusatz von Glycerin höchstens eine leichte Grünfärbung erzeugt. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 360. 15/9. Montpellier. Inst. de chimie de l'Univ.) LEMBACH.

Georg W. A. Kahlbaum, *Notiz über die verzerrten Bilder, welche durch Radiumbromid auf der photographischen Platte hervorgerufen werden*. Analogon zu den Beobachtungen von PETRI (Ann. der Physik [4] 16. 951; C. 1905. I. 1695); aber die Verss. werden ohne Magneten, nur mit RaBr₂ und einer 15 cm darunterliegenden Platte mit Metallgegenständen angestellt. Manche sich berührenden Körper zeigen die „Brücke“, andere nicht. Thermoelektrische Effekte sind kaum anzunehmen, magnetische ausgeschlossen, so daß Vf. keine Erklärung der Erscheinungen zu geben vermag (cf. BEHN, S. 881). (Ann. der Physik [4] 17. 1009—11. 26/9. [6/6.] Phys.-chem. Lab. Univ. Basel.) W. A. ROTH-Berlin.

Clarence W. Balke, *Doppelfluoride des Tantal*s. Die in der vorliegenden Abhandlung niedergelegten Resultate stellen einen Teil einer umfassenderen Neuunters. der Verb. des Niobs und Tantal's dar. Es wird über *Doppelfluoride des Tantal*s berichtet. Von schon früher beschriebenen Salzen wurde die Existenz der folgenden Doppelfluoride sichergestellt: 2NH₄F·TaF₅, 2KF·TaF₅, 2KF·TaO₂F·H₂O, 3NaF·TaF₅, 2NaF·TaF₅·H₂O, 2RbF·TaF₅, ZnF₂·TaF₅·7H₂O, CuF₂·TaF₅·4H₂O. Neu dargestellt wurden die Salze: LiF·TaF₅·2H₂O, NaF·TaF₅, CsF·TaF₅, 2CsF·TaF₅, C₆H₅N·HF·TaF₅, 3(C₆H₅N·HF)·2TaF₅·2H₂O.

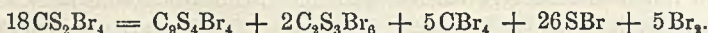
Li-Salz, monokline Kristalle, a : b : c = 0,5703 : 1 : 1,6235, β = 87° 46'. — Na-Salz, 3NaF·TaF₅, orthorhombische Prismen, a : b : c = 0,6017 : 1 : 0,2799. — Cs-Salz, CsF·TaF₅, hexagonale Rhomboeder. 2CsF·TaF₅, kleine Nadeln. — *Pyridinsalz*, 3(C₆H₅N·HF)·2TaF₅·2H₂O, hexagonale Rhomboeder. — *Pyridinsalz*, C₆H₅N·HF·TaF₅, lange schlanke Nadeln.

Pertantalate. Kaliumpertantalat, K₃TaO₈, kleine, fast weiße Kristalle. Natriumpertantalat, Na₃TaO₈·14H₂O, große, schlecht entwickelte Kristalle. Die Pertantalate wurden durch Auflösen von Tantalhydroxyd in alkal. H₂O₂-Lsg. erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1140—57. Septbr. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chemistry.) ALEXANDER.

Organische Chemie.

A. von Bartal, *Über die Einwirkung von Schwefel auf Tetrabromkohlenstoff*. Wird 1 Mol. Tetrabromkohlenstoff mit 2 Mol. S-Blumen erhitzt, so schmilzt das Gemisch bei 100—110° Badtemperatur; bei 150—160° beginnt die Rk. unter Braunwerden der Fl., bei 180—195° das Überdestillieren. Der Rückstand bildet nach der Reinigung (cf. Original) ein dunkelblaues, indigoähnliches, rötlich metallglänzendes, sehr beständiges Pulver, das unl. in den bekannten Lösungsmitteln ist, ll. in Phenol mit blauer Farbe, sl. in h. konz. H₂SO₄ mit blauer Farbe, zll. in konz. HNO₃ und HCl mit violetter, in Rot übergehender Farbe, swl. in h. Anilin; die Verb. ist jedenfalls C₆S₂Br₄, ist wasserfrei (vergl. dagegen HELL, URECH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 1146), nicht flüchtig und nicht sublimierbar und verbrennt, auf dem Platinblech erhitzt, unter plötzlichem Erglühen und fast ohne Rückstand. Sie ist wahrscheinlich aromatisch und enthält die chromophore Gruppe ·S·S·, die Verb. ist also eine chromogene. — Das Destillat, eine zuerst gelbliche,

dann rötlich werdende Fl., enthielt Br, Schwefelkohlenstoff, kleine Mengen Bromschwefel, sowie Carbothiohexabromid, $C_2S_3Br_6$, F. 123—124°. — Sicher ist, daß zuerst CS_2 und Br entstehen, die teils übergehen, teils sich zu CS_2Br_4 vereinigen. Dieses reagiert dann in folgender Weise weiter:



Carbothiohexabromid und CBr_4 lösen sich in SBr und dest. mit diesem u. Br bei niedriger Temperatur über; wird Br abdestilliert, resp. ausgetrieben, so siedet die Fl. höher. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3067—71. 30/9. [15/8.] Budapest. Chem. Central-Versuchsstation.)

BLOCH.

K. A. Hofmann und E. Seiler, *Vorteilhafte Darstellung von Perchloräthan*. Die Vf. vermeiden einige Übelstände bei der Darst. des Perchloräthans, indem sie trockenen CCl_4 mit amalgamiertem Al bei 70° reduzieren. Das Perchloräthan wird durch Vermischen mit Eiswasser, Dest. und Ausäthern des Destillats in sehr guter Ausbeute (65% des CCl_4) gewonnen. Zugleich entsteht in geringer Menge ein braunes, Hg-haltiges Nebenprod.

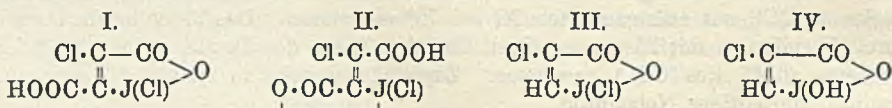
Wirkt jedoch granuliertes, mit Hg benetztes Al auf Chloroform ein, so wird, auch bei Überschufs des letzteren, Kohle abgeschieden, während H in großen Mengen entweicht. Das entstandene $AlCl_3$ zerlegt dann sekundär das unverbrauchte Chlf. unter Abspaltung von HCl , was auch beim Zusammentreffen von fertigem $AlCl_3$ mit trockenem Chlf. geschieht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3058—59. 30/9. [14/8.] München. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissensch.)

HAHN.

J. Thiele und W. Peter, *Über aliphatische Jodidchloride und Jodosochloride*. Die Alkyljodide vereinigen sich ebenso wie die Aryljodide mit Halogenen zu Derivaten des dreiwertigen Jods, die betreffenden Verb. sind aber so zersetzlich, daß sie nur unter sehr starker Abkühlung dargestellt werden können. So liefert Methyljodid mit Chlor in $CCl_4 + PAe.$ bei ca. -80° das gelbliche Methyljodidchlorid, $CH_3 \cdot JCl_2$, das sich bei etwa -28° zers., aber doch, sobald das Rohr bei tiefer Temperatur zugeschmolzen wurde, nach CARIUS analysiert werden konnte. Mit W. zerfällt es in Methylchlorid und Chlorjod, das sich dann mit dem W. weiter umsetzt; mit konz. $HJ + HCl$ von -60° scheidet es Jod ab; verd. man hiernach mit W., entfärbt mit SO_2 und destilliert, so geht CH_3J über. Zersetzt man das Jodidchlorid bei Zimmertemperatur mit dem Säuregemisch, so entweicht CH_3Cl . — Äthyljodidchlorid ist leichter in PAe. l. als das Methylderivat u. zerfällt auch schon bei noch tieferer Temperatur unter B. von Chlorjod. — *n*-Propyl- u. *n*-Butyljodidchlorid sind noch leichter l. und zersetzlich. — *i*-Propyljodidchlorid muß in fl. Luft dargestellt werden und zerfällt schon bei etwa -100° . — *tert.* Butyljodid scheidet bereits weit unterhalb -100° mit Chlor sofort Jod ab. — Auch Allyljodid gibt ein zersetzliches Jodidchlorid. — Verhältnismäßig beständig ist das Methylenjodidchlorid, das sogar kurze Zeit existenzfähig erscheint, wenn man CH_2J_2 mit Chlor in CCl_4 von 0° zusammenbringt. — Auch Jodidbromide scheinen erhaltlich zu sein: Jodbenzol gibt mit Brom in PAe. eine bei Zimmertemperatur ölige, in $CO_2 + \ddot{A}.$ erstarrende Fällung. — Unter guter Kühlung konnte auch Methyljodidbromid gewonnen werden, und zwar in orangegelben Blättchen, die sich bei höherer Temperatur zers. — Verss. zur Darst. von Jodidjodiden, $R \cdot J^{III} \begin{matrix} < \\ J \\ > \end{matrix}$, sollen ebenfalls unternommen werden.

Zu Verb., die weit beständiger sind als die eben beschriebenen, gelangt man bei Verwendung von solchen aliphatischen Jodderivaten, bei welchen das Halogenatom neben einer C:C-Doppelbindung steht, deren Additionsfähigkeit für Chlor durch Einführung geeigneter benachbarter Radikale herabgesetzt ist. — Jodfumar-

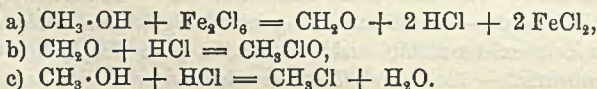
säure, HOOC·CJ:CH·COOH (aus Acetylendicarbonsäure + HJ), lieferte allerdings auch in der Kältemischung kein Jodidchlorid, sondern addierte Chlor, worauf Verdrängung des Jods folgte; in der *Chlorjodfumarsäure*, HOOC·CCl:CJ·COOH, fand sich dagegen ein Ausgangsmaterial, das den gestellten Bedingungen entsprach. Die S. wird durch mehrtägiges Kochen von Acetylendicarbonsäure mit Chlorjod in Ä. erhalten; gelbliche, in W. ll. Nadeln, die sich bei 180° bräunen, bei 200° sintern u. bei 226—227° unter Zers. schm. Die eisgekühlte wss. Lsg. addiert Chlor unter B. von *Chlorfumarsäurejodosochlorid* (I., diese, einen 5gliedrigen Ring enthaltende Formel ist wahrscheinlicher als die ebenfalls mögliche Vierringformel II.). Gelblichweißes, kristallinisches Pulver; sintert bei 116°, schm. bei 119—120° unter Zers.; macht aus KJ Jod frei; färbt sich am Licht oberflächlich ziegelrot; wird von SO₂ zu Chlorjodfumarsäure reduziert und von eiskaltem A. unter CO₂-Entw. in *Chlorakrylsäurejodosochlorid* (III.) umgewandelt. Verfilzte Nadelchen aus Essigester + Lg.; färbt



sich am Licht rot; schm. nach vorangehendem Sintern bei 146—147°; zers. KJ unter Jodabscheidung. — Übergießt man Chlorfumarsäurejodosochlorid mit A. von Zimmertemperatur, so geht die Rk. bis zur B. von *α-Chlor-β-jodakrylsäure*, CHJ:CCl·COOH; gelbliche Blättchen aus Lg.; F. 88—89°. — Durch h. W. entsteht aus dem Chlorfumarsäurejodosochlorid *Jodosochlorakrylsäure* (IV.), die, ähnlich wie die Jodosobenzoesäure (V. MEYER, WACHTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2632), ein Acetat liefert. Das Hydroxyd kristallisiert aus W. in Prismen, die bei 150° gelblich werden, bei 173° erweichen und sich bei 183° zers.; SO₂ reduziert zu Chlorjodakrylsäure. — Das *Acetat*, C₂H₄O₄ClJ, bildet sich, wenn man Chlorfumarsäurejodosochlorid mit Eg. erwärmt, bis unter CO₂-Entw. Lsg. eingetreten ist, und dann im Vakuum eindunsten läßt. Gelbe Nadelchen; sintert bei 131°; schm. bei 138 bis 139°; geht mit wenig k. W. allmählich in Jodosochlorakrylsäure über, während 2stünd. Erwärmen mit Eg. zur Chlorjodakrylsäure führt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2842—46. 30/9. [10/8.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Alfred Benrath, *Oxydationswirkungen des Eisenchlorids im Sonnenlicht*. Fe₂Cl₆ und Methylalkohol. Sublimiertes Fe₂Cl₆ wurde, in wasserfreiem CH₃·OH gel., dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach 14 Tagen war die Fl. entfärbt und enthielt fast farblose, leicht zers. Kristalle von FeCl₂ + 4 CH₃·OH. In der an der Luft schnell wieder braun werdenden Fl. wurden CH₃·Cl und ein Additionsprod. von HCl an Formaldehyd, wahrscheinlich Chlormethylalkohol, nachgewiesen. Die Rk. verläuft demnach wie folgt:



Als typische Sonnenwrkg. ist nur die Rk. a) anzusehen, während b) und c) auch im Dunkeln stattfinden. a) und b) verlaufen sofort quantitativ, c) ist eine Funktion der Zeit. Bei Verwendung von wasserhaltigem Fe₂Cl₆ und gewöhnlichem CH₃·OH scheidet sich das Ferrochlorid in Form bläulichgrüner, wasserhaltiger Kristalle, FeCl₂ + 4 H₂O, ab.

Fe₂Cl₆ und Formaldehyd. Eine Lsg. von wasserhaltigem Fe₂Cl₆ in Formalin wurde 14 Tage insoliert. Die Lsg. entfärbte sich hierbei, und es schieden sich in ihr weiße Flocken von Trioxymethylen ab. Der Formaldehyd war aller Wahr-

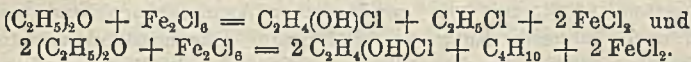
scheinlichkeit nach zu Ameisensäure oxydiert worden, indem sich die bei der hydrolytischen Spaltung des Fe_2Cl_6 gebildete HCl zum Teil an Formaldehyd anlagert, der so gebildete Chlormethylalkohol durch Fe_2Cl_6 zu Formylchlorid oxydiert wird, und dieses sich sofort mit W. zu Ameisensäure umsetzt. Auch hier handelt es sich um Lichtwrkkg. CO_2 und CO konnten nicht nachgewiesen werden.

Fe_2Cl_6 und Trioxymethylen. Beim Eintragen von sublimiertem Fe_2Cl_6 und Trioxymethylen in trockenem Bzl. fiel ein dunkelvioletter Körper, anscheinend eine Additionsverb. beider, aus, der in CS_2 und Eg. unl. ist, in A., W., SS. und Alkalien, sowie durch Sonnenlicht sofort in seine Bestandteile zerfällt, im Dunkeln aber haltbar ist.

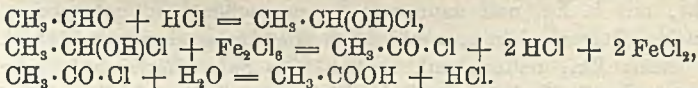
Fe_2Cl_6 und Ameisensäure. Bei der Besonnung einer Lsg. von sublimiertem Fe_2Cl_6 in Ameisensäure entwickelte sich viel CO_2 , während im Schatten die Gasentw. aufhörte. An den Wänden der Röhre hatte sich FeCl_3 abgesetzt. Da Oxalsäure nicht nachweisbar war, so kann man schliessen, daß die Ameisensäure völlig zu CO_2 oxydiert worden war.

Fe_2Cl_6 und Äthylalkohol. Eine Auflösung von wasserhaltigem Fe_2Cl_6 in 95%ig. A. war nach zweiwöchiger Insolation entfärbt. In der abdestillierten Lsg. waren HCl , Acetaldehyd und Chloräthyl nachweisbar, während im Fraktionierkolben grüne Kristalle von $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ zurückblieben. Bei Verwendung von sublimiertem Fe_2Cl_6 und käuflichem, absol. A. kristallisierte das weisse Ferrosalz nicht mit A., sondern mit $2\text{H}_2\text{O}$. Dieses W. entsteht, wenn die im A. vorhandenen Spuren nicht genügen, bei der B. des Chloräthyls aus A. und HCl .

Fe_2Cl_6 und Äthyläther. Bei der Besonnung von sublimiertem Fe_2Cl_6 mit trockenem Ä. entstanden schwarze Krusten, die allmählich weifs wurden und ein talkartiges Kristallpulver von wasserfreiem FeCl_2 bildeten. Der Ä. enthielt viel HCl gel. — Bei der Insolation von wasserhaltigem Fe_2Cl_6 mit gewöhnlichem Ä. bildeten sich zwei Schichten, aus deren unterer grünes $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ kristallisierte, während die obere, äth. Schicht salzsauren Aldehyd, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{Cl}$, sowie wahrscheinlich Äthylchlorid oder Butan enthielt. Die Rk. verläuft aller Wahrscheinlichkeit nach wie folgt:



Fe_2Cl_6 und Acetaldehyd. Sublimiertes Fe_2Cl_6 löst sich in frisch destilliertem Acetaldehyd unter starker Wärmeentw. auf; die Lsg. erstarrt jedoch bald, da der Aldehyd zu verharzen scheint. — Bei 5-wöchiger Besonnung einer Lsg. von wasserhaltigem Fe_2Cl_6 in 50%ig. Acetaldehyd bildeten sich zwei Schichten, deren wss. aufser $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ und HCl Essigsäure enthielt, die wie folgt entstanden war:



In der Dunkelheit fand keine Rk. statt.

Fe_2Cl_6 und Essigsäure. Aus einer Lsg. von sublimiertem Fe_2Cl_6 in Eg. schied sich ein rostrotes Kristallpulver ab (vgl. nachstehendes Ref.). Dieses Gemisch wurde aber durch 14-tägige Sonnenbestrahlung nicht verändert.

Auf Amylenhydrat wirkt Fe_2Cl_6 unter Wasserentziehung, weshalb die Lsg. nicht insolirt wurde. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 220—27. 18/9. Königsberg i. Pr. Chem. Inst. d. Univ.)

HAHN.

Alfred Benrath, *Über die Einwirkung schwacher konzentrierter Säuren auf Metallchloride.* Um swl. Salze schwacher SS. bei Ggw. starker SS. auszufällen,

wird die betreffende schwache S. selbst als Lösungsmittel verwandt. Löst man Metallchloride in Fettsäuren auf, so fallen entweder die Chloride unverändert oder mit veränderten Mengen Kristallwasser aus, oder es treten an die Stelle des Cl Reste der angewandten S. Die neugebildeten Salze sind meistens Doppelsalze und kristallisieren mit Kristallwasser oder -säure.

Ferrichloridformiat, $Fe_2Cl_2(HCO_2)_4 + H_2O$, dargestellt durch Lösen von sublimiertem Fe_2Cl_6 in h. Ameisensäure. Kleine, kanariengelbe Kristalle, unl. in Ä., Bzl., k. A., W. u. Eg., in der Wärme in den 3 letztgenannten Lösungsmitteln mit rotbrauner Farbe l. Bei längerem Kochen mit W. fällt ein braunroter Nd. (basisches Salz?). Beim Erhitzen der Kristalle für sich färben sie sich rotbraun. Dieselben Kristalle bilden sich, wenn man kristallisiertes, statt sublimiertes Fe_2Cl_6 zur Darst. verwendet, wie beim Schütteln von Fe_2Cl_6 mit kalter Ameisensäure. Bei 20-tägigem Trocknen der gelben Kristalle bei 110° hinterblieb ein in W. u. HNO_3 unl., in h. HCl l., braunrotes Pulver von der Zus. $Fe_2Cl_6 + 14Fe_2O_3 + 18H_2O$.

Ferrichloridacetat, $3Fe_2Cl_2(CH_3CO_2)_4 + C_2H_4O_2 + 2H_2O$, dargestellt durch Lösen von Fe_2Cl_6 in Eg. (vergl. vorstehendes Referat). Granatrothe, rhombische Kristalle, ll. in W., A. und Ä., unl. in Bzl. Sie schmelzen beim Erhitzen unter Entw. von HCl und lassen sich aus Eg. umkristallisieren. — *Ferrichloridchloracetat*, $Fe_2Cl_6(C_2H_3O_2Cl) + H_2O$, dargestellt durch Zusammenschmelzen von Chloressigsäure und kristallisiertem Fe_2Cl_6 . Kristalle, ll. in W., A. und Ä., unl. in Bzl. Da bei 100° das ganze Molekül zerstört wird, ist nicht zu entscheiden, ob das Salz mit oder ohne H_2O kristallisiert.

Verhalten von Fe_2Cl_6 gegen Propionsäure. Löst man gleiche Teile Fe_2Cl_6 und Propionsäure ineinander auf, so scheiden sich aus der dunkelbraunen Fl. nach monatelangem Stehen rubinrote Kristalle, wahrscheinlich $Fe_2Cl_2(C_3H_5O_2)_4$, aus. Kristallisiertes Fe_2Cl_6 scheidet sich aus Propionsäure nach langer Zeit unverändert wieder aus. Bei längerem Kochen einer Lsg. von wasserhaltigem + sublimiertem Fe_2Cl_6 in Propionsäure wurde ein Teil des Chlorids zu Chlorür reduziert und in Kristallen ausgeschieden.

Aluminiumchloridformiat, $Al_2Cl_2(HCO_2)_4 + 2H_2CO_2 + 5H_2O$. Beim Erhitzen von sublimiertem Al_2Cl_6 mit viel gewöhnlicher Ameisensäure fand bei 60° eine heftige Rk. unter lebhafter Entw. von HCl statt. Das entstandene Kristallpulver wurde nochmals mit viel Ameisensäure gekocht und mit dieser sowie mit viel Ä. ausgewaschen und getrocknet. Es war weiß und zerfielslich, ll. in W., l. in A., unl. in Ä. und reagierte stark sauer. Obige Formel dürfte der Wahrheit entsprechen. — *Aluminiumchloridacetat*, $2Al_2Cl_2(C_2H_3O_2)_4 + Al_2Cl_4(C_2H_3O_2)_2 + 15H_2O$. Ganz fein gepulvertes Al_2Cl_6 und Eg. reagierten schon in der Kälte miteinander. Das Gemisch wurde noch eine Zeitlang gekocht, der entstandene Nd. abermals mit Eg. gekocht, mit h. Eg. und dann mit Ä. gewaschen und getrocknet. Weißes, hygroskopisches Pulver, nicht so zerfielslich wie das ameisensaure Salz, l. in A. u. in W. mit saurer Rk., nahezu unl. in Eg. Das Salz läßt sich in sehr geringer Ausbeute auch durch Kochen von kristallisiertem Al_2Cl_6 mit Eg., Filtrieren und Ausfällen des Filtrats mit Ä. gewinnen. — *Aluminiumchloridpropionat*, $Al_2Cl_2(C_3H_5O_2)_4$, wurde dargestellt durch Kochen von äußerst fein gepulvertem Al_2Cl_6 mit viel Propionsäure. Zerfielslich, reagiert sauer, l. in A. u. in W., fast unl. in Propionsäure und in Ä. An feuchter Luft riecht es stark nach Propionsäure. Bei Verwendung wasserhaltiger Materialien würde wohl auch das mit $5H_2O$ kristallisierende Salz ausfallen.

CaCl₂ und Ameisensäure. Beim Erhitzen einer Lsg. von $CaCl_2$ in Ameisensäure entwich in stürmischer Rk. viel HCl; doch schieden sich beim Stehen keine Kristalle aus. Auf Zusatz von Ätheralkohol fiel ein Nd., der sich nach einigen Tagen zu Kristallen von $CaCl_2 + 4H_2O$ umlöste. — *Calciumchloridacetat*, $CaCl(C_2H_3O_2) + 2H_2O$. Aus

einer Lsg. von geschmolzenem CaCl_2 in Eg. fielen Kristalle dieser Zus. aus, die mit reichlichen Mengen k. Eg. und dann mit Ä. ausgewaschen wurden. Mit Ä. allein fällt eine andere Substanz aus. Weißes, stark hygroskopisches Kristallpulver, ll. in A. und W., wl. in k. Eg., unl. in Ä. — Beim Fällen einer Lsg. von CaCl_2 in Essigsäure mit Ä. und sofortigem Abfiltrieren wurde $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten, beim Fällen einer solchen in Eg. nach mehrtägigem Stehen schliesslich $\text{CaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. — *Calciumchloridpropionat*, $\text{CaCl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2) + \text{CaCl}_2 + 2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, farblose, sehr hygroskopische Nadeln aus einer Lsg. von gekörntem CaCl_2 in Propionsäure, ll. in A. und in W. Beim Fällen der Lsg. mit Ä. fiel zunächst $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, das sich allmählich in $\text{CaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ verwandelte. — *Calciumchloridbutyrat*, $\text{CaCl}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2) + 2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$, siehe Monatshefte f. Chemie I. 919.

Essigsäure und andere Chloride. $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ fiel, in Eg. gel., als $\text{SrCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ als SnCl_2 wieder aus. Viele Chloride, wie HgCl_2 , NaCl , lassen sich unverändert umkristallisieren. SnCl_4 bleibt in Lsg., während BaCl_2 u. PbCl_2 nur in Spuren l. sind. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 228—37. 18/9. Königsberg i. Pr. Chem. Inst. d. Univ.) HAHN.

Alfred Benrath, *Über die Einwirkung schwacher Säuren auf Metallchloride.* Prodd., die durch A. aus einer wss. Lsg. gefällt werden, müssen nicht notwendig in der Form in der Lsg. vorhanden gewesen sein, in welcher sie ausfallen. Zur Prüfung dieser Verhältnisse wurden Chloride in einer h. wss., sowie in einer alkoh. Lsg. einer schwachen S. aufgelöst und das ausfallende Salz untersucht. Die Verss. wurden mit Alkali- und Erdalkalichloriden angestellt. Ausser H_2SO_4 kamen als schwache SS. Oxalsäure, Weinsäure und Phosphorsäure zur Verwendung.

I. Versuche mit Schwefelsäure und Oxalsäure. Alkalichloride fallen aus einer wss. Lsg. der S. unverändert (neben Oxalsäure) wieder aus; aus einer alkoh. Lsg. fallen die primären Sulfate, bezw. Oxalate. Erdalkalichloride fallen aus beiden Lsgg. als sekundäre Sulfate, bezw. Oxalate.

II. Versuche mit Weinsäure. Diese fällt aus einer wss. oder alkoh. Lsg. von KCl primäres K-Tartrat. — CaCl_2 wird aus alkoh. Lsg. der S. in der Kälte als saures Tartrat gefällt; in der Hitze, sowie beim Übergießen des sauren Salzes mit W. oder Kochen desselben mit A. bildet sich das neutrale Tartrat. — SrCl_2 lieferte in alkoh. Lsg. der S. bei niedriger Temperatur saures Tartrat, welchem (bei steigender Temperatur immer mehr) mit Chlorid gemischtes sekundäres Salz beigemischt war. — BaCl_2 lieferte in der Kälte chlorfreies, saures Tartrat, welches mit W. in das sekundäre überging, in der Hitze sekundäres Salz, gemischt mit wechselnden Mengen BaCl_2 . — Aus wässriger Lsg. der S. fallen BaCl_2 und SrCl_2 unverändert wieder aus.

III. Versuche mit Phosphorsäure (D. 1415). BaCl_2 fiel in alkoh. Lsg. der S. als saures Ba-Phosphat, $\text{BaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$. — SrCl_2 liefert in alkoh. Lsg. in der Wärme Distrontiumphosphat neben etwas Monophosphat, in der Kälte bei Anwendung von mehr S. Monostrontiumphosphat allein, welches in W. l. ist und beim Erhitzen Distrontiumphosphat liefert. — Aus der wässrigen Lsg. der S. fielen BaCl_2 und SrCl_2 unverändert wieder aus. Beim Kochen der SrCl_2 -Lsg. entwich HCl , und es fiel Phosphat aus. — Gekörntes CaCl_2 gab in wss. Lsg. der S. Mono-calciumphosphat, welches auch beim Fällen der k. wss. Lsg. mit Ätheralkohol entstand, während sich in der Wärme hauptsächlich Dicalciumphosphat bildete.

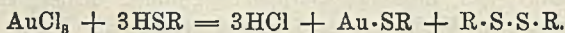
Schlussfolgerungen. Tatsächlich fallen unter Umständen aus W. andere Prodd. aus als aus A., und zwar meist das am schwersten l. Salz. Ist letzteres dasjenige der schwachen S., so wird es in wässriger Lsg. durch die „auflösende Kraft“ der starken S. am Ausfallen gehindert, wenn sein Löslichkeitsprod. nicht

äufserst klein ist. In alkoh. Lsg. hingegen scheiden sich die Salze ihrer Löslichkeit gemäfs aus.

Austreiben von HCl durch schwache Säuren. Starke SS. kann man aus ihren Salzen, wie NaCl, durch beliebige schwache SS. austreiben, indem man bei nicht flüchtigen SS. diese mit dem Salz in einen Kolben gibt und Wasserdampf durchleitet, bei flüchtigen ihren Dampf über das Salz leitet. Auf diese Weise wurde durch Oxal-, Wein-, Phosphor-, Bor-, Essigsäure etc. alle HCl aus NaCl in Lsg. ausgetrieben. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 238—43. 16/9. Königsberg i. Pr. Chem. Inst. d. Univ.) HAHN.

W. Oechsner de Coninck, Löslichkeit einiger Salze in Glykol. Wie auf S. 883 hat Vf. die Löslichkeit folgender Salze in Glykol bestimmt: *Gips* Spuren, *Mn-Sulfat* 0,5%, *K-Chlorat* 0,9%, *Na-Carbonat* 3,28—3,40%, *Ni-Chlorür* 1,61—16,3%, *Ni-Sulfat* 9,6—9,8%, *Ni-Nitrat* 7,5%, *Cs-Chlorür* 10,6—10,8%, *Cs-Sulfat* 3,0—3,2%, *Cs-Nitrat* 8%, reines *Al-Sulfat* 14,4%, *Ferrosulfat* 6%. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 359. 15/9. Montpellier. Inst. de chimie de l'Univ.) LEIMBACH.

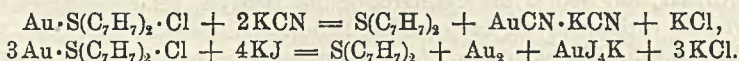
F. Herrmann, Über Verbindungen des Goldes mit schwefelhaltigen, organischen Radikalen. I. Auromerkaptide. Vermischt man eine alkoh. Lsg. von *Goldchlorid* (AuCl_3 oder AuCl_4H) mit einem *Merkaptan*, so entsteht sofort unter beträchtlicher Wärmeentw. ein anfangs bräunlicher, bald jedoch weifs werdender Nd. Bei mehr als 3 Mol. Merkaptan auf 1 Mol. AuCl_3 ist die Fällung vollständig; im Filtrat ist das betreffende Disulfid nachweisbar.



Auroisoamylmerkaptid, $\text{Au}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$; weifser, luft- u. lichtbeständiger, pulveriger, amorpher oder kryptokristallinischer Nd., unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, l. in sd. Toluol; bräunt sich bei 150° unter B. eines öligen Destillates und Hinterlassung von Au. — *Aurobenzylmerkaptid*, $\text{Au}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; gleicht in seinen Eigenschaften der Isoamylverb., spurenweise l. in sd. Toluol, zersetzt sich bei 190—200°.

II. Verbindungen des Goldes mit Sulfiden organischer Radikale. *Dibenzylsulfid* (2 Mol.) und *Aurichlorid* (1 Mol.) wirken in alkoh. oder äth. Lsg. aufeinander unter allmählicher Ausscheidung von voluminösen, orangefarbenen Nadelchen, die bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen in alkoh. Lsg., unter Volumverringerng in ein farbloses, schweres Kristallpulver übergehen. Die B. schneeweifser Kristalle, glänzender, stark lichtbrechender Nadeln (aus Chlf. + Ä.) tritt sofort ein, ohne Zwischenbildung der orangefarbenen, wenn man alkoh. AuCl_3 zu einer auf ca. 50° erwärmten, alkoh. Lsg. von viel überschüssigem Dibenzylsulfid fügt; die schneeweifsen Nadeln verwandeln sich bei 24—48stünd. Stehen in der äth. Lsg. ebenfalls unter Volumverminderung in ein farbloses Kristallpulver. Diese Verb. ist *Aurodibenzylsulfinchlorid*, $\text{Au}\cdot\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{Cl}$, sie ist swl. in Ä., l. in sd. A., fast unl. in CCl_4 , ll. in k. Chlf.; sie ist amorph, scheidet sich aus heifs übersättigten Lsgg. oder aus Chlf. + Ä. oder bei Verdunstung der Lsgg. über 25° in quadratischen Nadeln, bei langsamer Verdunstung der Lsgg. unter 25° aber als das oben erwähnte, aus rhomboederähnlichen, monoklinen Gebilden (STEVANOVIC, Z. f. Kristall. 37. 265; C. 1903. I. 1369) bestehende Kristallpulver aus. Auch letztere, die stabile Form kann in die nadelförmige, labile, umgewandelt werden durch Lösen bei erhöhter Temperatur und nachfolgende Abkühlung, umgekehrt die labile auch in die stabile, wenn man grofse, quadratische Kristalle mit einer zur Lsg. ungenügenden Menge Chlf. versetzt. Beide Formen schmelzen bei 122° unter Zers. u. Abscheidung von Au. Auferhalb der Fl., in welcher sie sich gebildet haben, sind beide Formen beständig, in Lsg. ist wohl die labile anzunehmen. Die Beständigkeit ist nicht sehr

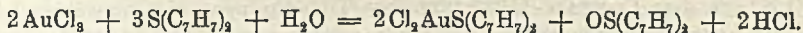
grofs, schon beim Umkristallisieren tritt geringe Au-Abscheidung ein, der durch Benzylsulfidzusatz entgegengetreten werden kann; gröfsere Kristalle färben sich am Licht gelb, beim Aufbewahren unter Licht- und Luftabschluss mitunter violett. Die Verb. ist entweder nach den Formeln $\text{Cl} \cdot \text{Au} : \text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ oder $\text{Au} \cdot \text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{Cl}$ konstituiert; beim Einleiten von H_2S in ihre Chlf.-Lsg. fällt graubraunes Au_2S aus, Merkaptane geben eine weisse Fällung von unl. Auomerktiden (dargestellt Auroisocamylmerktid und Aurobenzylmerktid), die Chlf.-Lsg. von 1 Mol. gibt mit alkoh. KCN (2 Mol.) Dibenzylsulfid und Aurocyanid, mit alkoh. KJ Dibenzylsulfid, J und Aurikaliumjodid, mit alkoh. AgNO_3 eine schwarze Fällung von AgCl und Au_2O , sowie durch den HNO_3 -Rest verändertes Dibenzylsulfid.



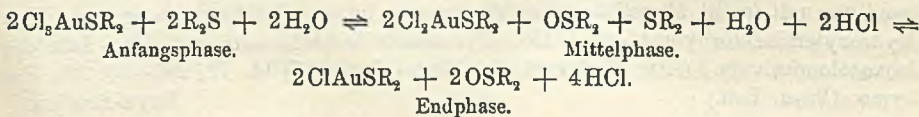
Beim Schütteln der fein verteilten Substanz mit wss. NH_3 und Ä. entsteht Dibenzylsulfid (im Ä.) und *Auroaminchlorid*, $\text{Au} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$ (im W.), weifser, kryptokristallinischer Nd., beim Trocknen, glanzlose, kreideartige Krusten. Dieser Körper entsteht auch aus wss. NH_3 und AuCl oder durch vorsichtige Zugabe von alkoh. NH_3 zur Chlf.-Lsg. des Aurodibenzylsulfinchlorids, ist unl. in W., ll. in wss. NH_3 und zers. sich, ohne zu schmelzen, bei $150\text{--}200^\circ$ unter Gasentw., NH_4Cl -Sublimation und Au-Abscheidung. — An dem Verhalten dieser Verb. zeigt sich die geringe Haftfestigkeit des S am Au, woraus die Verschiedenheit des Verhaltens im Vergleich zu Platosulfilverb. entspringt.

Die bei Darst. des Aurodibenzylsulfinchlorids intermediär auftretende farbige Verb. ist *Dichloraurodibenzylsulfid*, $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2]$, sie scheidet sich aus, wenn äth. Lsgg. von HAuCl_4 (2 Mol.) und Dibenzylsulfid (3 Mol.) gemischt werden; seiden-glänzende, feurigorangefarbene, licht- u. luftbeständige Nadeln, F. 127° unter Zers. und Abscheidung von Au; wl. in Ä. u. A., l. in sd. Chlf.; die Lsgg. sind gelb bis gelbrot; beim Erhitzen der alkoh. Lsg. tritt Reduktion zu Aurodibenzylsulfinchlorid ein; die Lsg. in Chlf. gibt mit alkoh. NH_3 einen lehmfarbenen, amorphen Nd., der, trocken, beim Erhitzen schwach explodiert. H_2S scheidet schwarzes Auroaurodibenzylsulfid ab; mit alkoh. KOH fällt das Au als schwarzer Nd. aus. Das Molekulargewicht und die Konstitution des Dichloraurodibenzylsulfids konnten noch nicht festgestellt werden. — Chlor färbt die Chlf.-Lsg. des Aurodibenzylsulfinchlorids gelb; bei vorsichtigem, allmählichem Zusatz von Br entstehen dunkelrote Nadeln der *Verbindung* $\text{Br} \cdot (\text{Cl}) \cdot \text{Au} \cdot \text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$.

III. Über den chemischen Vorgang bei Bildung der Verbindungen des Aurichlorids mit dem Dibenzylsulfid. Wird die äth. Mutterlauge bei Darst. von Dichloraurodibenzylsulfid durch H_2S von Au befreit und das Filtrat mit W. geschüttelt, so hinterläfst die abgetrennte äth. Schicht nach Entfernung von Dibenzylsulfid (mittels wenig Ä.) *Dibenzylsulfinoxyd*, $\text{O} : \text{S} : (\text{C}_7\text{H}_7)_2$, dessen B. unter Mitwirkung des W. im Au-Salz und im Lösungsmittel erfolgt:



Als Zwischenprod. mufs dabei ein leicht zersetzliches Cl-Additionsprod. $\text{Cl}_2\text{S} \cdot (\text{C}_7\text{H}_7)_2$ angenommen werden. Die Anfangsphase ist die Anlagerung des Sulfids an die Au-Verb. (bei HAuCl_4 unter HCl -Abspaltung), ersichtlich aus der tief orangefarbenen Färbung der gemischten Lsgg.; intermediär erfolgt dann Ausscheidung von $\text{Cl}_2\text{AuS}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$, so dafs der Verlauf der Rk. der folgende ist ($\text{R} = \text{C}_7\text{H}_7$):



Diese Rk. ist vollkommen umkehrbar beim Einleiten von HCl in die der Endphase entsprechenden Ingredienzien; man erhält mit ungenügenden Mengen von HCl H_2O -Ausscheidung und die Verb. $Cl_2AuS(C_7H_7)_2$; bei genügenden Mengen HCl erfolgt B. der der Anfangsphase entsprechenden, II. Verb. $Cl_2AuS(C_7H_7)_2$ und erst hernach Reduktion dieser durch das entstandene Dibenzylsulfid, resp. Ausscheidung von $Cl_2AuS(C_7H_7)_2$. — Dibenzylsulfinoxyd (wie es scheint, alle *Sulfinoxyde*) verhalten sich HCl gegenüber als *Superoxyd*; auch *Diphenylsulfinoxyd*, $OS(C_6H_5)_2$ (aus $OSCl_2$, Bzl. u. $AlCl_3$) führt Aurodibenzylsulfinchlorid in Ggw. von HCl in die Verb. $Cl_2AuS(C_7H_7)_2$ über. — Unter Ausschluss von Feuchtigkeit, z. B. bei Einw. von trockenem $AuCl_4NH_4$ auf die Chlf.-Lsg. von Dibenzylsulfid, wirken die Cl-Atome des $AuCl_3$, resp. $AuCl_4NH_4$ auf den H der CH_2 -Gruppe des Benzyls, bei ungenügender Menge Dibenzylsulfid wirken sie auf das gebildete Dibenzylsulfinoxyd derart, daß Benzaldehyd u. Dibenzyldisulfid entstehen. Diese Körper entstehen aber auch aus Dibenzylsulfinoxyd und trockenem HCl allein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2813—25. 30/9. [10/7.*] Charlottenburg. Techn.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) BLOCH.

E. Azzarello, *Einwirkung von Diazomethan auf Äthylen und auf Diallyl*. (Vgl. S. 1183.) Entgegen von PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 855; C. 95. I. 1109) reagiert Diazomethan mit Äthylen unter B. von *Pyrazolin* und analog anscheinend auch mit Diallyl.

Experimenteller Teil. Bei langsamem, etwa 20stdg. Durchleiten von trockenem Äthylen durch 50 ccm einer äth. Lsg. von Diazomethan (aus 6 ccm Nitrosomethylurethan) unter guter Kühlung fällt nach dem Sättigen mit trockenem HCl-Gas *Pyrazolinchlorhydrat*, $C_3H_6N_2HCl$, F. 128—129°, bereits durch WIRSING (J. f. pr. Chem. 50. 540) bekannt, aus. Zur Identifizierung wurde es noch in das *Pikrat*, F. 130°, und das *Pyrazolin* selbst übergeführt. — Bei 24stdg. Einw. von 2 g Diallyl, bereitet nach LINNEMANN (LIEBIGS Ann. 140. 180) und SOROKIN (J. f. pr. Chem. 23. 5), auf eine äth. Lsg. von Diazomethan aus 11 ccm Nitrosomethylurethan, hinterblieb ein Ä.-Rückstand, aus dem durch Dest. unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade nur ganz geringe Mengen eines deutlich alkal. Öles, Kp_{29} . 70 bis 80°, erhalten wurden. Dasselbe gibt mit $PtCl_4$ einen gelben Nd. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 285—86. 3/9. Palermo. Chem. Inst.) ROTH-Breslau.

F. Carlo Palazzo und E. Carapelle, *Einwirkung von Hydroxylamin auf den Diacetylmalonester*. (Vgl. S. 1185.) Dabei entsteht, wie bei der Einw. auf den Monoacetylmalonester, unter gleichen Bedingungen ebenfalls die Verb. $C_7H_9O_4N + H_2O$, indem Hydroxylamin, ähnlich wie Phenylhydrazin (vgl. SCHOTT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1993; C. 96. II. 822) verseifend, eine Acetylgruppe als Acetylhydroxamsäure abspaltet. Diese S., F. 88°, liefs sich direkt in den Mutterlauge der Isoxazololverb. durch Fällen mit Kupferacetat, Zers. des Cu-Salzes und Extrahieren des erstarrten Sirups mit Essigester nachweisen. — Die Annahme, daß die Verb. $C_7H_9O_4N$ aus dem CONRAD-GUTHZEITSchen Dimethylpyrondicarbonsäureester nur durch die hydrolysierende Wrkg. des Hydroxylamins entsteht, findet ihre Bestätigung, indem das Isoxazolonderivat aus dem Ester (immer zugleich mit Acetessigester) nicht nur in schwach alkal., sondern auch in essigsaurer Lsg. und selbst bei Ggw. von NH_3 entsteht. In letzterem Falle bilden sich bei Anwendung gleicher Moleküle Ester und Hydroxylaminchlorhydrat in fast gleichen Mengen das NH_4 -Salz der Verb. $C_7H_9O_4N$ und *Lutidondicarbonsäureester*, die sich leicht durch Behandlung mit (nicht überschüssigem) W. trennen lassen. Bei Anwendung von 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat auf 1 Mol. Pyronester entsteht nur das NH_4 -Salz des Isoxazolonderivats. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 287—89. 3/9. Palermo. Chem. Inst.) ROTH-Breslau.

Emil Fischer u. Umetarō Suzuki, *Zur Kenntnis des Cystins*. Um die Synthese von Cystinpolypeptiden (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4575; C. 1905. I. 223) zu erweitern, haben die Vff. den *Cystindimethylester* dargestellt. Man suspendiert 10 g gepulvertes Cystin in 250 ccm absol. Methylalkohol und leitet ohne Kühlung HCl bis zur Lsg. ein. Beim Abkühlen und bei Zusatz des doppelten Volumens absol. Ä. fällt in farblosen Prismen das Chlorhydrat des Esters in einer Ausbeute von 90—95% aus. $C_8H_{16}N_2S_2O_4 \cdot 2HCl$. Ll. in W. mit saurer Rk., ll. in h. Methylalkohol, wl. in A., swl. in Eg., Bzl., fast gar nicht in Ä. und PAe. F. 170° (173°), wird beim Liegen an feuchter Luft herabgedrückt. $[\alpha]_D^{20} = -38$ bis $-38,4^{\circ}$ (0,83 g Substanz in 13,71 g Methylalkohol, $\alpha = -3,61^{\circ}$, $l = 2$). Beim Lösen in W. steigt die Drehung langsam, wahrscheinlich infolge beginnender Verseifung. — Zur Darst. des *freien Esters* wird das Chlorhydrat in methylalkoh. Lsg. mit der berechneten Menge Na-Methylat von 2% versetzt. Nachdem die Abscheidung des NaCl durch Ä. vervollständigt ist, wird in vacuo verdampft. Es hinterbleibt ein gelblicher Sirup von stark alkal. Rk., ll. in W. und A., l. in Ä., wl. in PAe. Beim Aufbewahren oder Erwärmen erfolgt Abspaltung von NH_3 u. Gelbrotfärbung. Die Verseifung durch W. erfolgt nicht glatt, wohl aber die durch Alkali, wobei reichlich Cystin zurückgebildet wird. — Nitrat, Sulfat u. Pikrat kristallisieren bei Zusatz der entsprechenden SS. zur äth. Lsg. des Esters; beide sind ll., wl. dagegen ist das Oxalat, das aus mkr. Nadeln oder Prismen besteht. Phosphorwolframsäure erzeugt einen Nd., unl. in Mineralsäuren. — Den Cystinester benutzten die Vff. zu einem Vergleich des Cystins aus Haaren und dem aus Cystinsteinen. In letzteren befindet sich nach NEUBERG u. MAYER in bestimmten Fällen (S. 218) ein isomeres Cystin; im vorliegenden Falle haben die Vff. ein identisches Material beobachtet. In einer Probe „Steincystin“ fanden sie die MILLONSche Rk. positiv u. diskutieren die Frage, ob nicht die Angaben über das „Steincystin“ auf ein mit Tyrosin verunreinigtes Cystin zutreffen; doch ist dieser Punkt nur durch die Unters. einer grossen Reihe von Cystinsteinen zu entscheiden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 405 bis 411. 29/8. [29/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

NEUBERG.

H. Grossmann, *Über die Einwirkung von Blei- und Wismutsalzen auf das Drehungsvermögen der Zucker, mehrwertiger Alkohole und Oxyssäuren*. Aus den umfangreichen Unterss. (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1711; C. 1905. I. 1592) ist hervorzuheben, daß eine Lsg. von Wismutnitrat in Glycerin u. W. bei Zusatz von Alkali auf das Drehungsvermögen der *Weinsäure* einen Einfluss ausübt, und zwar insofern, als bei den neben in alkal. Lsg. vorhandenen rechtsdrehenden Komplexen auch stark linksdrehende, nur bei Ggw. von Wasserstoffion beständige Komplexe entdeckt wurden. Die Rechtsdrehung des *Mannits* durch Wismutnitrat ist in wss. Lsg. gröfser als bei Zusatz von Glycerin. Von den Zuckern wird eigentlich nur die *Fruktose*, entsprechend ihrem abweichenden Verhalten gegen Wismutnitrat u. der *Invertzucker*, infolge der Anwesenheit der Fruktose, durch alkal. Wismutnitratlg. sehr erheblich beeinflusst. Die auch bei der *Arabinose*, der *Galaktose*, *Glucose*, dem *Rohrzucker*, *Milchzucker*, der *Maltose* und der *Raffinose* beobachteten Drehungsdepressionen, die einen Einfluss steigender Mengen Wismutsalz nicht erkennen lassen, sind wohl im wesentlichen dem in der Lsg. vorhandenen überschüssigen Alkali zuzuschreiben. Das Gleiche gilt wohl trotz der Erhöhung der Linksdrehung von der *Chinasäure*. — Die Erscheinung der Drehumkehrungen ist nicht auf die Bleisalze beschränkt, wie die Verss. über die Einw. des Wismutnitrats auf Weinsäure zeigen, sie findet sich jedoch bei jenen am häufigsten. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1905. 650—57. Juni; 941—76. Septbr. [Aug.] Richersdorferhütte.)

ABDERHALDEN.

W. Mayer und B. Tollens, *Über das Fucosephenylosazon*. MÜTHER und TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 311; C. 1904. I. 649) haben für das *Fucosephenylosazon* den F. 158—159° und für das *Hydrazon* den F. 172° angegeben. — Die Vf. haben neuerdings nach dem Verf. von VOTOCEK 1 g Fucose, 2 g salzsaures Phenylhydrazin und 40 g W. zum Sieden erhitzt. Der hierbei zunächst gebildete Nd., das *Hydrazon*, ging bei längerem Erhitzen wieder in Lsg. Nach 1½-stdg. Kochen hatte sich dann ein neuer Nd. abgeschieden, der nach dem Umkristallisieren aus A. den F. des *Fucosazons*, $C_6H_{10}O_3(N_2H \cdot C_6H_5)_2$ (177,5°), zeigte. — Das von GÜNTHER und TOLLENS erhaltene Prod. vom F. 159°, sowie das von MÜTHER und TOLLENS gewonnene Rohprod. vom F. 158° waren Gemenge von *Hydrazon* und *Osazon*. Ein Gemenge von gleichen Teilen *Hydrazon* und *Osazon* schm. bei 158—159°. Gegen den Zusammenhang von Fucose und *Rhodoose* als optische Antipoden desselben Zuckers $C_6H_{12}O_6$ liegen demnach keine Bedenken mehr vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3021—22. 30/9. [11/8.] Göttingen.) SCHMIDT.

H. Riesenfeld und F. Taurke, *Über Zellulose*. Eine von den Vf. benutzte *Holzcellulose* löste sich trotz wochenlanger Einw. nicht im SCHWEIZERSchen Reagens, leicht dagegen in einer Auflösung von reinem *Kupfercarbonat in Ammoniak*. Auch aus dieser Lsg. fallen Salze, SS., W. und A., von Metallen Zn, Cd, Al und Pb *Zellulose* aus, die Metalle gleichzeitig das Cu. (Die quantitative Analyse geschieht durch Fällen der *Zellulose* mittels verd. HNO_3 und elektroanalytische Best. des Cu im Filtrat.) — Beim Erhitzen dieser Lsg. wie auch beim Verdünnen mit ammoniakalischer *Kupfercarbonatlsg.* im gleichen Verhältnis bildet sich ein braunschwarzer Nd. einer *Verb.* $11CuO, 2C_6H_{10}O_6, 2H_2O(?)$, welcher l. ist in NH_3 , durch SS. zers. wird, wobei verd. SS. Cu in Lsg. bringen, *Zellulose* zurücklassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2798—2800. 30/9. [4/8.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

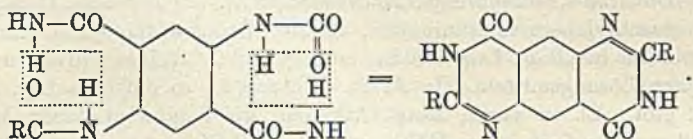
F. Emich, *Zerstäubung des Iridiums im Kohlendioxyd und über die Dissociation des letzteren*. III. Mitteilung über Bestimmung von Gasdichten bei hohen Temperaturen. (Forts. von S. 314.) Es war früher die Möglichkeit des Einwandes besprochen worden, daß das CO_2 nicht genügend Zeit hätte, sich mit seinen Zerfallsprod. ins Gleichgewicht zu setzen. Um diesen Einwand zu beseitigen, liefs Vf. das Gas mit geringerem Druck ($\frac{1}{10}$ des früher angewandten) den App. passieren. Obgleich anscheinend der App. präzis arbeitete, fielen die Resultate um so schlechter aus, je höher die angewandte Temperatur war. Vf. folgert, daß das BUNSENSche Verf. der Best. von Gasdichten nur bei Anwendung relativ hoher Drucke brauchbare Resultate gibt.

HOLBORN, HENNING und AUSTIN haben gefunden, daß Ir eine von Temperatur und O_2 -Umgebung abhängige *Zerstäubung* erfährt. In reinem N_2 und ebenso in CO unterbleibt diese Erscheinung bei 2150° fast völlig. Auf Grund dieser Tatsachen schien es möglich, die *Dissociation* des CO_2 an der *Zerstäubung* des Ir zu verfolgen zu können, wenn man sie z. B. mit einem N_2 - O_2 -Gemisch verglich. Hierbei war allerdings zu beachten, daß diese Gase bei den hohen Temperaturen aufeinander wirken. Es zeigte sich, daß die *Zerstäubung* des Ir mit steigender Temperatur weit schneller in CO_2 zunimmt als für ein bestimmtes N_2 - O_2 -Gemisch. Die *Dissociation* des CO_2 fand Vf. bei 1500° = ca. 1% (LE CHATELIER = 0,8%), bei 1970° = 4,5% (4%), bei 2150° = 10—11% (9%) mit diesem Verf.

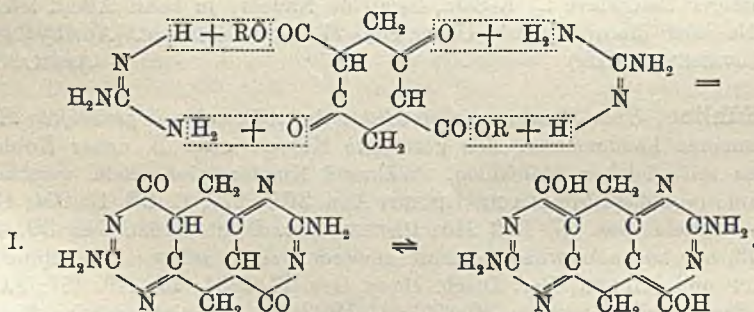
Bei den Verss. hielt sich Vf. im allgemeinen an die von HOLBORN, HENNING und AUSTIN angegebenen Anordnungen (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1902. XL. 31/7.; C. 1903. I. 916). Die Temperaturen wurden mit einem optischen *Pyrometer* nach HOLBORN-KURLBAUM gemessen. Im Original sind die Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt. I. Verss. mit N_2 . II. Verss. mit CO. III. Ver-

gleichende Verss. mit CO_2 und O_2 - N_2 -Gemischen. Vf. hält für möglich, daß die Zerstäubung durch B. einer flüchtigen Ir-O Verb. zu Stande kommt, die bei niedriger Temperatur wieder zerfällt. (Monatshefte f. Chemie 26. 1011—20. 23/9. [8/6.] Graz. Lab. f. allgem. Chem. d. k. k. techn. Hochschule.) MEUSSER.

Marston Taylor Bogert und Arthur Wayland Dox, *Die Kondensation von Succinylbernsteinsäurediäthylester mit Guanidin. Ein Derivat des 1,3,5,7-Naphttetrazins, einer neuen heterocyklischen Verbindung.* Im Anschluss an frühere Unterss. von BOGERT und Mitarbeitern über die Darst. von Chinazolinderivaten (Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 129. 522; 23. 611; 24. 1031; 25. 372. 935; C. 1900. I. 914; II. 728; 1901. II. 890; 1903. I. 174. 1270; II. 1193 und 1905. II. 337) haben Vf. Verss. mit p-Diaminoterephtalsäure ausgeführt. Wenn diese S. die ihr allgemein zugeschriebene Struktur besitzt, so enthält sie die Anthranilsäuregruppe zweimal. Es ist deshalb zu erwarten, daß sie die gewöhnlichen Rkk. und Kondensationen der Anthranilsäure zeigt. Die meisten Chinazolinsynthesen aus Anthranilsäuren beruhen auf der intermediären B. acylierter Anthranilamide, die durch Austritt von W. und Ringschließung in Chinazolinderivate übergehen. p-Diaminoterephtalsäure müßte demnach ein Naphttetrazin geben:



Die nach dieser Richtung hin ausgeführten Verss. verliefen negativ. Dagegen gelang es, durch Kondensation von Guanidin mit Succinylbernsteinsäureester zu einem Derivate des *Naphttetrazins* zu gelangen. Die Kondensation verläuft wahrscheinlich nach folgendem Schema:

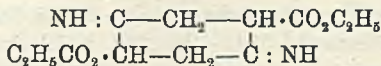


Guanidin könnte auch mit beiden NH_2 -Gruppen reagieren, und die NH -Gruppe unverändert bleiben. Es würde dann eine andere tautomere Formel entstehen. Noch andere Tautomerien können durch verschiedenartige Wanderung der H-Atome in den beiden Gruppen $-\text{C}(\text{:NH})-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}$: verursacht werden. Welche dieser Formeln die richtige ist, soll durch weitere Verss. ermittelt werden.

Dem Naphttetrazinderivat ähnliche heterocyklische Verbb. sind bisher nicht erhalten worden. Ähnlich konstituiert ist das von v. ROTHENBURG durch Kondensation von Succinylbernsteinsäureester und Hydrazinhydrat dargestellte Benzodipyrazolon (J. f. pr. Chem. [2] 51. 64; C. 95. I. 686). Durch Einw. von Pseudothioharnstoff auf Succinylbernsteinsäureesterdiimid konnte das Naphttetrazinderivat nicht erhalten werden.

Experimentelles. *Succinylbernsteinsäurediäthylesterdiimid* (Formel nebenst.)

wurde aus Succinylobernsteinsäureester und Ammoniumacetat nach der etwas modifizierten BAEYERschen Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 430) erhalten. Der F. konnte nicht über 177—178° (korr.)



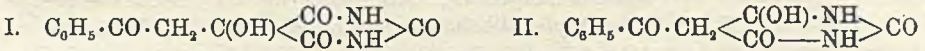
gesteigert werden (BAEYER gibt 181° an). Unl. in k., swl. in sd. W., Ä., CS₂, CCl₄, ll. in sd. Eg., sd. absol. A., Chlf., Aceton, Bzl., Essigester. Beim Kochen mit verd. Alkali wird nur langsam NH₃ entwickelt. Durch Oxydation mit Br₂ in konz. schwefelsaurer Lsg. (vgl. BAEYER, l. c.) wurde das Diimid in *p*-Diaminoterephthal-säurediäthylester, C₈H₂(CO₂C₂H₅)₂^{1,4}(NH₂)₂^{2,5}, übergeführt. Unl. in W., Lg., wl. in Ä., CCl₄, CS₂, l. in h. absol. A., Bzl., Essigester, Aceton, Eg., Chlf. Ein Acetyl-derivat konnte nicht erhalten werden. Dagegen entstehen bei Einw. von Phenylisocyanat und Phenylisothiocyanat Prodd. vom allgemeinen Charakter des Napht-tetrazinderivats (siehe später), die noch eingehender untersucht werden sollen. Aus dem Sulfat des Esters wurde durch Kochen mit verd. Alkali *p*-Diaminoterephthal-säure, C₈H₂(CO₂H)₂^{1,4}(NH₂)₂^{2,5}, gewonnen. Unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, l. in Glycerin und kaustischen Alkalien. Ist unschmelzbar und äußerst inaktiv. Weder durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die freie S., noch durch Einw. von Acetylchlorid auf das Ag-Salz konnte ein Acetylderivat erhalten werden. — 2,6-Diamino-4,8-dihydroxy-9,10-dihydro-1,3,5,7-naphttetrazin, C₁₀H₁₀O₂N₆ (I.). B. 1 Mol. Succinylobernsteinsäureester, 2 Mol. Guanidinthiocyanat und 2 Mol. NaOC₂H₅ werden in alkoh. Lsg. 3 Stdn. lang gekocht. Gelbes Pulver, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. In A. ist es etwas l., so daß die Lsg. mit FeCl₃ die Enolrk. gibt. Ll. in verd., kaust. Alkalien, die Lsg. wird durch Zusatz von konz. Alkali gefällt; l. in konz. HNO₃ und konz. H₂SO₄, aber nicht in konz. HCl. Hydrochlorid, farblos, unl. in HCl, wird durch W. dissociiert. Sulfat, mkr. glasige Rhomboeder. Na-Salz, C₁₀H₈O₂N₆Na₂·6H₂O, gelbe Nadeln oder Prismen mit grüner Fluoreszenz. Die alkal. Lsg. des Na-Salzes wird durch alkal. Lsgg. von Pb-, Al- oder Zn-Salzen nicht gefällt, dagegen durch CO₂ oder Essigsäure. Der Nd. ist in überschüssiger Essigsäure l. K-Salz, hellgelbe Nadeln, in konz. Alkali leichter l., als das Na-Salz. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1127—40. Sept. [April.] Columbia. Univ. HAVEMEYER Lab.)

ALEXANDER.

O. Kühling, Über Kondensationsprodukte des Alloxans mit gesättigten Ketonen.

Im allgemeinen kondensieren sich gesättigte Ketone unter B. neuer Kohlenstoffbindungen mit gleichen Molekülen. Während Kondensationsprodd. verschiedener Monoketone (vgl. dazu WALLACH, LIEBIGS Ann. 300. 275; C. 98. II. 204; GILLET, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. Ref. 340; PAULY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 481; C. 97. I. 743) nur ausnahmsweise bekannt geworden sind, zeigten Polyketone (vergl. dazu JAPP und MILLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2825; 18. 179. 187; SACHS u. WOLFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3227; C. 1903. II. 939) sich reaktionsfähiger. — Dem Vf. ist es gelungen, das Alloxan mit einigen Monoketonen zu kondensieren. Bei diesen Rkk. verhält sich das Alloxan wie ein Monoketon, nicht wie ein Triketon im Sinne MÖHLAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2690; C. 1904. II. 829). Die mit Acetophenon, Äthoxyacetophen u. Dibenzylketon erhaltenen aldolartigen Kondensationsprodd. sind schwache SS. Aus ihren Lsgg. in kohlen-sauren Alkalien werden sie durch Mineralsäuren unverändert gefällt. Die Phenylacetyldialursäure (s. u.) addiert kein Br, gibt kein Oxim, Hydrazon oder Semicarbazon. Beim Erwärmen der Lsg. in kohlen-sauren Alkalien scheidet sich unter NH₃- und Acetophenongeruch neben einem roten Harz eine wl.⁵ violette Verb. ab, die auch beim Versetzen der kalten Carbonatlsg. der S. mit Essigsäure sich bildet (s. u.). Mit Aceton, Äthylmethylketon, Acetylaceton und Brenztraubensäureester läßt sich Alloxan nicht kondensieren. — Beim Sättigen der wss.-alkoh. Lsg. äquimolekularer

Mengen Alloxan und Acetophenon mit HCl-Gas scheidet sich die *Phenacyldialursäure*, $C_{12}H_{10}O_5N_2 + H_2O$ (I.), kristallinisch ab; Nadelchen aus sd. W.; schm. nach vorheriger Bräunung bei 212° unter Zers.; swl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen; zl. in A., Aceton, Eg.; wl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg. Aus der Lsg. der Alkalisalze fällt $AgNO_3$ einen weissen, amorphen Nd. Beim Erwärmen der Eg.-Lsg. der S. mit Br wurde eine in Nadeln kristallisierende, in W. l. Verb. vom F. 214° erhalten. — Beim Schütteln der in NaOH gelösten S. mit Benzoylchlorid wurde unter Abspaltung von CO die Verb. $C_{11}H_{10}O_4N_2$ gewonnen. Nadeln; zers. sich bei 159° ; ll. in h. W.; vielleicht ist diese S. die *Phenacylalantursäure* (II.). — *Acetylphenacyl-*



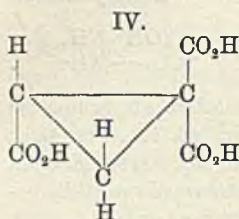
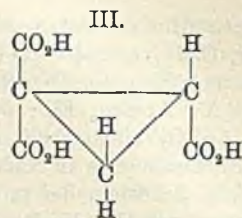
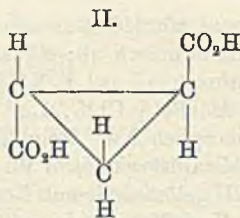
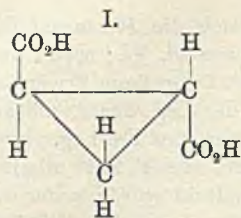
dialursäure, $C_{14}H_{12}O_8N_2$, schied sich aus Aceton und W. in Kristallen ab, schm. bei $226\text{—}227^\circ$ unter Gasentw.; swl. in W., ll. in Aceton und w. A., wl. in Ä. u. Bzl.; l. in Na_2CO_3 . — Beim Sättigen der alkoh.-wss. Lsg. äquimolekularer Mengen Alloxan und p-Äthoxyacetophenon mit HCl-Gas wurde die *p-Äthoxyphenacyldialursäure*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2(C_4H_8O_4N_2)$, erhalten. Kleine Blättchen aus sd., stark verd. Aceton, schm. nach vorheriger Bräunung bei 214° unter Zers.; swl. in W., sl. in Aceton, l. in A., wl. in Bzl., Chlf. und Lg. — Aus Alloxan und Dibenzylketon wurde in wss.-alkoh. Lsg. durch HCl die *1,3-Diphenylacetonaldialursäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)(C_4H_8O_4N_2)$, gewonnen. Kristallaggregate aus sd. A., F. 233° unter Gasentw., swl. in W. und Aceton, leichter in h. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3003—7. 30/9. [12/8.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Edward Charles Cyril Baly u. John Norman Collie, *Die ultravioletten Absorptionsspektren aromatischer Verbindungen*. I. Teil. *Benzol und gewisse monosubstituierte Derivate*. (J. Chem. Soc. London 87. 1332—46. August. London. Univ. College. Spectroskop. Lab. — C. 1905. II. 616.) POSNER.

Edward Charles Cyril Baly und Elinor Katharine Ewbank, *Die ultravioletten Absorptionsspektren aromatischer Verbindungen*. II. Teil. *Die Phenole*. (J. Chem. Soc. London 87. 1347—55. London. Univ. College. Spectroskop. Lab. — C. 1905. II. 616.) POSNER.

Edward Charles Cyril Baly und Elinor Katharine Ewbank, *Die ultravioletten Absorptionsspektren aromatischer Verbindungen*. III. Teil. *Disubstituierte Derivate des Benzols*. (J. Chem. Soc. London 87. 1355—60. August. London. Univ. College. Spectroskop. Lab. — C. 1905. II. 617.) POSNER.

Eduard Buchner u. Richard von der Heide, *Spiegelbildisomerie bei Carbonsäuren des Cyclopropans*. Die Stellungen- u. Stereoisomeren der Trimethylen-(Cyclopropan)-di- und -tricarbonsäuren sind schon längere Zeit bekannt, dagegen stand die Zerlegung der spaltbaren Formen in die optischen Antipoden noch aus. Die Durchführung der betreffenden Verss. war aber aus theoretischen Gründen um so wichtiger, als die drei C-Atome des Cyclopropanrings in einer Ebene liegen müssen, was bei anderen Polymethylenringen noch des Beweises bedarf. — Vom Äthylen, das gewissermaßen einen zweigliedrigen Ring darstellt, sind keine Spiegelbildisomeren Dicarbonsäuren zu erwarten, u. in der Tat sind auch alle Verss., Fumar- oder Maleinsäure in ihre ev. optischen Komponenten zu spalten, resultatlos verlaufen. — Von den drei Cyclopropanedicarbonsäuren besitzt nur die *trans*-1,2-Dicarbonsäure ein Spiegelbild (Fig. I. und II.); ebenso mußte die 1,1,2-Cyclopropantricarbonsäure in die optischen Komponenten III. und IV. spaltbar sein. Der Vers. hat



diese Voraussetzung bestätigt und ebenso die weitere theoretische Folgerung, daß weder die 1,1-, noch die *cis*-1,2-Trimethylen-dicarbon-säure und die *cis-trans*-Trimethylen-1,2,3-tricarbon-säure spaltbar sein können. — Die Zerlegung der Racemkörper I. + II. und III. + IV. gelang mit Hilfe optisch-aktiver Basen; die biochemische Methode versagte dagegen, da sich die untersuchten SS. (ebenso wie andere Trimethyl-derivate) als sehr schlechte Nährmedien für Mikroorganismen erwiesen. Es scheint demnach den Pilzen die Fähigkeit zur Aufspaltung des Kohlenstoff-

ringes, welche wohl der erste Schritt zur Assimilation wäre, völlig zu fehlen. — Das $[\alpha]_D$ der optisch-aktiven Trimethylendi- und -tricarbon-säuren besitzt nahezu die gleiche GröÙe (etwa $\pm 84\frac{1}{2}^\circ$), doch kommt diesem Umstande keine theoretische Bedeutung zu, denn sowie man die Molekularrotation zum Vergleich heranzieht, gelangt man zu weit auseinander liegenden Zahlen ($\pm 109,8^\circ$, bzw. $\pm 147,5^\circ$). — Die FF. der optisch-aktiven SS. sind identisch mit denen der Racemkörper; letztere sind demnach wahrscheinlich nicht als Verbb., sondern nur als molekulare Gemenge der beiden Antipoden zu betrachten.

Die *racemische 1,2-Cyklopropandicarbon-säure* wurde teils durch Umlagerung der aus der 1,1,2-Tricarbon-säure dargestellten *cis*-Säure mit KOH, teils nach dem bequemeren synthetischen Verf. C. v. D. HEIDES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2101; C. 1904. II. 104) dargestellt. — Zur Gewinnung der *d*-Säure (F. 175° ; $[\alpha]_D^{27} = +84,87^\circ$) sind Brucin und Chinin am besten geeignet, da die Salze $C_6H_6O_4 \cdot 2C_{28}H_{36}O_4N_2 + 6H_2O$ (wird bei 120° wasserfrei) und $C_6H_6O_4 \cdot C_{20}H_{24}O_3N_2 + 2H_2O$ (wird bei 125° wasserfrei) in W. viel schwerer l. sind, als die analogen Salze der *l*-S. — Letztere läßt sich aus den Mutterlaugen dieser beiden Alkaloidsalze gewinnen, wird aber besser direkt mit Hilfe ihres Cinchonidinsalzes, $C_6H_6O_4 \cdot C_{19}H_{22}ON_2 + 2H_2O$ (wird bei 125° wasserfrei), dargestellt. F. der *l*-Säure 175° ; $[\alpha]_D^{37} = -84,53^\circ$. — Bei der Spaltung der *racemischen 1,1,2-Cyklopropantricarbon-säure* wurden die gleichen Salze benutzt: für die *d*-Säure (Zersetzungspunkt 187° ; $[\alpha]_D^{26} = +84,57^\circ$) das Brucinsalz, $C_6H_6O_8 \cdot 2C_{28}H_{36}O_4N_2 + 4H_2O$ (wird bei 130° wasserfrei) und das Chininsalz, $C_6H_6O_8 \cdot 2C_{20}H_{24}O_3N_2 + 2H_2O$ (wird bei 130° wasserfrei), für die *l*-Säure (zers. sich bei 187° ; $[\alpha]_D^{36} = -84,65^\circ$) das Cinchonidinsalz, das nach dem Trocknen bei 130° die Zus. $C_6H_6O_8 \cdot C_{19}H_{22}ON_2$ besafs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3112—19. 30/9. [14/8.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochsch.)

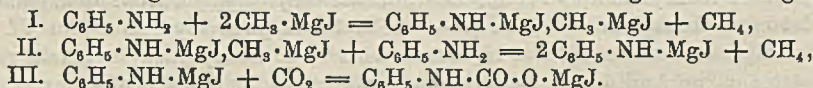
STELZNER.

K. Brand, *Über die Herstellung von β -Arylhydroxylaminen durch elektrochemische Reduktion von aromatischen Nitro-körpern*. Die elektrochemische Darst. von Arylhydroxylaminen aus aromatischen Nitro-körpern gelingt leicht, wenn man als Kathodenfl. eine Lsg. von Essigsäure und Na-Acetat in W. oder sonstigen Lösungsmitteln anwendet und darin den Nitro-körper suspendiert. Als Kathodenmaterial fand das ELBSSche Nickeldrahtnetz Anwendung, während eine Bleischlange zugleich als Anode und Kühler diente. Als Anodenfl. wurde verd. H_2SO_4 verwandt. Anoden- und Kathodenraum waren durch ein Diaphragma getrennt.

Reduktion von Nitrobenzol. Bei einer Temperatur von 20—25°, einer Spannung von 6—8 Volt und einer Stromstärke von 6—10 Ampère setzte sich das *Phenylhydroxylamin* an der Kathodentonzelle ab, wurde in lauwarmem W. gel. und durch Abkühlen mit Eis und Aussalzen gewonnen. Lange, weisse Nadeln (aus Petroläther), F. 81—82°. Azoxybenzol hatte sich wenig gebildet, dagegen etwas Anilin.

Reduktion des *p*-Chlornitrobenzols. Dieses wurde, in A. gel., unter denselben Bedingungen wie oben elektrochemisch reduziert, alsdann das Gemisch mit gebrannter MgO neutralisiert und der A. im Vakuum rasch abdestilliert. Man erhält ein bald erstarrendes Öl und eine wss. Fl., aus der beim Abkühlen und Aussalzen weisse Blättchen von *p*-Chlorphenylhydroxylamin ausfallen. Öl und Blättchen zeigen, aus Petroläther umkristallisiert, den F. 87—88°. Vf. konnte auch das *m*-Nitrophenylhydroxylamin darstellen und die B. eines Hydroxylaminderivats des *o*-Nitroacetanilids nachweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3076—78. 30/9. [15/8.] Gießen. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) HAHN.

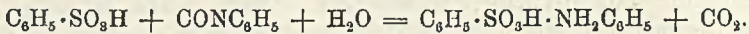
J. Houben, *Über die Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf Amine, Ammonium-, Amin- und Hydrazinsalze und über eine neue Darstellungsweise von Kohlenwasserstoffen*. Nach F. u. L. SACHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3088; C. 1904. II. 995) treten tertiäre Amine u. Alkylmagnesiumsalze zu komplexen Verb. zusammen, wodurch die Ansicht TSCHELINZEWS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2081; C. 1904. II. 181) Bestätigung findet, daß diese Amine den nach BAEYER u. VIL-LIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1202; C. 1902. I. 997) in Form eines Oxoniumsalzes gebundenen Ä. zu ersetzen vermögen. — Nachdem inzwischen ODDO (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. II. 100; C. 1904. II. 836) auch Verb. beschrieben hat, die auf 1 Mol. Organomagnesiumsalz 2 Mol. Base und 1 Mol. Ä. enthalten, hat Vf. gefunden, daß auch primäre und sekundäre Amine sich an Alkylmagnesiumsalze anlagern lassen, wobei sie deren Reaktionsfähigkeit zum Teil aufheben. Fügt man zu der aus 2 Atomgew. Mg und 2 Mol.-Gew. *Methyljodid* dargestellten äth. CH₃·MgJ-Lsg. unter Eiskühlung 1 Mol.-Gew. *Anilin*, so entsteht unter Entw. von *Methan* eine Lsg., auf welche CO₂ nicht einwirkt, die aber mit einem zweiten Mol.-Gew. *Anilin* nochmals unter CH₄-Entw. reagiert und alsdann auch CO₂ unter starker Erwärmung absorbiert. — Es haben sich hierbei die folgenden Rk. abgespielt:



Ähnlich verhielten sich auch andere primäre und sekundäre Amine. Das eine Mol. Aminomagnesiumhaloid, das nach Gleichung I. an Stelle von Ä. mit der Alkylmagnesiumverb. verbunden ist, setzt also deren Reaktionsfähigkeit in ähnlicher Weise herab, wie dies auch Anisol, Safrol, Chinolin, Alkoholate, Ammonium- und Carbonsäuresalze tun. — Ganz allgemein wirken auch Amin-, Ammonium- und Hydrazinsalze unter Entw. von Methan etc. und B. von inerten Komplexverb. auf Alkylmagnesiumsalze ein; arbeitet man bei höherer Temperatur, so kann sogar ein zweites H-Atom dieser Salze durch ·MgHlg ersetzt werden. — Unter Anwendung von trockenem Salmiak zur Zerlegung der Mg-Verb. gewinnt man hierdurch ein bequemes u. ergiebiges Verf. zur *Darst. der Paraffine*, die auf diesem Wege absolut trocken und, falls zur Darst. der Alkylmagnesiumsalze hochsd. Solvenzien benutzt wurden, auch frei von Ätherdämpfen erhalten werden. — Die Zers. der Organomagnesiumsalze unter Ausschluss von W. gelingt auch auf anderem Wege; so kann man z. B. *Ester* darstellen, wenn man die Einwirkungsprodd. der Alkohole mit Säureanhydriden oder -chloriden in Rk. bringt (vgl. DRP. 162822 auf S. 1060). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3017—21. 30/9. [14/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

C. Vallée, *Einwirkung von Phenylisocyanat auf die Sulfosäuren*. Während nach HALLER die organischen SS. mit Phenylisocyanat zunächst unter B. von Anhydrid und Diphenylharnstoff, in einer zweiten Phase unter B. von Anilid u. CO₂ reagieren, entsteht bei der Einw. von Phenylisocyanat auf die Sulfosäuren nach den Beobachtungen des Vfs. nur das betreffende Anilinsalz.



Die gleiche Rk. vollzieht sich in n. wss. Lsg., dagegen wird in einer gleichstarken essigsäuren Lsg. neben Spuren von Anilid nur Diphenylharnstoff gebildet. In dieser Beziehung verhalten sich die Sulfosäuren wie die Mineralsäuren. Der verschiedene Reaktionsverlauf steht in direktem Zusammenhang mit dem Ionisationsgrad der Säure. So liefern 100 Tle. Phenylisocyanat bei der Einw. von:

	Anilinsalz	Anilid	Diphenylharnstoff
n. Essigsäure	5,58	0	94,41
n. Monochloressigsäure	20,00	4,66	75,33
n. Dichloressigsäure	30,16	14,11	58,41
n. Trichloressigsäure	51,83	Spuren	48,16
2,4-n. Benzolsulfosäure	91,66	0	8,33

In Übereinstimmung hiermit bildet die Trichloressigsäure in n. Toluollsg. nur Trichloracetanilid ohne eine Spur von Anilinsalz. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 83. 966—69. 5/9.)

DÜSTERBEHN.

Hartwich Franzen, *Über die Reduktion von Hydrazonen in saurer Lösung*.

Bei der Reduktion der Hydrazone primärer oder asymm. sekundärer Hydrazine in saurer Lsg. entstehen neben den durch Sprengung der Stickstoffkette gebildeten Aminen unter NH₃-Abspaltung noch andere Aminbasen. Mit Zinkstaub und Eg. in alkoh. Lsg. liefern: *Benzalphenylhydrazon*: Anilin, Benzylanilin, Benzylamin, Dibenzylamin u. NH₃; *p-Isopropylbenzalphenylhydrazon*: Anilin, p-Isopropylbenzylanilin, p-Isopropylbenzylamin, Di-p-isopropylbenzylamin und NH₃; *o-Oxybenzylidenphenylhydrazon*: o-Oxybenzylanilin (F. 108°); *Benzaldiphenylhydrazon*: Diphenylamin, Benzylamin, Dibenzylamin und NH₃; *Benzylidenbenzylphenylhydrazon*: Benzylanilin, Benzylamin, Dibenzylamin und NH₃. — Beim Benzalphenylhydrazon gibt Vf. für die Rk. folgende Erklärung: Das Hydrazon wird zu s. Benzylphenylhydrazin reduziert, das sich in Anilin und Benzylamin spaltet; ein Teil des Hydrazons spaltet sich hydrolytisch in Phenylhydrazin, das zu Anilin und NH₃ reduziert wird, und Benzaldehyd, der mit Anilin in Benzylanilin übergehendes Benzalanilin, mit Benzylamin Benzalbenzylamin liefert; letzteres wird zu Dibenzylamin reduziert. Die Reduktion von Aldazinen zu Dibenzylaminen erklärt sich analog. — *Benzylamin* verändert sich beim Erhitzen mit A. und Eg., A., Eg. u. Zinkacetat oder Zinkstaub und Eg. nicht. *Benzalanilin* und *Benzalbenzylamin* geben mit Zinkstaub und Eg. in alkoh. Lsg. *Benzylanilin*, bezw. *Dibenzylamin*. (J. f. pr. Chem. [N. F.] 72. 211 bis 219. 25/8. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

Georg Lockemann und Otto Liesche, *Zur Kenntnis des Äthylidenphenylhydrazins*. Bei ihren Unterss. über die Akroleinderst. nach dem Borsäureverf. (vgl. S. 302) benutzten die Vff. zum *Nachweis des Acetaldehyds* sein Phenylhydrazinderivat. Nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 795; C. 96. I. 1064) soll diese höchst labile Substanz in zwei oder drei isomere Formen, die bei 63—65, 98—101 u. 80° schm., existieren. Diese Eigenschaft eines Phenylhydrazons, in verschiedenen Modifikationen aufzutreten, steht nicht vereinzelt da. Die Vff. geben eine tabellarische Zusammenstellung der bisher beobachteten isomeren Hydrazin-

derivate, außerdem auch einen geschichtlichen Überblick über die verschiedenen Verss., diese Isomerieerscheinungen vom Standpunkte der Struktur- oder Stereochemie zu deuten. Unter diesen Verss. scheinen die von HANTZSCH herrührende Erklärungsweise, wonach der Grund für die Isomerie bei Hydrazonen wie bei Oximen in einer asymmetrischen Anordnung der an die Gruppe —C—N— gebundenen Radikale zu erblicken sei, verschiedene experimentelle Erfahrungen zu sprechen. — Über die Isomerieverhältnisse des *Acetaldehydphenylhydrazons* war durch die Unterss. von E. FISCHER (l. c.) folgendes bekannt geworden: Das durch Einw. von Acetaldehyd auf Phenylhydrazin in äth. Lsg. gewonnene und durch Vakuumdest. gereinigte Hydrazon geht beim Umkristallisieren aus A. in die bei $63\text{—}65^\circ$ schm. β -Modifikation über; wird der alkoh. Lsg. NaOH zugefügt, so entsteht das bei 98 bis 101° schm. α -Hydrazon, dessen F. aber unter „unkontrollierbaren Bedingungen“ auf 80° u. darunter fällt. Die Unterss. der Vff. haben nun zu folgenden Ergebnissen geführt: Das Acetaldehydphenylhydrazon existiert in zwei isomeren Formen von den FF. $98\text{—}101^\circ$ (α) u. 57° (β). Die Umwandlung des (labilen) β -Hydrazons in die (stabile) α -Modifikation geht allmählich von selbst vor sich, wird aber durch die Wirkung basischer Stoffe [NaOH, Ba(OH)₂, NH₃] und verschiedener Lösungsmittel mehr oder weniger beschleunigt, schnell und vollständig durch Umkristallisieren aus alkal. 75%igem A. bewirkt. Der umgekehrte Übergang der α - in die β -Form findet in wechselnder Weise durch verschiedene Lösungsmittel statt, fast momentan durch Behandeln mit wss. schwefliger S. Sinken der α -Modifikation des F. kann ferner von Oxydations- oder Zersetzungswrkgg. durch Säuredämpfe u. dergl. herrühren; eine sich äußerlich durch Verfärben etc. kundgebende Erscheinung, die mit der Isomerisation nichts zu tun hat. Das von E. FISCHER als niedrigst schm. Modifikation bezeichnete Prod. ($63\text{—}65^\circ$) besteht wahrscheinlich, wie das andere vom F. 80° , aus einer isomorphen Mischung von α - und β -Hydrazon.

Die Darst. des *Äthylidenphenylhydrazons*, C₈H₁₀N₂, geschah dadurch, daß eine eisgekühlte Lsg. von Acetaldehyd in leicht sd. PAe. unter stetem Umrühren allmählich mit der doppelten Menge geschmolzenen Phenylhydrazins versetzt wurde. Die Ausbeute ist quantitativ. Das erhaltene schneeweiße Prod. ist, um Zers. an freier Luft zu verhüten, am besten im nicht evakuierten Exsikkator, der frei von sauren und alkal. Dämpfen sein muß, zu trocknen. F. des rohen Prod. zwischen $51\text{—}57^\circ$. Doch wurden in einzelnen Fällen auch höhere FF., bis hinauf zu 98° beobachtet. Durch Umkristallisieren des Rohprod. aus 75%igem, mit etwas NaOH versetztem A. erhält man prismatische Kristalle vom F. $98\text{—}101^\circ$. (α -Modifikation). Die B. der α -Modifikation erfolgt auch beim Ersatz der dem A. zugesetzten Natronlauge durch KOH, Ba(OH)₂ oder NH₃. Letzteres wirkt sogar im gasförmigen Zustande.

Für die entgegengesetzte Umwandlung des α -Hydrazons in die β -Modifikation versagte die FISCHERSche Methode. Dagegen ergab sich, daß durch Umkristallisieren des α -Hydrazons aus 75%igem, mit wss.-schwefliger S. versetztem A. oder durch einfaches Übergießen der Kristalle auf dem Tonteller mit SO₂-Lsg. momentan die β -Modifikation gebildet wird; der F. wurde in allen Fällen ziemlich scharf bei 57° gefunden. Bei Anwendung von HCl oder HNO₃ an Stelle von SO₂ wurde neben der isomerisierenden zers. Wrkg. beobachtet, indem meist unter 57° unscharf schm. Prodd. erhalten wurden. Kohlensäure wirkt, allerdings äußerst langsam, zers. und nicht isomerisierend. — Wie bei den meisten Hydrazonen ist das höher schm. Isomere die stabile Form. Dafür spricht u. a., daß der F. der β -Modifikation bei deren Aufbewahren in möglichst neutralen Medien (Luft, H) langsam steigt. Beim längeren Aufbewahren an der Luft färbt sich das Hydrazon gelb. — Durch passende Wahl der Ingredienzien können demnach die beiden Isomeren wechselseitig ineinander übergeführt werden. — Auch der Einfluss sog. indifferenten Lösungs-

mittel auf den Zustand des Hydrazons machte sich in bestimmter Weise geltend. Die völlige Umwandlung der einen Modifikation in die andere durch einfaches Umkristallisieren, wie BAMBERGER und SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2002; C. 1901. I. 779) beim Nitroformaldehydhydrazon beobachteten, ist zwar nicht möglich, immerhin konnten bei Anwendung von Bzl., PAe., W. und A. teilweise Umwandlung in dem jeweils möglichen Sinn durch Erhöhung oder Erniedrigung des F. nachgewiesen werden. Die dabei entstehenden Gemische zeigen immer einen mittleren F., was auf Isomorphie hindeuten würde.

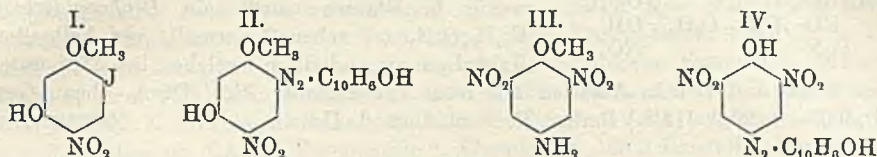
Die Einw. von Benzoylchlorid auf die beiden Isomeren, sowie auf Gemische beider hat keine Verschiedenheiten des Verhaltens ergeben. Durch Behandlung des in W. suspendierten Hydrazons mit Benzoylchlorid und wss. NaOH wurden 2 Prodd. erhalten: *Dibenzoylphenylhydrazin*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$ (F. 177—178°) und bisher noch unbekanntes *Tribenzoylphenylhydrazin*, $C_{27}H_{20}O_3N_2$; wurde auch synthetisch durch wiederholte Behandlung von reinem Phenylhydrazin mit Benzoylchlorid in Ä. u. NaOH dargestellt; rhombische Täfelchen aus sd. A., F. 200—201°; wl. in A. und PAe., leichter l. in Ä. und Bzl., ll. in Nitrobenzol. — Durch Anwendung von Pyridin an Stelle von NaOH entsteht, gleichgültig, von welcher Modifikation man ausgeht, ein und dasselbe *n*-Benzoylderivat des Äthylidenphenylhydrazons, das *α*-Äthyliden-*β*-benzoyl-*β*-phenylhydrazin, $CH_3 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot COC_6H_5$; rechteckige Tafeln und Würfel mit abgestumpften Ecken aus PAe. und Lg., F. 89 bis 90°; zll. in A., Lg. und Ä., wl. in PAe., liefert durch Reduktion mit Zn-Staub u. Eg. Benzanilid (F. 164—165°). Verss., durch Einw. von P_2O_5 oder $ZnCl_2$ innere Kondensation unter B. eines Diphenylpyrazols herbeizuführen, waren ohne Erfolg.

In einer Schlufsbetrachtung räumen die Vff. ein, dafs die Erklärung der eigenartigen Isomerieverhältnisse beim Acetaldehydphenylhydrazon vom stereochem. Standpunkt im Sinne der von HANTZSCH herrührenden Anschauungsweise viel für sich hat; sie kommen jedoch im Verlauf dieser längeren Betrachtung zu der Vermutung, dafs es sich in dem vorliegenden Falle vielleicht um Tautomerie handele, die OSTWALD (vgl. Grundrifs der allgem. Chemie, 3. Aufl., S. 244) auch im festen Zustande dann für möglich hält, wenn die beiden Formen Mischkristalle bilden. (LIEBIGS Ann. 342. 14—50. 2/9. [5/6. Leipzig.] Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HÖNIGSB.

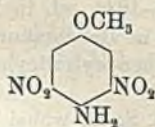
Raphael Meldola u. Frank George C. Stephens, *Dinitroanisidine und ihre Diazotierungsprodukte*. Die Arbeit bildet eine Fortsetzung der früheren Studien über die Eliminierung einer Nitrogruppe bei der Diazotierung (J. Chem. Soc. London 81. 988; C. 1902. II. 698). Zu diesem Zweck wurden zunächst durch Nitrierung von Acetaminophenolen neue Nitroaminoverbb. bekannter Konstitution dargestellt. Die hierbei erhaltenen Resultate sind zum Teil schon inzwischen von REVERDIN und DRESEL veröffentlicht worden (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4452; 38. 1593; C. 1904. II. 204. 1294; 1905. I. 80. 1600).

Es ist früher (J. Chem. Soc. London 77. 1173; C. 1900. II. 958) die Vermutung ausgesprochen worden, dafs bei der Diazotierung von *Dinitro-o-anisidin* und Ersatz der Diazoniumgruppe durch Jod *Jodnitroanisol* entstände. Die weitere Unters. zeigte jedoch, dafs nicht nur die Nitrogruppe eliminiert worden, sondern gleichzeitig ein Diazooxyd (Chinondiazid) gebildet worden ist. Die als Jodnitroanisol beschriebene Verb. (F. 115—116°) ist *Jodnitroresorcinmethyläther* (I), und die entsprechende Azo-*β*-naphтолverb. hat die Formel II. Zur Aufklärung wurde die Verb. I. mit Methylsulfat und Alkali methyliert und lieferte den entsprechenden *Jodnitroresorcinmethyläther*, $C_8H_8O_4NJ$. Dünne Nadeln aus verd. A.; F. 160—161°; wl. in sd. W. Dafs die Nitrogruppe in *p*-Stellung zur Diazogruppe eliminiert wird, ist früher gezeigt worden. Ob vorher eine Umlagerung im Sinne der Annahme von ORTON (Proc. Royal Soc. London 71. 155; C. 1903. I. 393) in Di-

azoniumnitrit und Diazooxyd stattfindet, muß vorläufig unentschieden bleiben. — Führt man die Diazotierung von Dinitroanisidin bei Ggw. von H_2SO_4 aus, so läßt sich die Eliminierung der Nitrogruppe vermeiden, und es entsteht größtenteils *Jod-dinitroanisol*, $C_7H_6O_5N_2J$. — $(OCH_3^1, J^2, [NO_2]_2^{4,5})$. Gelbe Schuppen. F. 146—147°.



Die Nitrierung von *p*-Acetaminophenol (oder von *p*-Aminophenol in Eg. bei Ggw. von Essigsäureanhydrid) liefert *Acetylisopikraminsäure* (2,6-Dinitro-4-acetaminophenol). Nadeln vom F. 182°. Ammoniumsalz, $C_9H_8(NO_2)_2 \cdot NH(C_2H_5O) \cdot O \cdot NH_4$. Rote Nadeln aus W. Silbersalz, $C_9H_8O_6N_3Ag$. Rote Nadeln, unl. in W. Anilinsalz, $C_9H_7(NO_2)_2 \cdot NH(C_2H_5O) \cdot O \cdot NH_3 \cdot C_6H_5$. Rote Nadeln aus A. F. 171°. Benzylaminsalz, $C_{15}H_{16}O_6N_4$. Tiefrote Prismen aus A. Das 2,6-Dinitro-4-acetaminophenol läßt sich mit Methylsulfat und Alkali nicht methylieren. Aus dem Silbersalz mit CH_3J entsteht dagegen der *Methyläther*, $C_9H_8O_6N_3$. Strohgelbe Nadeln aus verd. Eg. F. 157°. Durch Verseifung mit verd. H_2SO_4 entsteht *Dinitroanisidin* (III). Nadeln aus verd. A. F. 212°. Bei der Diazotierung dieser Verb. in H_2SO_4 , HCl oder Eg. entsteht stets ein Diazooxyd (Chinondiazid) in glänzenden Schuppen, die äußerst heftig explodieren. Bei der Kombination mit β Naphtol entsteht eine Verb. von Phenolcharakter, die beim Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid acetyliert wird. *Acetylverb.*, $C_{18}H_{12}O_7N_4$. Rote Nadeln. F. 259°. Diese wird mit alkoh. NaOH leicht verseift zur *Verb.* $C_{18}H_{10}O_6N_4$. Rote Nadeln aus Nitrobenzol. F. 269 bis 270°; ll. in Alkali, wl. in A.; zwl. in Eg. Da dieselbe Verb. auch aus Isopikraminsäure selbst durch Diazotierung entsteht, ist nicht eine Nitrogruppe, sondern die CH_3 -Gruppe eliminiert worden, u. die Verb. $C_{18}H_{10}O_6N_4$ hat die Konstitution IV. Bei der Diazotierung in Eg. scheint die Eliminierung der CH_3 -Gruppe nicht so vollständig stattzufinden. Die CH_3 -Gruppe des Dinitroanisidins läßt sich auch durch Kochen mit Mineralsäuren eliminieren.

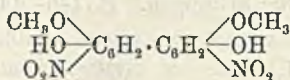


Vf. stellten auch den *Methyläther* des neuen *Dinitroaminophenols* von REVERDIN (s. oben) vom F. 230—231° dar. Durch Methylierung der Monoacetylverb. entstand das *Acetyldinitroanisidin*. Weiße Nadeln aus verd. Alkohol, F. 196°, und durch Verseifung mit H_2SO_4 das *Dinitroanisidin*, $C_7H_6O_5N_2$. Rote Prismen aus Eg. F. 163°; wl. in A., zll. in Eg. Es hat die nebenstehende Konstitution. (J. Chem. Soc. London 87. 1199 bis 1207. August. Finsbury. City and Guilds of London Technical College.) POSNER.

W. P. Jorissen und W. E. Ringer, *Die Oxydation von Benzaldehyd durch Sauerstoff bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid*. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 173—84. 6/9. — C. 1905. I. 817.) LEIMBACH.

O. Kühling, *Notiz über die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Guajakolsulfosäure*. In Phenolsulfosäuren wird die Sulfogruppe meist bei der Einw. von konz. HNO_3 oder $HNO_3 + H_2SO_4$, seltener von sd. verd. HNO_3 (ARMSTRONG, J. Chem. Soc. London 24. 1112) durch den Rest der HNO_3 ersetzt. Bei niedriger Temperatur erhielt der Vf. durch Einw. von 50 ccm HNO_3 (D. 1,2), mit dem gleichen Volumen W. verdünnt, auf eine Lsg. von 5 g *guajakolsulfosaurem Kalium* in 200 ccm W. ein Gemenge von kleinen, weißlichgelben Nadeln und größeren gelben

Kristallen. Letztere gingen beim Kochen mit W. in Lsg. und waren mit dem von HERZIG (Monatshefte f. Chemie 3. 825) dargestellten *Dinitroguajakol*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot(\text{NO}_2)_2\cdot\text{OH}$, gelbe, bei 123—124° schm. Nadelchen, identisch. — Durch Umkristallisieren des in W. unl. Anteils aus sd. A. und



wenig h. Wasser wurde ein *Diphenylderivat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ (s. nebenst. Formel), als hellgelbes Kristallpulver, erhalten, welches bei 233° unter

Zers. schm. und sich in Alkalien mit roter Farbe löste. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3007—S. 30/9. [12/8.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

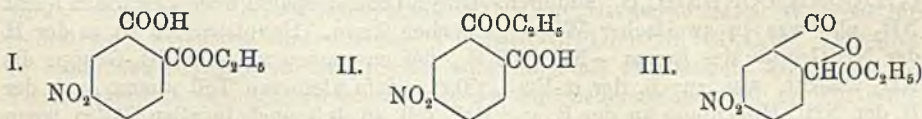
Alfred Einhorn und Gustav Schupp, *Über Benzoylierung des Salicylamids*. GERHARDT und CHIOZZA (Jahresbericht 1856. 502) haben durch Erhitzen von *Salicylamid* mit *Benzoylchlorid* oder *Benzamid* das *Benzoylsalicylamid* vom F. 200° dargestellt. Nach den Vff. entsteht diese Verb. auch, wenn man *Salicylamid* in *Pyridin*-Lsg. mit *Benzoylchlorid* oder *Benzoesäureanhydrid* erwärmt. Die Konst. der Verb. entspricht nach der Ermittlung der Vff. nicht der bisher angenommenen Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, sondern der N-Benzoyl-Formel $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. In Übereinstimmung mit dieser Formel ist das folgende Verhalten des *Benzoylsalicylamids*: Es löst sich in Lauge und NH_3 mit gelber Farbe und scheidet aus ammoniakalischer Lsg. auf Zusatz von Pb- oder Ag-Salzen gelbe Metallsalze ab; die alkoh. Lsg. zeigt mit FeCl_3 eine gelblichrote Färbung; gegen *Formaldehyd* ist *Benzoylsalicylamid* indifferent, während *Formaldehyd* nach einer noch nicht veröffentlichten Beobachtung mit allen Säureamiden unter B. von N-Methylol-Verbb. $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ reagiert. Wenn man *Benzoylsalicylamid* oder *Salicylamid* mit der doppelten Menge *Benzoessäureanhydrid* 10—12 Stdn. auf ca. 110° erhitzt, oder wenn man eine Lsg. von 5 g *Salicylamid* in 30 g *Pyridin* unter Kühlung mit 15 g *Benzoylchlorid* vermischt u. 24 Stdn. stehen läßt, so entsteht *Dibenzoylsalicylamid*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, Nadeln (aus A.), F. 126—128°, welches mit FeCl_3 keine Rk. gibt, gegen Soda beständig ist, von Alkalilauge aber unter Abspaltung beider Benzoylgruppen verseift wird. Wenn man *Salicylamid* nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode benzoyliert, so entsteht (neben geringen Mengen *Dibenzoylverb.* vom F. 126—128°) *Tribenzoylsalicylamid*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, prismatische Nadeln (aus A. oder Xylol), F. 182—184°, wl. in Bzl., unl. in Ä. Es gibt mit FeCl_3 keine Rk., wird von Alkalilauge in *Benzoessäure* u. *Salicylamid*, beim Erhitzen mit *Pyridin* in *Benzoessäure* u. *Monobenzoylsalicylamid* zerlegt.

Digiert man N-Benzoylsalicylamid einige Stunden mit verd. Soda, wobei sich die M. gelb färbt, so entsteht die *Doppelverb. von N-Benzoylsalicylamidnatrium und N-Benzoylsalicylamid*, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{Na})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, goldgelbe Nadeln (aus A.), kaum l. in W. — *N-Benzoylsalicylamidpiperidin*, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{NHC}_5\text{H}_{10}$, entsteht beim Hinzufügen von 0,5 g *Piperidin* zu einer Suspension von 1 g *Benzoylsalicylamid* in 10 ccm A. Gelbe Nadeln (aus A.), F. 145—147°, kaum l. in k. W. Fügt man dagegen nur 0,25 g *Piperidin* zu 1 g *Benzoylsalicylamid* in 10 ccm A., so bildet sich die *Doppelverb. von Benzoylsalicylamidpiperidin u. Benzoylsalicylamid*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}\cdot\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, fast weiße Nadeln aus A., F. 153—155°.

TITHERLEY (J. Chem. Soc. London 81. 1520; C. 1903. I. 157) liefs *Salicylsäure-ester auf Benzamidnatrium* einwirken u. erhielt dabei ein Reaktionsprod., welches er als *N-Benzoylsalicylamid* beschreibt, welches aber im F. (122°) u. sonstigen Eigenschaften von dem *Benzoylsalicylamid* der Vff. gänzlich verschieden ist. Die Vff. haben den Vers. von TITHERLEY wiederholt, erhielten dabei aber nicht die Verb. vom F. 122°, sondern in geringer Menge das N-Benzoylsalicylamid vom F. 200 bis

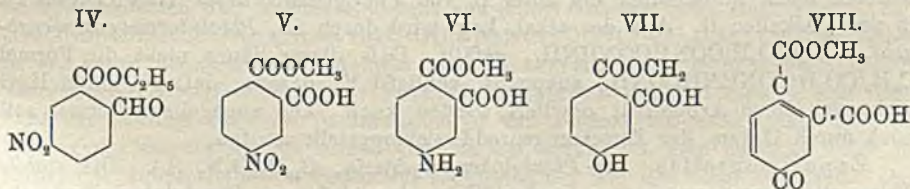
202°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2792—98. 30/9. [4/8.]. München. Lab. d. Ak. d. Wiss.) PRAGER.

Rud. Wegscheider und Erich Bondi, *Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XIII. Über Estersäuren 4-substituierter Phthalsäuren.* Bei der Veresterung der 4-Nitrophthalsäure mit A. u. HCl und aus dem Anhydrid und A. entstehen nicht verschiedene Estersäuren (MILLER, LIEBIGS Ann. 208. 234; BOGERT und BOROSCHEK, Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 754; C. 1901. II. 1158), sondern hauptsächlich 4-Nitrophthal-1-äthylestersäure, $C_{10}H_9O_5N$ (I.); monokline (v. LANG, Monatshefte f. Chemie 26. 1053) Kristalle, Formen 001, $\bar{1}0\bar{1}$, $20\bar{1}$, 110, 021, $\bar{1}\bar{1}1$; F. 127°; l. in W., Ä. und Bzl. — Aus 4-Nitrophthalsäureanhydrid und A. erhält man nebenbei 4-Nitrophthal-2-äthylestersäure (II.), die auch aus 5-Nitro-2-aldehydbenzoesäureäthylester (s. u.) mit $KMnO_4$ in Aceton entsteht; farblose Nadeln (aus Bzl.-PAe.), F. 137°; l. in W., K. 0,52 (ber. 0,36). — Phthalaldehydsäure entsteht durch Eintragen von Natriumphthalonat in warme Natriumbisulfitslg., Eindampfen und mehrtägiges Erwärmen mit einem grossen Überschuss verd. HCl. — 5-Nitro-2-aldehydbenzoesäure gibt mit sd. A. einen Oxylaktonäther (III.); der 5-Nitro-2-aldehydbenzoesäureäthylester (IV.) entsteht aus dem Ag-Salz



mit Jodäthyl; farblose Nadeln, F. 71—72°; l. in Bzl., A. und Ä.

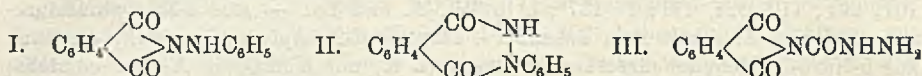
4-Nitrophthal-1-methylestersäure, $C_9H_7O_5N$ (V.), entsteht aus 4-Nitrophthalsäureanhydrid und Methylalkohol; F. 129°; gibt mit $SnCl_4$ oder Zn und HCl 4-Aminophthal-2-methylestersäure (VI.); gelbe, nicht deutlich kristallinische M., wl. in Ä., unl. in Chlf. und Bzl., ll. in A., Methylalkohol und h. W., swl. in k. W. — Durch Diazotieren mit $NaNO_2$ und verd. H_2SO_4 und Erwärmen erhält man 4-Oxyphthal-1-methylestersäure (VII. oder VIII.); gelblichweisse, kristallinische M., F. 159—160°;



ll. in W., A. und Ä., unl. in Bzl. u. PAe., K. 0,0154 (ber. 0,096). Nach längerem Stehen an der Luft oder Trocknen bei 100° erweicht sie bei 150°, bzw. 149° und zers. sich bei 161°, bzw. 161—162°. Durch Eisenchloridlg. werden konz. Lsgg. rot, verd. Lsgg. stark gelb gefärbt. (Monatshefte f. Chemie 26. 1039—68. 23/9. [23/6.]* Wien. I. chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Frederick L. Dunlap, *Die Einwirkung von Phenylsemicarbazid und Semicarbazidhydrochlorid auf Phthalsäureanhydrid.* Werden Phenylsemicarbazid und Phthalsäureanhydrid zusammen auf 140—145° erhitzt, so entsteht Phthalsäuremonophenylsemicarbazid, $C_6H_4(CO_2H)CONHCONHNHC_6H_5$. Beim Erhitzen dieser S. werden CO_2 und wachsende Mengen NH_3 abgespalten und 3 Prodd., Phthalimid, (cc)-Phталylphenylhydrazin (I.) u. 1,4-Diketo-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-2,3-benzdiazin (II.) gebildet. Phталylphenylhydrazin ist schon von verschiedenen Autoren beschrieben worden, und zwar bald als farblose, bald als gelbe Verb. Vf. fand bei

Verss. zur Reinigung dieser Verb., das zweifellos 2 Modifikationen existieren, die nicht nur in der Färbung, sondern auch in ihrem Kristallhabitus verschieden sind. Es gelang, die Versuchsbedingungen für die Darst. sowohl der stabilen oder gelben Form, wie für die Darst. der weissen oder labilen Form aufzufinden. Die Verb. II. ist schon früher von PELLIZZARI (Gaz. chim. ital. 16. 205) unter dem Namen Phtalylphenylhydrazin u. von HÖTTE (J. f. pr. Chem. [2] 35. 281) als β -Phtalylphenylhydrazin beschrieben worden. Die Spaltung des Phtalsäuremonosemicarbazids beim Erhitzen verläuft in der Weise, das im ersten Stadium Phtalimid, CO_2 u. Phenylhydrazin gebildet werden. Im zweiten Stadium führt dann die Einw. von Phenylhydrazin auf Phtalimid zur B. der Verbb. I. und II. Sowohl JUST (Ber. Dtsch.



chem. Ges. 19. 1204), wie PELLIZZARI (l. c.) haben als Prod. der Einw. von Phenylhydrazin auf Phtalimid nur α -Phtalylphenylhydrazin (I.) erhalten. Vf. hat die Verss. von JUST und PELLIZZARI wiederholt und fand, das das erste Stadium der Rk. darin besteht, das sich die beiden Verbb. unter B. von *Anilidophthalmid*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CONH}_2)\text{CONHNHC}_6\text{H}_5$, addieren. Dieses Diamid spaltet beim Erwärmen leicht NH_3 ab, was in zweifacher Weise geschehen kann. Hauptsächlich ist es der H der NH-Gruppe des Restes $-\text{NHNHC}_6\text{H}_5$, der zusammen mit der NH_2 -Gruppe als NH_3 austritt, was zur B. der α -Verb. führt. Zum kleineren Teil nimmt auch der H der NHC_6H_5 -Gruppe an der B. von NH_3 teil, so das auch in allen Fällen, wenn auch nur in geringer Menge, neben der α -Verb. die β -Verb. gebildet wird.

Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Phtalsäureanhydrid hat PELLIZZARI (l. c.) β -Phtalylphenylhydrazin erhalten, während HÖTTE (l. c.) nur die α -Verb. isolieren konnte. Vf. fand, das die Einw. ganz analog wie beim Phtalimid verläuft. Zuerst wird *Anilidophthalminsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})\text{CONHNHC}_6\text{H}_5$, gebildet, die in zweifacher Weise W. abspaltet, so das sowohl die α - wie die β -Verb. entsteht.

Semicarbazidhydrochlorid und Phtalsäureanhydrid wirken beim Erwärmen leicht aufeinander ein unter B. von *Phtalylsemicarbazid* (III.). Dieses ist in verd. Alkalien ll. Aus der alkal. Lsg. wird durch SS. *Phtalsäuremonosemicarbazid*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})\text{CONHCONHNH}_2$, gefällt. Das dieser Säure nicht die Formel $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})\text{CONHNHCONH}_2$ zukommt, schliesst Vf. daraus, das sie durch HgO nicht zu einem Azoderivat oxydiert werden kann. Die angegebene Formel soll noch durch Unters. der Zersetzungsprodd. sichergestellt werden.

Experimentelles. (α)-*Phtalylphenylhydrazin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (I.). Die *stabile Form* stellt man am besten in der Weise dar, das man Phtalylphenylhydrazin in sd. Eg. löst, bis die Lsg. fast gesättigt ist, und dann die Flamme unter der sd. Lsg. kleiner stellt, so das die Temperatur nur ganz allmählich fällt. Die *labile Form* kann am bequemsten dadurch gewonnen werden, das Phtalylphenylhydrazin bis zu vollkommenem Schmelzen erhitzt u. dann schnell abgekühlt wird. Charakteristische Kristalle beider Formen werden am besten durch langsame Kristallisation aus Aceton erhalten. *Stabile Form*, citronengelbe Prismen, $a : b : c = 1,1671 : 1 : 0,7848$, $\beta = 54^\circ 50'$ (KRAUS). *Labile Form*, farblose, orthorhombische Tafeln, $a : b : c = 0,2526 : 1 : 0,9118$. Die gelbe Modifikation schmilzt bei $179-179,5^\circ$, die weisse Modifikation wird vor dem Schmelzen gelb und zeigt dann denselben F. Bei 5-stünd. Erhitzen auf 95° erleidet die labile Form keine Veränderung, dagegen geht sie beim Erhitzen auf 150° in wenigen Minuten in die stabile Form über. Die Lsgg. beider Modifikationen sind gelb gefärbt. — *Anilidophthalmid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$. B. Äquimolekulare Mengen Phtalimid u. Phenylhydrazin werden im Ölbade unter beständigem Rühren allmählich auf 120° erhitzt. Sehr kleine, farblose Prismen

(aus A.), die keinen bestimmten F. besitzen (156—185°), da die Verb. beim Erhitzen sehr leicht in α - und β -Phtalylphenylhydrazin übergeht. — *Anilidophthalmaminsäure*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$. B. Äquimolekulare Mengen Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid werden gesondert in Chlf. gelöst u. die Lsgg. dann gemischt. Gibt beim Erhitzen α - u. β -Phtalylphenylhydrazin in Mengenverhältnissen, die von der zur Zers. angewandten Temperatur abhängig sind. — *Phtalylsemicarbazid*, $C_6H_7O_3N_3$ (III.), weiße Nadeln (aus Eg.), F. ca. 262°, wl. in sd. W. u. A., unl. in anderen Lösungsmitteln. — *Phtalsäuremonosemicarbazid*, $C_6H_9O_4N_3$, schlanke, weiße Prismen (aus W.), ll. in W., l. in A., Eg., unl. in Ä., Chlf., Bzl. Geht vor dem Schmelzen in Phtalylsemicarbazid über und zeigt deshalb denselben F., wie dieses. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1091—1107. Sept. [1/7.] Univ. of Michigan, Chem. Lab.)

ALEXANDER.

R. Stoermer und O. Kippe, *Der Verlauf der Claisen'schen Zimtsäuresynthese*. (Vgl. CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 978; C. 90. I. 862.) Trotz des Einwandes von MICHAEL (S. 823) bleiben die Vff. (cf. S. 131) dabei, daß ohne Hinzubringen von W. oder S. schon während des Verlaufes der Kondensation u. während der Einw. von Na auf den α -Phenoxy- β -phenyl- β -milchsäureester NaOH abgespalten wird, welches dann auf den betreffenden leichter verseifbaren Ester verseifend wirkt. Denn eine Verb. $C_6H_5 \cdot CH(ONa) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ würde durch W. wohl nur hydrolytisch gespalten werden in NaOH u. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, nicht aber in einen ungesättigten Körper; ferner wird auch bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit im äth. Filtrat des bräunlichen Salzniederschlages bei der CLAISEN'schen Synthese allein so viel Zimtsäureester (neben überschüssigem Essigester) erhalten, als CLAISEN bei der Gesamtverarbeitung des Reaktionsprod. mit W. und S. erhielt. Der Nd. kann daher keine Na-Verb. des intermediär anzunehmenden Phenyl- β -milchsäureesters sein, sondern besteht auch tatsächlich zu 80% aus Na-Acetat neben Harz u. zimtsaurem Na. Ebenso ist es bei der Synthese des *Phenoxyzimtsäureesters*, doch enthält hier die äth. Lsg. noch Na-Verbb. gelöst, welche mit PAe. abgeschieden werden. Die resultierende PAe.-Lsg. enthält aber reinen Phenoxyzimtsäureester, dessen B. also ohne Zutun von W. erfolgt ist. Das hierbei ausgeschiedene Salz ist hygroskopisch und besteht vielleicht aus einem Gemisch oder einer Verb. $C_6H_5 \cdot CH(ONa) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO_2Na + C_6H_5 \cdot CH(ONa) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, die beim Lösen in W. keine nennenswerten Mengen von Phenoxyzimtsäure mehr liefert. — Der Ester $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ kristallisiert gut und zersetzt sich beim Dest. im Vakuum teilweise in Benzaldehyd und Phenoxyessigester, nicht aber in Phenoxyzimtsäureester; bei Einw. von Na auf seine äth. Lsg. entsteht unter H-Entw. ein weißes Salz von denselben Eigenschaften wie das obige Gemisch. Das äth. Filtrat dieses Salzes enthält reinen Phenoxyzimtsäureester. — Wird bei der CLAISEN'schen Zimtsäuresynthese die Menge des Essigesters, der auch als Verdünnungsmittel wirkt, verringert, so wird mehr Zimtsäureester verseift; nimmt man nur die berechnete Menge Essigester, so enthält das ausfallende Salz viel zimtsaures Na. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3032—36. 30/9. [14/8.] Rostock u. Berlin.) BLOCH.

J. Kondakow u. J. Schindelmeiser, *Synthetisches und natürliches Phellandren*. *Carvomenthen*, aus Carvomenthylechlorid dargestellt, wurde nach REYCHLER in tertiäres *Carvomenthol* u. über das bei 12 mm und 83,5—84,5° sd. *Chlorid*, D^{20}_4 . 0,932, in tertiäres *Carvomenthen*, $C_{10}H_{18}$, übergeführt. Kp. 174—176°. D^{20}_4 . 0,811. $n_D = 1,45709$, Mol.-Refr. 46,23. — *Dibromid*, unter starker Abkühlung in PAe. dargestellt, $K_{P_{11}}$. 130—144°. D^{20}_4 . 1,208, optisch-inaktiv, scheidet keinen HBr ab, liefert aber mit alkoh. KOH einen *KW-stoff*, von dem die Hauptmenge bei 175—180° sd. D^{20}_4 . 0,825, $n_D = 1,46693$, der kleinere Teil bei 180—185°. D^{20}_4 . 0,828, $n_D = 1,4673$. Mol.-Refr. 45,56. Beide optisch-inaktiven Fraktionen färben sich in einer Lsg. von

Essigsäureanhydrid durch H_2SO_4 intensiv himbeerrot u. sind fraglos von dem Ausgangs-KW-stoff verschieden. Unter Berücksichtigung der B. des neuen KW-stoffes aus Carvomenthol schreibt Vf. ihm die von SEMMLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1779; C. 1903. II. 116) für die Phellandrene festgestellte Konstitution zu, ohne aber noch die Identität beweisen zu können.

Phellandren aus *Phellandrum aquaticum*, Kp. 165—168°, D_{20}^{25} . 0,844, $n_D = 1,47575$, $[\alpha]_D^{20} = +8^{\circ}37'$. Mol.-Refr. 45,28, das wahrscheinlich ein optisch-inaktives Isomeres enthält, gibt mit HCl in Eg. ein Gemisch von Monochlorid u. Dichlorid. — *Monochlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$, Kp₁₁. 86°, F. ca. 110° im zugeschmolzenen Röhrchen, optisch rechtsdrehend. — *Dichlorid*, $C_{10}H_{15}Cl_2$, Kp₁₆. 122,5—125°, D_{20}^{25} . 1,006, $n_D^{20} = 1,48516$. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 193—96. 6/9. [15/6.] Dorpat.) LEIMBACH.

J. Kondakow, *Stereoisomere Menthole*. Von den für den sekundären hydroaromatischen A. Menthol theoretisch angenommenen 8 Stereoisomeren sind gegenwärtig nur 5 bekannt. Das bekannteste ist das sog. natürliche *l-Menthol*. Wenn bei der B. verschiedener Derivate dieses Menthols eine Isomerisation beobachtet wurde, die zu Derivaten des tertiären Menthols führte, so darf dies nicht über das Zwischenstadium des d-Menthols erklärt werden, unter anderem deshalb, weil dieses d-Menthol keineswegs so unbeständig ist, wie bisher angenommen wurde. Ausgangsmaterial für das *d-Menthol* ist *Buccoblätteröl* (*Barosma betulina*), in dem a) *Dipenten* und *Limonen*, b) ein *Keton*, Fraktion Kp₁₀. 86°, $\alpha_D = -51^{\circ}$, und c) freies und an eine feste S., F. 94°, gebundenes *Diosphenol* nachgewiesen sind. Das *Keton* liefert ein auch in der Kälte fl. *Oxim*, ein seidenartig glänzendes, kristallinisches *Hydrazid*, F. 80° und zwei feste *Semicarbazone*, das eine in A. svl., F. 180°, das andere in A. leichter l., F. 123°, von denen das erste mit H_2SO_4 ein stark invertiertes Keton gibt; Kp₁₀. 85,5—86°, $D_{10,5}$. 0,897, $[\alpha]_D = -22,3^{\circ}$, $n_D = 1,45169$. Mol.-Refr. 46,28. Aus diesem Keton entsteht bei der Reduktion mit Na in CH_3OH -Lsg. das d-Menthol, das offenbar den Antipoden des l-Menthols darstellt, neben unbeständigen Derivaten des tertiären Menthols beständige, rechtsdrehende echte Derivate liefert und samt seinen Derivaten in rechtsdrehendes Menthen überzuführen ist.

Das zuerst von BECKMANN (J. f. pr. Chem. [2] 55. 14; C. 97. I. 473) erhaltene *d-Isomenthol* unterscheidet sich vom d-Menthol durch höheres, F. 83,5—84°, und geringes $[\alpha]_D = +25,64$ bis $+27,07^{\circ}$ und wird zu *d-Menthon* oxydiert, $[\alpha]_D = +26,91^{\circ}$, das nach dem Reduktionsverfahren von LEUCKART *d-Formylmenthylamin*, F. 117—118°, $[\alpha]_D = +154,47^{\circ}$ mit wenig *l-Amin* liefert. Dieses d-Isomenthol wird eine intermediäre Lage zwischen den beiden oben erwähnten Antipoden, der d-Verb. etwas näher, einnehmen. Das entsprechende *l-Isomenthol*, also ebenfalls intermediär, aber dem l-Menthol etwas näher gelegen, läßt sich vielleicht durch Reduktion des l-Isomenthons gewinnen.

Optisch-inaktiv ist das von KREMERS (Amer. Chem. J. 18. 762; C. 97. I. 104) aufgefundene *Menthol*, F. 29—31°, mit dem wahrscheinlich das β -Thymenhol BRUNELS (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 252; C. 1905. I. 678) identisch ist, ein anderes optisch-inaktives Menthol hat BECKMANN (l. c.) erhalten, das dritte flüssige, das von BAEHR (Leipzig, 1898) dargestellt wurde, steht in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften, wenn es nicht o-Cymol ist, eher dem jetzt schon synthetisch dargestellten tertiären, als dem sekundären Menthol nahe. Besonders geht dies aus seiner Unfähigkeit zur Urethanbildung u. aus der leichten H_2O -Abspaltung hervor, bei der ein optisch-inaktives Menthen entsteht, das kein festes Nitroschlorid gibt. — *Tertiäres Menthol*, nach einem früheren Verf. des Vfs. hergestellt, liefert kein Urethan, spaltet mit Carbamid Wasser ab und liefert ein *Menthen*, Kp. 170—175°, D_{20}^{25} . 0,812, $n_D = 1,45627$, optisch-inaktiv, dessen *Nitroschlorid* fl. und optisch-inaktiv ist, bei 11 m und 128—152°, nach Behandlung mit HCl in äth. Lsg. bei 128

bis 140° sd., mit Wasserdampf unzers. destilliert und mit Na-Alkoholat, essigsäuren Salzen in essigsaurer Lsg. oder mit alkoh. KOH nicht leicht HCl abspaltet, sondern teilweise eine tiefgreifende Veränderung erfährt. Das von KREMERS untersuchte feste *Nitroschlorid* destilliert nicht mit Wasserdämpfen, spaltet aber HCl ab bis F. 110°.

Vf. hat ein *flüssiges inaktives Menthol* durch Reduktion von *Diosphenol* erhalten, Kp_{760} . 214,5—216°, Kp_{12} . 98—100,5°, D^{20} . 0,9052, $n_D = 1,464456$, Mol.-Refr. 47,5956, das beim Abkühlen zu einer glasigen M. erstarrt und durch das optisch-inaktive Jodid ein optisch-inaktives Menthen, Kp . 168—169°, D^{18} . 0,8264, Mol.-Refr. = 45,73, liefert. Ob es mit dem ihm ähnlichen α -Thymomenthol BRUNELS (l. c.) identisch ist, muß einstweilen unentschieden bleiben. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 185 bis 193. 6/9. [13/6.] Dorpat.) LEIMBACH.

H. von Soden u. Fr. Elze, *Über die Auffindung eines neuen Terpenalkohols im ätherischen Myrtenöl*. (Vorläufige Mitteilung.) Die bei etwa 160—180° sd. Anteile des äth. spanischen Myrtenöls bestehen in der Hauptsache aus Cineol u. Terpenen und finden als „Myrtol“ eine dem Eukalyptol analoge Verwendung. Die höher sd. Teile dieses Öles, die man als Nebenprod. erhält, sind die spezifischen Träger des Myrtengeruches und setzen sich hauptsächlich zusammen aus Estern (Essigsäureestern) eines neuen Terpenalkohols, $C_{10}H_{18}O$, *Myrtenol* genannt. Es bildet ein dickfl., farbloses, eigentümlich myrtenähnlich riechendes Öl vom Kp_{761} . 220—221°, Kp_{35} . 79,5—80°, D^{15} . 0,985; optische Drehung im 100 mm-Rohr +49°25' u. wird mit Essigsäureanhydrid quantitativ verestert. Seinem chemischen u. physikalischen Verhalten nach dürfte das Myrtenol ein primärer, cyclischer Terpenalkohol mit einer Doppelbindung sein. Die Isolierung erfolgte in bekannter Weise durch den sauren *Phtalsäureester*, harte, weiße Kristalle, F. 116°. (Chem.-Ztg. 29. 1031. 30/9. Leipz. Lab. von HEINE & Co.) BLOCH.

William Robertson, *Löslichkeit als Maß für die Umsetzung isodynamischer Hydrazone*. *Kampferchinoxphenylhydrazon*, *Acetaldehydphenylhydrazon*. (J. Chem. Soc. London 87. 1298—1302. August. London. Central Technical Inst. — C. 1905. II. 327.) POSNER.

Carl Forch, *Das Molekularvolumen des gelösten Naphtalins*. Kombiniert man die Messungen an zwei verschiedenen konz. Lsgg., so kann man die molekularen Volumina φ , bezw. φ_w der gel. Stoffe, bezw. des Lösungsmittels berechnen, vorausgesetzt, daß beide Stoffe in der Lsg. ein selbständiges Molekulardasein führen. Das Gleiche gilt für die Volumenveränderung mit der Temperatur $d\varphi$, und $d\varphi_w$. Vf. benutzt die Messungen mit Naphtalin in organischen Lösungsmitteln (BOLTZMANN-Festschr. 1904. 696; C. 1904. I. 1445). Das Molekularvolumen des Naphtalins ist in Toluol, Chlf. und CS_2 , 123,3—125, in Ä. 114—117,5. Das Molekularvolumen des festen Naphtalins bei 18° bestimmt Vf. zu 109,4 ($D^{18}_0 = 1,170$). Da die Volumenkontraktion beim Schmelzen 15,0% beträgt, wäre das Molekularvolumen im fl. Zustande 125,7, also ein wenig größer als das im gel. Zustande. Die Kontraktion beim Lösen ist reell, denn die Werte von φ_w und $d\varphi_w$ weichen von den für die reinen Fl. beobachteten kaum ab. Beim Ä. liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Die Volumenausdehnung des reinen festen Naphtalins ist 0,000155 ($d\varphi = 0,017$). In den Lsgg. sind stets weit höhere Werte (0,07—0,10) beobachtet, was mit den Messungen an fl. Naphtalin übereinstimmt. Die Verhältnisse in den Lsgg. in Toluol, Chlf. u. CS_2 liegen also durchweg so, als wäre das Naphtalin bei niedriger Temperatur verflüssigt. Die Volumina sind additiv und von der Konzentration unabhängig; das letztere gilt auch für die Lösungswärmen; auch die spezifischen

Wärmen sind additiv. Im Gegensatz dazu haben die Lsgg. in Ä. von der Konzentration abhängige Lösungswärmen u. höhere spezifische Wärmen, als den additiv berechneten Werten entspricht. (Ann. der Physik [4] 17. 1012—17. 26/9. [17/7.] Techn. Hochsch. Darmstadt.)
W. A. ROTH-Berlin.

H. Ter Meulen, *Experimentaluntersuchungen über die Natur der Zucker einiger Glucoside*. Wie an dem Beispiel des Xanthorhammins, $C_{34}H_{49}O_{20}$, gezeigt wird, das bei der Behandlung mit verd. SS. in Rhamnetin, $C_{16}H_{19}O_7$, Galaktose u. Rhamnose, unter der Wrkg. eines Enzyms aber in Rhamnetin und Rhaminose, $C_{18}H_{23}O_{14}$ gespalten wird, geht die Spaltung der Glucoside bei der Hydrolyse mittels SS. weiter als mittels Enzymen, was darauf hinweist, daß man sich zur Best. der Art des Zuckers, der das Glucosid bilden hilft, der enzymatischen Hydrolyse bedienen muß. Unter der Voraussetzung, daß auch diese enzymatische Spaltung des Glucosids ein reversibler Vorgang ist, und daß das Gleichgewicht durch Zusatz eines der Zersetzungsprod. verschoben wird, hat Vf. folgende Arbeitsweise versucht: Er gibt in eine gewisse Anzahl Fläschchen gleiche Mengen Glucosid, W. und Enzym und ebenso gleiche Mengen verschiedener Zucker, hält die Fläschchen auf bestimmter Temperatur u. bestimmt auf irgend welche Art, wie viel Glucosid nach Einstellung des Gleichgewichtes zers. ist. Ein Zusatz der Nichtzuckerbestandteile der Glucoside empfiehlt sich nicht wegen ihrer möglichen Giftwrkg. auf die Enzyme.

Die Frage, ob durch Zusatz des ein Zersetzungsprod. des Glucosids bildenden Zuckers die Zers. unvollständig bleibt, sucht Vf. durch Unterss. des Xanthorhammins, das Rhamnose lieferte, und des Salicins und Amygdalins, dessen Zucker d-Glucose ist, zu beantworten.

Die Zersetzung des Xanthorhammins wird in allen Fällen vollständig, weil das eine Zersetzungsprod., das Rhamnetin, in W. unl. ist, und für das Gleichgewicht nicht in Betracht kommt. Die Geschwindigkeit der Rk. aber wird allein durch Zusatz der Rhaminose verlangsamt, während der Zusatz von neun anderen Zuckerarten, wie Vf. durch Wägen des jeweils gebildeten Rhamnetins festgestellt hat, eine Verlangsamung der Rk. nicht bewirkt. Die Verss. mit Salicin und Amygdalin zeigten, daß zwar am Anfang der enzymatischen Hydrolyse der Zusatz der d-Glucose eine Verlangsamung der Rk. bedingt, daß aber schließlich die Hydrolyse in der mit Zucker versetzten Lsg. weiter geht als in der zuckerfreien Lsg. In der zuckerfreien Lsg. geht nämlich das Enzym rascher zu Grunde, als in der Lsg. mit Zucker, sei dies nun d-Glucose oder eine andere Art. Will man die Verschiedenheit in der Wrkg. der verschiedenen Zucker beobachten, so muß man die Rk. in der Anfangszeit messend verfolgen, wo allein die d-Glucose die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Salicins und Amygdalins verlangsamt.

Nach diesen Erfahrungen wird die Methode zur Best. der Zuckerart im Glucosid dahin geändert, daß man schon nach kürzerer Zeit feststellt, wie weit die Hydrolyse gekommen ist. — *Esculin*, in der Rinde des indischen Kastanienbaumes enthalten, $C_{15}H_{16}O_8$, zerfällt bei der Hydrolyse in *Esculetin*, $C_9H_8O_4$, u. Hexose, $C_6H_{12}O_6$. Vf. hat mit seiner Methode die Resultate von SCHUNCK u. MARCHLEWSKI (LIEBIGS Ann. 278. 349; C. 94. I. 1036), wonach die Hexose *d-Glucose* ist, bestätigt, indem er 4 Fläschchen mit 0,188 g Esculin, 22 ccm W. und 10 ccm 3% ig. Emulsinlsg., eines außerdem noch mit 5,4 g Lävulose, eines mit 5,4 g Saccharose, eines mit 5,4 g Glucose, das letzte ohne weiteren Zusatz auf 41° erwärmte u. die nach 2 Stdn. gebildete Menge Esculetin in der Form seiner Pb-Verb., $C_9H_4O_4Pb$, durch Wägen bestimmte. Bei Ggw. von Lävulose waren 68,1% des Glucosids zers., bei Ggw. von Saccharose 68,6%, ohne Zucker 69,5%, bei Ggw. von d-Glucose 54,0%. — *Arbutin*, in den Blättern von *Arbutus uva ursi*, $C_{12}H_{16}O_7$, zersetzt sich mit Emulsin, wie Vf. bestätigen konnte, in *Hydrochinon* u. *d-Glucose*. Bei Ggw. von je 5,4 g Galaktose,

bezw. Rhamninose wurden in 5 Stdn. von 0,544 g Arbutin in 20 ccm W. mit 10 ccm 2%ig. Emulsinlsg. 23,3, bezw. 23,7% zers., bei Ggw. von 5,4 g d-Glucose 15,6%. — *Coniferin*, $C_{13}H_{22}O_8 + 2H_2O$, zerfällt in *Coniferylalkohol* und *d-Glucose*. Bei diesen Vers. wurde der Fortschritt der Rk. an der Menge Coniferylalkohol bestimmt, den man nach Zerstörung des Enzyms durch Hitze mittels Ä. extrahierte.

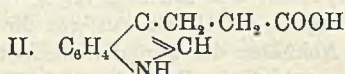
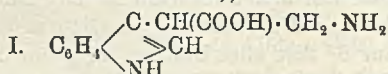
Indikan, in *Indigofera leptostachya*, *Polygonium tinctoria* u. anderen, $C_{14}H_{17}O_6N$, gewinnt man, indem man die Blätter von Polyg. tinct. in kochendem W. extrahiert, die Lsg. mit Barytwasser von Verunreinigungen befreit, das überschüssige $Ba(OH)_2$ mit CO_2 fällt u. das Filtrat zu Sirup eindampft. Jetzt fügt man die 4-fache Menge A. zu, kocht und filtriert, verjagt den A. und löst den Rückstand in W., fällt die wss. Lsg. k. mit H_2SO_4 , entfernt die überschüssige S. wieder mit $Ba(OH)_2$ u. erhält beim Abkühlen der zurückbleibenden Lsg. auf 0° fast alles Indikan, 17 g aus 60 kg Blättern, in Kristallen, die nach Umkristallisieren aus W., dann aus absol. A. bei 180° unter Zers. schm. $[\alpha]_D = -66,17^\circ$ in wss. Lsg. bestimmt = $-66,17^\circ$, in absol. alkoh. Lsg. = $-75,82^\circ$. Es zers. sich mit Indigoemulsin in *Indoxyl*, C_8H_7NO , u. eine Hexose, die auch Vf. mit Sicherheit als *d-Glucose* erkannte. Der Grad der Zers. wurde hier durch Best. des Indoxyls erkannt, das mit Isatin Indirubin bildet. Die Darst. des *Zuckers aus Indikan* gelingt am besten, wenn man das Glucosid bei 100° mit sehr verd. H_2SO_4 behandelt und das gebildete Indoxyl durch Ä. entfernt. Aus 5,8 g Indikan hat Vf. so 3 g Zucker erhalten, dessen F. bei 86° , nach dem Umkristallisieren aus A. bei 146° lag. $[\alpha]_D = +94,5^\circ$ unmittelbar nach dem Lösen in W. u. = $+51,9^\circ$ nach Zusatz einer Spur Alkali. *Osazon* hat Vf. 320 mg erhalten, wenn er 1 g Glucose in 100 ccm W. mit 2 g Phenylhydrazon u. 2 g Eg. auf dem Wasserbad erhitzte, während Lävulose unter denselben Bedingungen 700 mg Galaktose, 230 mg Laktose, 110 mg Osazon lieferte. Wenn nun 0,3254 g Zucker aus Indikan in 30 ccm W. mit je 1 ccm Phenylhydrazin und Eg. 226 mg Osazon lieferte, reine Glucose mit 230 mg nahezu dieselbe Menge und auch Zucker aus Sinigrin 227 mg, so geht auch aus diesen vergleichenden Bestst. hervor, daß Glucose ein Bestandteil des Indikans, aber auch des *Sinigrins* ist. Wenn die Osazonbildung zum Vergleich dienen soll, kommt es nicht nur darauf an, gleich lang zu erwärmen, sondern auch gleich lang zur Kristallisation abzukühlen.

Sinigrin oder *Kaliummyronat* zerfällt bei der Hydrolyse nach der Gleichung: $C_{10}H_{18}NS_2KO_9 + H_2O = C_6H_7NCS + KHSO_4 + C_6H_{12}O_6$. Auch hier wird der gebildete Zucker nach der Methode des Vfs. als *d-Glucose* erkannt. Der Verlauf der Rk. wird aus der Menge gebildeten *Senföls* bestimmt, das mit Wasserdampf destilliert und mit $KMnO_4$ zur Best. des Schwefels als $BaSO_4$ oxydiert wird. Der isolierte Zucker schm. aus W. bei $85-90^\circ$, hat $[\alpha]_D = +63,5^\circ$, nach nochmaligem Erhitzen = $+47,2^\circ$. Aus CH_3OH , F. 146° , $[\alpha]_D = +90,55^\circ$, nach Erhitzen $+52,95^\circ$. Er fermentiert leicht und reduziert FEHLINGSche Lösung.

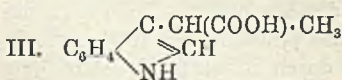
Außerdem hat Vf. einige noch nicht ganz rein dargestellte Glucoside nach seiner Methode untersucht: *Gluc nasturtiin* aus *Nasturtium officinale*, das bei Ggw. von Myrosin *Phenyläthylsenföl* gibt, enthält als Zucker *d-Glucose*. — *Glucotropolin*, aus *Tropeolum majus* liefert bei der Zers. *Benzylsenföl* u. *d-Glucose*, *Glucocochlearin*, in den Blättern von *Cochlearia*, *Isobutylsenföl* und *d-Glucose*, *Gluconapin*, in dem Samen von *Brassica napus*, *Crotonylsenföl* und *d-Glucose*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 444—83. 15/9. Lab. d. Ch. de l'École Polytechnique de Delft.) LEIMBACH.

Max Schneider, *Über Saponine*. Vf. behandelt das V. und die B. der Saponine in den Pflanzen, die physikalischen und chemischen Eigenschaften, die Darstellungsverf. u. die physiologische Wrkg. dieser Substanzen. (Z. Österr. Apoth.-V. 43. 893—98. 16/9. 917—21. 23/9. Vortr. auf der Vers. d. Allg. Österr. Apotheker-Vereins am 7/2.) DÜSTERBEHN.

Alexander Ellinger, *Über die Konstitution der Indolgruppe im Eiweiß*. II. Mitteilung. *Synthese der Indol-Pr-3-propionsäure (Nenckis Skatolessigsäure)*. Vor einiger Zeit hat Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1801; C. 1904. I. 1610) die Identität der von E. und H. SALKOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 189. 2217) entdeckten Skatolcarbonsäure und der Indol-Pr-3-essigsäure nachgewiesen u. demnach unter Abänderung der Formel von HOPKINS und COLE (Journ. of Physiology 27. 418; 29. 451; C. 1903. II. 1011) für das Tryptophan als wahrscheinlichste die Konstitutionsformel I. angeführt. Die Berechtigung seiner Annahme prüfte der Vf. durch Feststellung der Konstitution der NENCKISCHEN Skatolessigsäure (Monatshefte f. Chemie 10. 506), für welche die Formel II. und III. in Betracht kamen.



Gegen die Formel III. sprach die Beobachtung HOPKINS, sowie die des Vfs., daß die durch Mikroorganismen aus optisch-aktivem Tryptophan gewonnene NENCKISCHE S. inaktiv war. Durch Synthese beider SS. wurde für die NENCKISCHE S. die Zus.



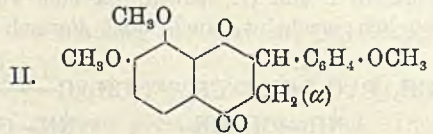
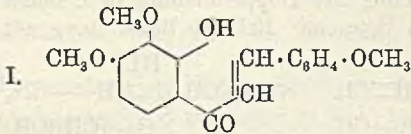
II. nachgewiesen. Nach dem auf E. FISCHERS (LIEBIGS Ann. 236. 116) Methode basierenden Verf., welches zur Indolessigsäure führte, wurde die S. III. aus dem Phenylhydrazon der von

PERKIN und SPRANKLING (J. Chem. Soc. London 75. 11; C. 99. I. 557) dargestellten Aldehydoisobuttersäure, die S. II. aus dem Phenylhydrazon der γ -Aldehydbuttersäure dargestellt. — Die Indolpropionsäure (II.) zeigte den F., die Kristallform u. das gleiche Verhalten gegen salpetrige S. wie die NENCKISCHE S., während die Eigenschaften der S. III. wesentlich andere waren. Mit der Feststellung der Konstitution der NENCKISCHEN S. bleiben von den für das Tryptophan möglichen Formeln nur noch die beiden ersten (I. c.) übrig, und muß sein Übergang in Kynurensäure in anderer Weise als bisher erklärt werden.

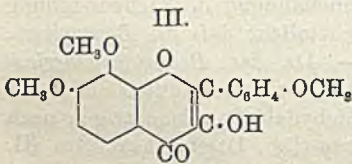
Experimentelles. Synthese der Indol-Pr-3-propionsäure. 10,5 g des nach WOHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1796; 33. 2760; C. 98. II. 419; 1900. II. 947) bereiteten β -Chlorpropionacetal wurden mit 10,5 g Malonester und einer Lsg. von 2,13 g Na in 25 ccm absol. A. unter Druck 4 Stdn. auf 130–140° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde durch fraktionierte Dest. der *Propionacetalylmalonester*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, als eine Fl. vom $K_{p_{20}}$. 170° abgetrennt. — Beim Erhitzen des Esters mit der 6-fachen Menge W. auf 180–190° im Rohr und Einengen des Röhreninhalts wurde die sirupöse, mit Wasserdämpfen wenig flüchtige γ -Aldehydbuttersäure, $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, erhalten. — Durch Verrühren von 4,2 g der sirupösen S. mit 6,5 g Phenylhydrazin 4-stdg. Kochen mit 100 ccm 10% ig. alkoh. H_2SO_4 und Füllen mit W. wurde ein braunes Öl gewonnen. Die durch Kochen des Öles mit alkoh. Kali u. Ansäuern mit H_2SO_4 erhaltene *Indol-Pr-3-propionsäure* (II.) wurde durch HgSO_4 als gelbes Salz gefällt. Aus dem Hg-Salz durch H_2S u. Ausäthern des Filtrats vom Hg_2S isoliert, kristallisierte die S. aus wenig h. W. in glänzenden, bei 134° schm. Tafeln. Sie gab in essigsaurer Lsg. mit KNO_2 -Lsg. die bei 135° schm. Nadeln der Nitroverb.

Synthese der Indol-Pr-3-methylelessigsäure. Die nach PERKIN und SPRANKLING dargestellte *Aldehydoisobuttersäure*, $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$, wurde genau wie die oben beschriebene isomere S. behandelt. Aus dem die *Indol-Pr-3-methylelessigsäure* (III.) enthaltenden Ätherrückstand kristallisierte die S. in derben, aus Prismen zusammengesetzten Drusen vom F. 107°. Sie zersetzte sich beim Umkristallisieren aus W. teilweise unter Entw. eines skatolähnlichen Geruchs und gab mit KNO_2 in essigsaurer Lsg. keine Nitroverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2884–88. 30/9. [3/8.] Königsberg. Univ.-Lab. f. med. Chem.) SCHMIDT.

St. v. Kostanecki u. B. Schreiber, *Über ein Isomeres des Kämpferols*. Die Vff. sind zum 3,4,4'-Trioxyflavonol gelangt, indem sie den seinerzeit für die Kämpferolsynthese benutzten Phloracetophenondimethyläther durch das analoge Gallacetophenonderivat ersetzten. — *Anisaldehyd*, $(\text{CH}_3\text{O})^4\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$, und *Gallacetophenondimethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O})_2^3,4(\text{HO})^2\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, kondensieren sich in h. alkoh. NaOH zum gelben Na-Salz des 2'-Oxy-4,3',4'-trimethoxychalkons (I). Letzteres scheidet sich aus A. in gelben Tafeln vom F. 131—132° ab, die sich mit konz. H_2SO_4 dunkelrot färben, bezw. eine orangegelbe Lsg. ergeben. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Gelbliche Nadeln aus verd. A.; F. 89—90°. — Die Isomerisation der Verb. I. zum 3,4,4'-Trimethoxyflavanon (II.) gelang auch durch 24stünd. Kochen mit alkoh. HCl (Verf. von



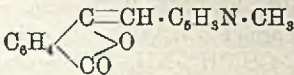
KOSTANECKI u. RUDSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 931; C. 1905. I. 1027) nur unvollkommen. Nadeln aus CS_2 ; F. 115°, liefert mit alkoh. NaOH eine orange Lsg.; färbt sich mit konz. H_2SO_4 orangefot, bezw. geht mit orangegelber Farbe in Lsg. — α -Isonitroso-3,4,4'-trimethoxyflavanon, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$, entsteht beim Zufügen von Amylnitrit und rauchender HCl zu einer alkoh. Lsg. von II.; gelbliche, zu Drusen vereinigte Blättchen aus Bzl.; F. 152° unter Zers.; Lsg. in verd. NaOH gelb; färbt Kobaltbeize bräunlichgelb. — Beim Kochen der Eg.-Lsg. mit 10%ig. H_2SO_4 entsteht 3,4,4'-Trimethoxyflavonol (III.); blaßgelbe Nadeln aus A.; F. 198°; das intensiv gelbe Na-Salz ist swl.; färbt Tonerdebeize hellgelb; auch die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist hellgelb. — 3,4,4'-Trimethoxyflavonolacetat, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2(\text{OCH}_3)_3(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)$. Nadeln aus verd. A.; F. 157°. — Durch längeres Kochen mit konz.



HJ wird der Trimethyläther III. entalkyliert; das über die Acetylverb. gereinigte 3,4,4'-Trioxylavonol fällt aus A. in hellgelben Nadelchen der Zus. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ aus. Bei 130° wird es wasserfrei, bei 319° schm. es unter Zers.; Lsg. in verd. NaOH orange, in konz. H_2SO_4 gelb mit schwacher grünlicher Fluoreszenz; färbt Tonerdebeize kräftig orangegelb. — 3,4,4'-Triacetoxylavonolacetat, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_7(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)_4$. Nadeln aus verd. A.; F. 175°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2748—51. 30/9. [31/7.] Bern. Univ.-Lab.)

STELZNER.

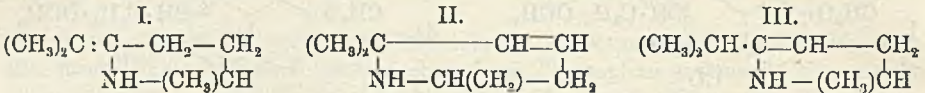
A. Scholze, *Über α' -Methyl- α -pyrophtalon*. Zur Darst. von α' -Methyl- α -pyrophtalon (s. nebenstehende Formel) erhitzt man 1 Mol. α,α' -Lutidin u. 2 Mol. Phtalsäureanhydrid mit etwas ZnCl_2 8 Stdn. auf 170°, kocht dann mehrmals mit W. aus u. verreibt mit Aceton. Rote Kristalle (aus A.); bei langsamem Verdunsten des A. blaurote Nadeln, F. 210—211°.



L. in Aceton, Chlf., Eg., A., Bzl., schwerer in Ä. L. in konz. HCl. Die Salze sind in A., Chlf., Eg. meist ll., in Ä., Bzl. wl.; sie dissoziieren beim Erwärmen u. zeigen daher den F. der freien Base. — Chlorhydrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$. — Bromhydrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HBr}$. Scharlachrot. — Pt-Salz, $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Hellrot, ll. in A., Ä.; wird von W. zers. — Hg-Salz, $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{HgCl}_2$. Dunkelrot. — Na-Salz, $\text{Na}\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$. Himbeerrot; ll. in A., Eg., Chlf.

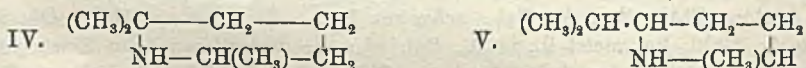
Verss., α,α' -Lutidin mit 2 Mol. Phtalsäureanhydrid zu vereinigen, hatten ein negatives Ergebnis. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2306—9. 30/9. [9/8.] Breslau. Technolog. Inst.) PRAGER.

O. Wallach, *Über cyclische Basen aus Methylheptenon*. Die Beobachtung von LIPP u. WIDNMANN (S. 967), daß Tetrahydropyridinbasen, deren C : C-Doppelbindung sich neben dem N-Atom befindet, beim Benzoylieren etc. leicht eine Aufspaltung des Sechsrings erleiden, veranlaßt Vf., die Konstitution einer Base $C_8H_{16}N$ nochmals zu diskutieren, die er vor einiger Zeit (LIEBIGS Ann. 309. 28; 319. 104; C. 99. II. 947; 1901. II. 1349) durch Reduzieren von 2-Methylhepten-2-on-6-oxim, $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$, zu 2-Methylhepten-2-yl-6-amin, $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, Anlagern von 1 Mol.-Gew. Brom und Eindampfen des Prod. gewonnen hat. Für die aus dem Dibromid $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ unter Ringschluß entstehende Base $C_8H_{16}N$ kommen die Formeln I. und II., sowie, da eine Verschiebung der Doppelbindung in I. leicht möglich erscheint, auch noch Formel III. in Betracht. Bei der Behandlung mit



salpetriger S. geht die Base in ein Keton $C_8H_{14}O$, wohl 2-Methylhepten-5-on-3, $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, über, und ebenso tritt beim Alkylieren unter Ringsprengung eine Elimination des N-Atoms ein; beim Benzoylieren nimmt die Base $C_8H_{16}N$ gleichzeitig 1 Mol. H_2O auf, während sie Benzaldehyd direkt addiert. Obwohl seine früheren Bedenken gegen die Annahme einer Aufspaltung des hydrierten Pyridinrings durch N_2O_3 durch die Beobachtungen von v. BRAUN und STEINDORFF (vgl. das folgende Ref.) beim Conicein jetzt verringert worden sind, hält Vf. Formel II. auch heute noch für wenig wahrscheinlich, da bei intramolekularer Alkylierung meist Pyrrolidin- u. nicht Pyridinringe entstehen. — Die Formeln I. und III. enthalten beide eine C : C-Doppelbindung in Nachbarstellung zum Stickstoff, und es ist deshalb nunmehr wahrscheinlich, daß die Benzoylverb. $C_{15}H_{21}O_2N$ einem acyclischen Amin zugehört. — Da das Benzaldehydderivat $C_{15}H_{21}ON$ leicht wieder in seine Komponenten zerfällt, ist es vermutlich ein Benzhydrol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NC_8H_{14}$, denn analoge Formaldehydabkömmlinge zeigen nach HENRY (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 158) und SACHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 3230; C. 99. I. 346) ein ähnliches Verhalten.

Gemeinschaftlich mit P. Rhoussopoulos angestellte Verss. ergaben, daß Methylheptenylamin leicht 2 Mol. HBr oder HCl aufnimmt; als die so gewonnenen Verb. destilliert wurden, lieferten sie einen KW-stoff C_8H_{14} (Kp. ca. 130°) und eine mit Coniin isomere Base $C_8H_{16} > NH$ (Kp. 150—151°; D. 0,823; $n_D^{20} = 1,4398$; das luftbeständige Chlorhydrat schm. bei 218—220°, das Pt-Salz bei 221—223°). — Nitrosoverb., $C_8H_{16} > N \cdot NO$. Kp.₁₀. 114°. — Sulfonamid, $C_8H_{16} > N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. F. 76 bis 78°. — Die erschöpfende Methylierung der Base $C_8H_{17}N$ führte zu einem quaritären Jodid $C_8H_{16}N(CH_3)_4J$, das, aus A. durch Ä. gefällt, bei 242—243° schm. — Je nachdem das Methylheptenylamindichlorhydrat die Formel $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2 \cdot HCl$ oder $(CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2 \cdot HCl$ besitzt, kommt für die Base $C_8H_{16} > NH$ Formel IV. oder V. in Betracht; letztere hält Vf.



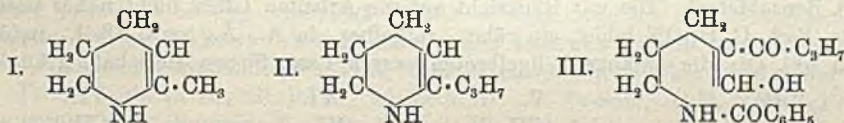
für wahrscheinlicher, da auch bei der Ringschließung die B. eines Pyrrolidinderivats eher zu erwarten ist. Vielleicht aber gehen bei höherer Temperatur die beiden Dichlorhydrate ineinander über, u. in diesem Fall wäre dann die Annahme zulässig, daß nur aus V. die cyclische Base, aus IV. aber der KW-stoff C_8H_{14} resultiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2803—6. 30/9. [7/8.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

J. v. Braun und A. Steindorff, *Zur Kenntnis des γ -Coniceins* (I. Mitteilung). Nach Beobachtungen von LIPP (LIEBIGS Ann. 289. 173) läßt sich das Tetrahydropikolin (I.) weder glatt benzoylieren, noch nitrosieren: bei ersterer Rk. liefert es Methyl- δ -benzoylaminobutylketon, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_3$, bei letzterer (neben kleineren Mengen der n. Nitrosoverb.) δ -Acetobutylalkohol, $HO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_3$. Später hat dann WALLACH bei der cyklischen Base $C_8H_{11}N$ aus Methylheptenylamin (vgl. das voranstehende Ref.) eine ähnlich leichte Aufspaltung des Ringes festgestellt, und LIPP u. WIDNMANN (S. 967) gelangten bei Fortführung der älteren Verss. LIPPs zu der Ansicht, daß die leichte Öffnung des Tetrahydropyridinrings durch die Nachbarstellung einer Äthylenbindung zum N-Atom bedingt sei. Hiermit stimmen die Erfahrungen der Vff. am γ -Conicein (II.) überein, u. nach den Beobachtungen, die über die Trennung einer C-N-Bindung bei Amiden, $>N \cdot C \begin{smallmatrix} R \\ \leftarrow \\ O \end{smallmatrix}$,

Thioamiden, $>N \cdot C \begin{smallmatrix} S \\ \leftarrow \\ R \end{smallmatrix}$, Amidinen, $>N \cdot C \begin{smallmatrix} N \cdot R \\ \leftarrow \\ R \end{smallmatrix}$, und Cyanamiden, $>N \cdot C : N$, sowie am Neurin, $(HO)(CH_3)_3N \cdot CH : CH_2$, von anderen gemacht worden sind. Die hier zutage tretenden abnormen Spannungsverhältnisse scheinen jedoch zu verschwinden, sobald die mehrfache Bindung vom N-Atom durch eine CH_2 -Gruppe getrennt wird, oder sobald noch eine zu C:C konjugierte Doppelbindung im Molekül vorhanden ist; Körper vom Typus $>N \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} O \\ \leftarrow \\ R \end{smallmatrix}$ oder $>N \cdot CH_2 \cdot C : N$, ferner Indol- u. Pyrrolderivate, sowie das von den Vff. dargestellte β -Butyryl-*N*-benzoyltetrahydropyridin, das den Komplex $>N \cdot CH : CH \cdot C \begin{smallmatrix} O \\ \leftarrow \\ R \end{smallmatrix}$ enthält, verhalten sich bei der Acylierung, Alkylierung und Nitrosierung (ganz oder wenigstens überwiegend) normal.

Wird γ -Conicein (II.) nach SCHOTTEN-BAUMANN benzoyliert, so entsteht eine Verb. $C_{15}H_{21}O_2N$, die als *n*-Propyl- γ -benzoylaminobutylketon, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_3H_7$, aufzufassen ist; es erwies sich als gleichgültig, ob man hierbei von

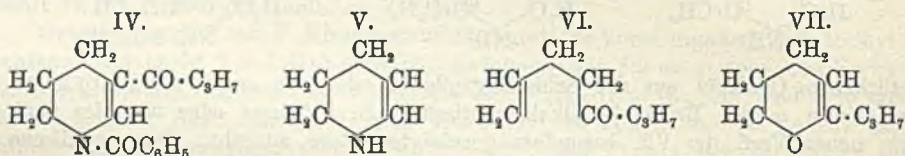


natürlichem Conicein aus der Schierlingspflanze oder von einem nach HOFMANN aus Coniin mittels Brom + Alkali synthetisierten Präparat oder von der nach dem neuen Verf. der Vff. besonders gereinigten Base ausgeht. Das acyclische Aminoketon scheidet sich aus Ä. + Lg. in großen, prismatischen Kristallen, aus viel W. in Nadeln ab u. ist ll. in Alkoholen, Bzl., Chlf., wl. in h. W., unl. in Lg. — Oxim, Semicarbazon u. Phenylhydrazon blieben ölig; das p-Nitrophenylhydrazon erstarrte zu einer gelben, blättrigen Kristallm., die aber beim Umkristallisieren verschmierte. — Das *Phenylsemicarbazon*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$, war zwar amorph, liefs sich aber aus verd. A. rein erhalten; F. 150°; ll. in Aceton, h. A.; wl. in Ä., W. — Mit Naphtoylchlorid wurde nur ein flüssiges Prod. erhalten, mit Anissäurechlorid entstand dagegen das besser charakterisierte *n*-Propyl- δ -anisoylaminobutylketon, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_3$. Kristallpulver aus Ä.; F. 80°; ll. in Alkoholen; wl. in Ä. — Das *Semicarbazon*, $C_{17}H_{25}O_3N_4$, dieses Ketons schm., aus A. durch Ä. oder W. gefällt, bei 144°. — *Oxim*, $C_{18}H_{25}O_3N_2$. Blättchen aus Methylalkohol; F. 123°; swl. in Ä. — Aus den Acylaminoketonen konnte das γ -Conicein durch mehrstdg. Erhitzen mit etwa der vierfachen Menge konz. HCl auf 120° regeneriert werden. — Das hierbei erhaltene Chlorhydrat gab zwar wie das längst bekannte Alkaloid bei 69–70° schm., in A. sl. Kristalle des

Au-Salzes, $C_8H_{15}N \cdot HAuCl_4$, und auch das sich bei ca. 160° schwärzende, bezw. bei raschem Erhitzen unter Aufschäumen sich bei 195° verflüssigende Pt-Salz, $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ihm fehlte aber die bisher als charakteristisch für γ -Coniceinchlorhydrat geltende Eigenschaft, sich bei längerem Erwärmen grün u. dann rot zu färben. — Es hat sich nun herausgestellt, daß letztere Eigenschaft nur den Chlorhydraten aus solchen γ -Coniceinpräparaten zukommt, die durch Fraktionieren unter gewöhnlichem Druck gereinigt wurden. Destilliert man die Base im Vakuum oder treibt sie nur mit Wasserdampf über, wobei man sie als optisch-inaktives, sich an der Luft langsam bräunendes Öl vom $K_{P_{14}}$. 64— 65° , bezw. $K_{P_{753}}$. 173— 174° (F. i. D.) erhält, so liefert sie ein salzsaures Salz, das sich in der Wärme nur schwach und selbst gar nicht färbt. Vielleicht ist das Auftreten der Farbrk. bei unter n. Druck fraktioniertem γ -Conicein darauf zurückzuführen, daß sich die Base hierbei — allerdings nur zu sehr geringem Teil — unter Verschiebung der Doppelbindung isomerisiert oder vielleicht auch polymerisiert.

Das Propyl- δ -benzoylaminobutylketon ist gleichzeitig monoalkyliertes Säureamid u. Keton; demgemäß reagiert es leicht mit Alkylmagnesiumsalzen, läßt sich mit Aldehyden kondensieren, tauscht bei der Einw. von PCl_5 und PBr_5 das Keton-sauerstoffatom gegen Halogen aus und liefert mit Säureestern bei Ggw. von Na oder Na-Alkoholat Substitutionsprodd. — Die so erhältlichen Essigester- und Oxalsäureesterderivate blieben ölig u. waren nicht zu reinigen; mit Amylformiat wurde eine gelbe Lsg. gewonnen, welche das Na-Salz der Oxymethylenverb. IH. enthielt und beim Ansäuern β -Butyryl-N-benzoyltetrahydropyridin (IV.) ergab. Das gelbe, fast geruchlose, zähflüssige Öl vom $K_{P_{15}}$. 230— 235° ist unl. in Alkali u. färbt sich nicht mit $FeCl_3$. — Semicarbazon, $C_{17}H_{23}O_3N_4$. Kristalle aus viel A.; F. 190° . — Bei mehrstg. Kochen spaltet sich die Base in Tetrahydropyridin (V.), Buttersäure, $C_3H_7 \cdot COOH$, und Benzoesäure, $C_6H_5 \cdot COOH$; sie zeigt also eine auffällige leichte Abspaltung der Kohlenstoffseitenkette vom partiell hydrierten Pyridinkern.

Ähnlich wie die WALLACHSche Base $C_8H_{15}N$ addiert auch das γ -Conicein 1 Mol. Benzaldehyd. Die mit Rücksicht auf die Arbeiten LIPPS nicht näher untersuchte Verb. $C_{15}H_{21}ON$ bildet ein zähes, rotgelbes, in A., Ä., verd. SS. l., in Alkalien unl. Öl; die anfangs hellgelbroten sauren Lsgg. färben sich bald grün. —



Pt-Salz, $(C_{15}H_{21}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellgelber, auch in h. W. wl. Nd.; schwärzt sich bei 105° und ist bei 155° ganz zers. — Das Au-Salz fällt als gelber Nd. aus, der sich fast momentan in ein dunkelblaues Harz verwandelt. — Fügt man zu einer Lsg. von Coniceinchlorhydrat 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$, so entwickelt sich langsam Stickstoff, und es entsteht, unter gleichzeitiger B. harziger Stoffe, eine mit Wasserdampf flüchtige, angenehm riechende Verb. $C_8H_{14}O$, die bei etwa 150° siedet; vielleicht liegt in ihr das Keton VI. oder, da sie kein Semicarbazon liefert, das Oxyd VII. vor. — Möglicherweise ist diese Verb. $C_8H_{14}O$ identisch mit dem gleich zusammengesetzten Prod., welches HOFMANN bei der erschöpfenden Methylierung des γ -Coniceins gewonnen hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3094—3107. 30/9. [15/8.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

J. v. BRAUN, Über die Trennung der Coniumalkaloide. Die quantitative Trennung der im Schierling vorhandenen Alkaloide (*d*- und *l*-Coniin, *d*- und *l*-Methyconiin, γ -Conicein, Conhydrin und Pseudoconhydrin) läßt sich am besten wie folgt

ausführen: Nachdem man das Hauptalkaloid *Coniin* so gut als möglich herausfraktioniert und das hochsd. *Conhydrin* (und *Pseudoconhydrin*) in den Rückständen angesammelt hat, benzoiliert man in alkal. Lsg. und schüttelt das tertiäre *Methylconiin* mit verd. S. aus. Durch die Benzoilierung ist der Rest des Coniins in Benzoylconiin übergegangen, das γ -*Conicein* aber zu Propyl- δ -benzoylaminobutyketon, $C_3H_7 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot COC_6H_5$ (vgl. das voranstehende Ref.), aufgespalten worden. Da letzteres nicht destillierbar, in Ä. wl. und in Lg. unl., ersteres aber unzers. destillierbar und in den genannten Solvenzien sl. ist, läßt sich die Trennung ohne größere Schwierigkeiten herbeiführen. — Für die quantitativen Verss. des Vfs. dienten 104 g eines bei der Coniinfabrikation von MERCK aufgesammelten Nebenprod. Bei der Dest. ging nur ein kleiner Teil des intensiv nach Coniin riechenden, stark links drehenden Gemisches von 165–170° über, die Hauptmenge folgte bei 170–180° und ein kleiner Rest bis 225°. Das oberhalb 190° Siedende erstarrte und lieferte ca. 1 g *Conhydrin*. Die tiefer sd. Fraktionen wurden gemeinschaftlich mit Benzoylchlorid (180 g) und NaOH geschüttelt, die unangegriffen gebliebene tertiäre Base (ca. 7 g; vgl. weiter unten) mittels verd. S. entfernt u. dann die stark eingeengte äth. Lsg. der Benzoylderivate mit Lg. versetzt. Hierbei fiel die Hauptmenge des *Propyl- δ -benzoylaminobutyketons* als schnell erstarrendes Öl aus. Das Filtrat wurde verdunstet u. der Rückstand fraktioniert; hierdurch ließen sich 124 g *Benzoylconiin* (K_{P10}, 203–204°), entsprechend 68 g *Coniin*, isolieren. Letzteres drehte schwach links und dürfte ein Gemisch von viel *l*-*Coniin* [von AHRENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1333; C. 1902. I. 1064) bereits im Schierling nachgewiesen] mit wenig *d*-Base gewesen sein. — Von der acyklischen Benzoylverb. wurden 52 g, entsprechend 26 g γ -*Conicein*, gewonnen. — Die erwähnte tertiäre Base (K_{P751}, 175,5–177°) zeigte in alkoh. Lsg. ein $[\alpha]_D^{24} = +35,66^\circ$ und konnte dementsprechend ein Gemisch von viel *d*-Methylconiin mit wenig *l*-Base sein; im Gegensatz hierzu machten die Salze jedoch einen völlig einheitlichen Eindruck, so daß es Vf. nicht für ausgeschlossen hält, ein Isomeres des bekannten *N*-Methylconiins isoliert zu haben. Vielleicht könnte es sich dann um eine Stereoisomerie handeln, wie sie LADENBURG beim Coniin und Isoconiin, sowie beim Stilbazolin und Isostilbazolin annimmt. — Pikrat, $C_9H_{19}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelber Kristallbrei aus Ä.; F. 114°; sl. in A., zll. in Ä., wl. in k. W. — Pt-Salz, $(C_9H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangerotes Kristallpulver; F. 195°; ll. in h. W., unl. in A. — Die gelben Nadeln des in h. W. zl. Au-Salzes sintern bei 82° und sind bei 90° völlig geschm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3108–12. 30/9. [15/8.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

J. v. Braun u. A. Steindorff, *Synthese des Hexamethylenimins, des Ringhomoologen des Piperidins*. Analog wie GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 3231) vom Trimethylenbromid, $Br \cdot [CH_2]_3 \cdot Br$, über die Zwischenstufen $Br \cdot [CH_2]_3 \cdot OC_6H_5$, $CN \cdot [CH_2]_3 \cdot OC_6H_5$, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot OC_6H_5$ und $NH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot Br$ zum Pyrrolidin $[CH_2]_4 > NH$ gelangt ist, haben die Vff. vom 1,5-Dibrompentan, $Br \cdot [CH_2]_5 \cdot Br$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3210; 38. 2336; C. 1904. II. 1238; 1905. II. 493) aus das Hexamethylenimin, $[CH_2]_6 > NH$, dargestellt. — Das schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 169. 956; C. 1905. I. 506. 1008) von ihnen beschriebene ϵ -Phenoxycapronsäurenitril, die zweite Etappe dieser Synthese, liefs sich glatt zum ζ -Phenoxyhexylamin, $C_6H_5O \cdot [CH_2]_6 \cdot NH_2$, reduzieren, u. auch der Ersatz der Phenoxygruppe durch Cl oder Br bot keine Schwierigkeiten; als nun aber die so gewonnenen ζ -Halogenhexylamine zum Ringschlufs gebracht werden sollten, zeigte es sich, daß die Abspaltung von HHIg nur zum geringen Teil intramolekular unter B. von Hexamethylenimin verläuft. Die Hauptmenge des Prod. bestand vielmehr aus einer polymeren, wahrscheinlich $[CH_2]_{12}[NH]_2$ zusammengesetzten Base, die als Analogon des Pipera-

zins aufzufassen und demgemäß $\text{NH} < \begin{matrix} [\text{CH}_2]_6 \\ [\text{CH}_2]_6 \end{matrix} > \text{NH}$ zu formulieren ist. — Bekanntlich entstehen nach den bisherigen Erfahrungen von den cyclischen Iminbasen nur diejenigen leicht, die einen Fünf- oder Sechsering enthalten, während sowohl analoge Basen mit kleinerem, wie auch solche mit größerem Ring schwerer zu erhalten sind. Da nun aber KRAFFT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2252) nachgewiesen hat, daß 1,10-Dekamethylendiamin, $[\text{CH}_2]_{10}[\text{NH}]_2$, durch intramolekulare NH_2 -Abspaltung leicht in das ganz beständige elfgliedrige Dekamethylenimin, $[\text{CH}_2]_{10} > \text{NH}$ übergeht und sich auch das vierzehngliedrige Bishexamethylenimin der Vff. in größerer Menge bildet als das siebengliedrige Hexamethylenimin, so erscheint es, als ob man mit Vergrößerung der Gliederzahl der Polymethylenimine zu einem Punkt gelangt, von welchem aus die Stabilität derartiger Ringsysteme wieder zunimmt: man hätte es dann mit einer periodischen Abhängigkeit der Festigkeit der Iminringe von der Gliederzahl zu tun. — Das von WALLACH (LIEBIGS Ann. 324. 292; C. 1902.

II. 1506) durch Reduktion von *Hexanonisoxim*, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix}$, erhaltene „*Hexamethylenimin*“ ist von der gleichbenannten Base der Vff. verschieden und dürfte, wie WALLACH demnächst ausführlicher darlegen wird, vermutlich im wesentlichen aus dem isomeren *Hexahydroanilin*, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{NH}_2$, bestanden haben.

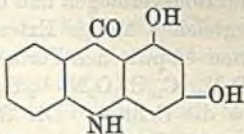
Zur Darst. des ζ -Phenoxyhexylamins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH}_2$, kann man rohes, noch etwas 1,5-Dibrom- und 1,5-Diphenoxypentan enthaltendes 1-Brom-5-phenoxy-pentan verwenden; man kocht dasselbe mit überschüssigem KCN in wss. A. u. gewinnt so ca. 55% der Theorie von ϵ -Phenoxy-capronsäurenitril, das man mit $\text{Na} + \text{A}$. reduziert. Aus dem Prod. läßt sich das Phenoxyhexylamin als in verd. HCl wl. Chlorhydrat isolieren. Ausbeute ca. 100 g Salz aus 100 g Nitril. — Die freie Base (Kp_{15} . 167—169°) erstarrt in Eis zu einer bei Zimmertemperatur wieder schmelzenden Kristallmasse, die aus der Luft rasch CO_2 aufnimmt. — Chlorhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ON} \cdot \text{HCl}$. Derbe, prismatische Kristalle aus sehr verd. HCl ; F. 140°. — Pt-Salz, $(\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ON} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$. Gelbrote Kriställchen aus W.; schwärzt sich bei 191°, schm. bei 199°; fast unlöslich in k. W. — Pikrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ON} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Gelbe Kristalle aus A.-Ä.; F. 135°; sll. in A. — *Benzoylverb.*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$. Kristalle aus wss. A.; F. 80°; wl. in Ä., leichter in A. — *Das Benzolsulfonylderivat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, schm. nach dem Umlösen aus wss. A. bei 57—58°. — Charakteristisch für das ζ -Phenoxyhexylamin ist die Leichtigkeit, mit welcher es in alkal. Fl. CO_2 unter B. von Salzen der ζ -Phenoxyhexylcarbaminsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOH}$, aufnimmt. — Na-Salz, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{NNa}$. In W. wl. Blättchen; schm. bei 80° unter CO_2 -Entw. u. Hinterlassung einer wachsartigen, zerfließlichen M., die von W. langsam, aber glatt in ζ -Phenoxyhexylamin und NaOH gespalten wird. Demnach dürfte die Schmelze aus dem substituierten Na-Amid $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{Na}$ bestanden haben. — Vielleicht lassen sich die beobachteten Tatsachen zu einer Darstellungsmethode für die bisher schwer zugänglichen Salze dieser Art ausbauen; auch ist es nicht unmöglich, daß in den wl. Prodd., die sich häufig beim Stehenlassen primärer Basen in alkal. Fl. an der Luft ausscheiden, in Wirklichkeit Carbamate vorliegen, während man sie bisher für Aminalsalze gehalten hat.

Wird das ζ -Phenoxyhexylamin mit Halogenwasserstoffsäuren nach dem üblichen Verf. auf 150° erhitzt, so spaltet sich zwar Phenol ab, aber das Prod. wird gleichzeitig stark zers.; die Ablösung des Phenoxyrestes mit stark konz. HCl oder HBr gelingt weit besser, wenn man mit der 4-fachen Menge S. 8 Stdn. nur auf 90, bezw. 80° erwärmt. — Das Chlorhydrat des ζ -Chlorhexylamins, $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH}_2$, wurde so, entsprechend den Angaben von J. v. BRAUN und C. MÜLLER (S. 493) als äußerst hygroskopische, bei 115—120° schm. Kristallmasse gewonnen. — Pt-Salz, $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NCl} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$. Gelbe, in h. W. ll. Nadeln, F. 215°. — Au-Salz, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NCl} \cdot \text{HAuCl}_4$.

Blättchen; F. 87°; ll. in h. W. — Pikrat, $C_6H_{14}NCl \cdot C_6H_5O_7N_3$. F. 115°. — Die Benzoylverb. ist ein Öl. — Das ζ -Bromhexylamin, $Br \cdot [CH_2]_6 \cdot NH_2$, liefs sich am besten als Pikrat, $C_6H_{14}NBr \cdot C_6H_5O_7N_3$, isolieren; Kristalle aus viel W.; F. 127°. — Aus ihren Salzen werden die halogenierten Amine durch Alkali als schwach basisch riechende Öle abgeschieden. Beim Erwärmen für sich, besser in Ggw. von W., waudeln sich die freien Basen in gelbe bis rötliche, zähe Öle um; destilliert man nunmehr nach Zusatz von Alkali mit Wasserdampf, so geht Hexamethylenimin über, während das schon erwähnte Polymerisationsprod. desselben zurückbleibt. — Die Darst. beider Körper läfst sich dadurch wesentlich vereinfachen, dafs man das Einwirkungsprod. des HBr auf ζ -Phenoxyhexylamin mit Ä. vom Phenol befreit, dann durch Eindunsten den gröfseren Teil der S. verjagt, mit Alkali übersättigt u. nach kurzem Erwärmen mit Wasserdampf behandelt. So erhält man aus 20 g Phenoxyverb. 2 g des monomeren u. 7 g des polymeren Imins. Ersteres ist eine leicht bewegliche, piperidinartig riechende Fl., deren Kp. etwa zwischen 120 u. 130° liegt; D. < 1; mischbar mit W. — Pt-Salz, $(C_6H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Rotgelbe Nadeln aus W.; F. 148–149° unter Aufschäumen, auch bei längerem Erhitzen auf 100–105° tritt Zers. ein; ll. in h. W. u. A. — Aurat u. Pikrat fallen als rote, zu einer ebenso gefärbten M. erstarrende Öle aus; die ebenfalls fl. Benzolsulfoverb. ist in Alkali unl. — Die erschöpfende Methylierung führte zum *N*-Dimethylhexamethylenimoniumjodid, $C_6H_{12} > N(CH_3)_2J$, das, aus A. ungel., bei 214–215° schmolz. — Pt-Salz des Chlorids, $(C_6H_{13}NCl)_2PtCl_4$. Rote Kriställchen aus W.; schwärzt sich bei 245° und schm. innerhalb der nächsten 10 Grade. — Das Poly (Bis-?) hexamethylenimin wird aus Chlf. durch Ä. in weissen Flocken gefällt, die bald wachstartig u. klebrig werden; unl. in W., Ä., l. in A., Chlf., SS.; auch im Vakuum nicht unzers. destillierbar; bildet mit SS. gummiartige Salze, von welchen das in W. swl. Pt-Salz, $[(C_6H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4]_x$, unter Schwärzung bei 228° schmilzt. — Benzoyl-, Benzolsulfonyl- und Nitrosoderivat wurden in ölig, bezw. halbfester Form erhalten; Au-Salz u. Pikrat sind Öle. — Die sekundäre Natur der Base liefs sich auch hier durch die erschöpfende Methylierung feststellen. Das hierbei gewonnene polymere *N*-Dimethylhexamethylenimoniumjodid ist ein schweres, in W. l. Öl. — Das in W. swl. Pt-Salz des Chlorids, $[(C_6H_{12}N(CH_3)_2 \cdot Cl)_2PtCl_4]_x$, schm. unter Aufschäumen bei 225°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3083–94. 30/9. [15/8.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

W. Baczinski u. St. von Niementowski, *Dioxyakridon und seine Derivate*. Neben Oxychinakridon (v. NIEMENTOWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 76; C. 96. I. 488) entsteht durch halbstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen Phloroglucin und Anthranilsäure 1,3-Dioxy-9-akridon und ein Monoanilinoderivat desselben. —



1,3-Dioxy-9-akridon (Formel nebenstehend) bildet kanariengelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln (aus Aceton-A.), F. 370°; ll. in Aceton, schwer l. in A., Methylalkohol, Essigäther, Essigsäure etc.; wl. in sd. W.; hat sauren Charakter und ist ll. in NH_3 und Alkalilaugen, unl. in verd. Mineralsäuren. Durch Zinkstaubdestillation entsteht

Akridin. Beim Acetylieren und Benzoylieren ist nur ein H-Atom, wahrscheinlich der Iminowasserstoff, durch Säureradikale ersetzbar. — Na-Salz, $NaC_{13}H_9O_3N + 5H_2O$, seidenglänzende, feine, gelbe Nadeln, ll. in W.; färbt Seide dauernd gelb; die wss. Lsg. gibt mit CO_2 Dioxyakridon. Das Ag-Salz entsteht neben metallischem Ag aus dem NH_4 -Salz und $AgNO_3$. — *Acetdioxyakridon*, $C_{16}H_{11}O_4N$, derbe, gelbliche Kriställchen (aus Essigsäure), erweicht bei 195°, F. 200°; löst sich in den meisten indifferenten Lösungsmitteln etwas schwerer als Dioxyakridon; ist l. in Alkalien, schwerer l. in NH_3 , unl. in verd. SS. und wird durch Verseifungsmittel nur wenig angegriffen. — *Benzoyldioxyakridon*, $C_{20}H_{13}O_4N$, dünne, grünlichgelbe,

glänzende Blättchen, F. 295—297°; ll. in Aceton, etwas schwerer l. in A.; unl. in W., Alkalien und verd. Mineralsäuren. — Aus dem Na-Salz des Dioxyakridons erhält man mit Jodmethyl bei 150° zwei isomere Methylderivate: α -Methyldioxyakridon, $C_{14}H_{11}O_3N$, traubenartig gruppierte, kugelige, dunkelschokoladenfarbige Aggregate (aus Aceton); zieht sich bei 190° zusammen, F. 203°; ist zll. in h. A. und Aceton, spureweise l. in Bzl., swl. in W. und verd. Mineralsäuren, leichter in NH_3 u. Alkalilaugen. — β -Methyldioxyakridon bildet dünne, gelbe, glänzende Blättchen (aus Aceton), backt bei 235° zusammen, schm. bei 252° unter Bräunung. Die Löslichkeit in W., Alkalien und SS. ist analog der der α -Verb.; in organischen Lösungsmitteln ist es bedeutend leichter l.; ll. in k. Aceton, A. und Methylalkohol, mäfsig l. in sd. Bzl. — Dimethyliertes Dioxyakridon, $C_{15}H_{13}O_3N$, entsteht aus dem Na-Salz des Dioxyakridons mit 8 Mol. Dimethylsulfat; fahlgrüne Warzen (aus A.), werden bei 225° mattgrün, schm. bei 286—287° unter Zers.; l. in A., Aceton u. Eg., schwerer l. in Bzl., Chlf. und Bzn.; l. in Alkalilaugen und NH_3 , unl. in W. und verd. SS. — α -Nitrodioxyakridon, $C_{13}H_9O_3N_2$, entsteht aus Dioxyakridon durch Kochen mit 6%ig. HNO_3 oder mit k. rauchender HNO_3 ; gelbe Kristalle, F. 257° unter Zers.; ll. in sd. A., Aceton u. Eg., unl. in Bzl. und Ä., wl. in sd. W.; l. in NH_3 , Alkalilaugen und Mineralsäuren. Das Ag-Salz, $AgC_{13}H_9O_3N_2$, entsteht aus einer ammoniakal. Lsg. mit $AgNO_3$. — β -Nitrodioxyakridon, $C_{13}H_9O_3N_2$, bildet sich aus Dioxyakridon mit rauchender HNO_3 (1,55) bei 0—3°; dunkelbraune Kriställchen (aus Aceton), wird bei 180° grün, F. 268° unter Zers.; wl. in A., Aceton etc., unl. in W., swl. in verd. SS., l. in Alkalilaugen und NH_3 .

Das aus Phloroglucin u. Anthranilsäure entstehende Anilid des Dioxyakridons, $C_{13}H_9O_2N:NC_6H_5$, bildet messingfarbene, metallisch glänzende, mikroskopische Blättchen (aus A.-Aceton), F. 269—270°; ll. in A., Methylalkohol und Eg., sl. in Aceton; unl. in W., Alkalien und HCl; mit konz. HCl, durch die es beim Kochen unter gewöhnlichem Druck nicht angegriffen wird, entsteht im Druckrohr bei 200° Dioxyakridon und Anilin. — Isomer damit ist ein durch 5stünd. Erhitzen von Dioxyakridon mit Anilin auf 200° im Druckrohr erhaltenes Anilid vom F. 138—140°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3009—17. 30/9. [5/6.*] Lemberg. Lab. f. allg. Chemie d. techn. Hochschule.)

BLOCH.

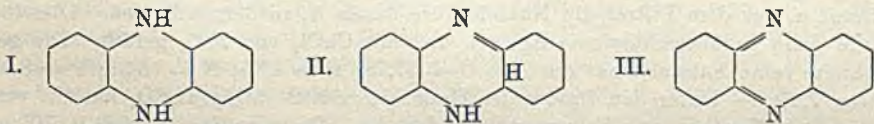
T. B. Aldrich, *Adrenalin, das aktive Prinzip der Nebenniere*. An Hand der bisherigen Veröffentlichungen und unter Benutzung neuen Versuchsmaterials fafst Vf. den gegenwärtigen Stand der Kenntnisse über das wirksame Prinzip der Nebenniere in folgender Weise zusammen:

Adrenalin ist das wirksame Prinzip der Nebenniere. Dies ergibt sich daraus, daß eine bestimmte Menge Extrakt annähernd dasselbe Reduktionsvermögen und die gleiche Steigerung des Blutdrucks zeigt, wie das aus der gleichen Menge Extrakt isolierte Adrenalin. — Von den für Adrenalin vorgeschlagenen empirischen Formeln $C_{10}H_{16}O_3N$ (TAKAMINE), $C_{17}H_{15}O_4N$, $C_{16}H_{11}O_3N$, $C_{10}H_{15}O_3N$, $C_{10}H_{13}O_3N \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (ABEL) und $C_9H_{13}O_3N$ (ALDRICH) ist die letztere zweifellos die richtige. Die Bestätigung derselben bieten aufer den von v. FÜRTH, PAULY, JOWETT, ABDERHALDEN, BERGELL und BERTRAND veröffentlichten Analysenzahlen neue Analysen und Titrationsverss. des Vfs., die der Formel $C_9H_{13}O_3N$ genau entsprechende Werte ergeben haben. — Adrenalin enthält zweifellos einen Brenzkatechinkomplex, ein asymmetrisches C-Atom, drei OH-Gruppen, von denen eine sich in der Seitenkette befindet, und eine CH_3N -Gruppe. — Durch vollkommene Methylierung und darauf folgende Oxydation von Adrenalin wird Veratrinssäure und Trimethylamin erhalten. — Die Struktur des Adrenalinmoleküls wird wahrscheinlich durch eine der beiden, von PAULY vorgeschlagenen Formeln $C_9H_9(OH)_3 \cdot (CHOH \cdot CH_2 \cdot NHCH_3)^4$ und $C_9H_9(OH)_3 \cdot [CH(NHCH_3) \cdot CH_2OH]^4$ repräsentiert. Zwischen beiden Formeln kann

noch nicht mit Sicherheit unterschieden werden, doch erscheint die erstere als die wahrscheinlichere. Unter der Annahme, daß die erstere Formel die richtige ist, sind vom Brenzkatechin ausgehend, und zwar durch Behandlung von Chloracetobrenzkatechin mit NH_3 , Alkylamin und anderen basischen Körpern Verb. dargestellt worden, die qualitativ in ihren physiologischen Eigenschaften dem Adrenalin ähnlich zu sein scheinen. — DAKIN (S. 57) hat durch Reduktion von Methylaminoacetobrenzkatechin eine Verb. erhalten, deren Salze alle Rkk. des natürlichen Adrenalins zeigen, die aber im freien Zustande gewisse Verschiedenheiten vom freien Adrenalin aufweist. Die physiologische Wrkg. ist ungefähr die gleiche wie beim Adrenalin. — Bei noch nicht abgeschlossenen Verss. hat Vf. Verb. erhalten, die wahrscheinlich den Formeln $\text{C}_8\text{H}_9(\text{OH})_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ u. $\text{C}_8\text{H}_9(\text{OH})_2[\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3]$ entsprechen. Intravenös injiziert, wirken sie wie Adrenalin. Vf. hofft, zu der der Formel $\text{C}_8\text{H}_9(\text{OH})_2[\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_2\text{OH}]$ entsprechenden Verb. zu gelangen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1074—91. Sept. Detroit, Mich., PARKE, DAVIS and Co., Dep. of Experimental Medicine.)

ALEXANDER.

O. Hinsberg, *Über Dihydroazine*. Aus der Abhandlung von HINSBERG und GARFUNKEL (LIEBIGS Ann. 292. 259; C. 96. II. 919) geht hervor, daß *Phenazin* bei der Hydrierung ein symmetrisches Dihydroprod. (I.) liefert. Neuerdings haben nun TICHVINSKY u. WOLOCHOWITSCH (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 8; C. 1905. I. 1263) bei der Acetylierung des Dihydrophenazins ein Monoacetylprod. erhalten, und sie schliessen daraus mit Recht auf die asymmetrische Struktur des *Dihydrophenazins* (II.). Wie der Vf. nun festgestellt hat, sind beide Befunde richtig. Kocht man nämlich das *asymm. Monoacetyldihydrophenazin* 3 Stdn. mit Essigsäureanhydrid, so geht es glatt in das s. *Diacetyldihydrophenazin* von HINSBERG u. GARFUNKEL über. Die Dihydroazine existieren demnach in zwei isomeren Formen, von denen die asymmetrische die primär entstehende, die symmetrische die sekundäre ist.



Daraus, daß das *asymm. Dihydrophenazin* das erste Hydrierungsprod. des *Phenazins* ist, muß man schliessen, daß dem *Phenazin* die asymmetrische chinoide Formel (III.) zukommt. Aus Gründen der Analogie sind dann auch dem *Akridin* und dem *Anthracen* mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit chinoide Konstitutionen zuzuschreiben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2800—3. 30/9. [7/8.] Freiburg i. Br.)

PRAGER.

L. Spiegel, *Bildung höherer Eiweißkörper aus Peptonen*. Vf. liefs auf Pepton Witte und ein Pepton unbekannter Herkunft (5%ige Lsgg. mit Essigsäure schwach angesäuert) Formaldehyd (0,1 Teil auf Pepton berechnet) einwirken. Sofort entstand Trübung und bald flockige Fällung. Die Filtrate dieser Ndd. zeigten nun die bekannten Farbenrkk. der Eiweißkörper und auch die allgemeinen Fällungsrkk. Schliesslich fällte Vf. die Lsg. mit Ammoniumsulfat nach PICKS Vorschriften. Vf. schließt aus den erhaltenen Ergebnissen, daß unter dem Einfluß des Formaldehyds die Albumosen teils in W. unl., albuminähnliche Substanzen, teils in globulinartige Eiweißkörper übergeführt werden. Auch reine Peptone werden durch Formaldehyd kondensiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2696—2702. 30/9. Berlin. Pharmak. Inst. Chem. Abt.)

ABDERHALDEN.

C. Harries, *Über Versuche zur Spaltung des Kaseins mittels Ozon*. Bereits v. GORUP-BESANZ (LIEBIGS Ann. 110. 96) hat erfolglos ozonisierte Luft auf eine

Lsg. von Eiweißstoffen, speziell von Kasein einwirken lassen. Auch bei den günstiger verlaufenden Abbauprocessen. E. FISCHERs (Ztschr. f. physiol. Ch. 33. 151; 39. 155; 42. 540; C. 1901. II. 691; 1903. II. 581; 1904. II. 1417; vgl. SKRAUP, Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 244; C. 1904. II. 957; ABDERHALDEN, C. 1905. I. 89), Kochen des Kaseins mit konz. HCl, entzog sich ein beträchtlicher Spaltungsanteil der Untere. — Der Vf. hat nun Ozon auf eine Lsg. von Kasein „KAHLBAUM-HAMMERSTEN“ in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bis zum Ausbleiben einer Fällung mit HCl einwirken lassen. Die so erhaltene Lsg. enthielt HNO₃ u. HNO₂, aber kein H₂O₂, reduzierte schwach FEHLINGSche Lsg., zeigte beim Stehen Karamelgeruch und gab mit salzsaurem Phenylhydrazin und Na-Acetat ein gelbes, flockiges, in W. unl. Osazon, das den gesamten P des Kaseins enthielt, saure Eigenschaften besaß, FEHLINGSche Lsg. reduzierte und sich bei ca. 200° zers. — Das aus der ozonisierten Lsg. durch Pb-Acetat gewonnene Pb-Salz gab nach der Behandlung mit H₂S einen P-haltigen, in W. unl. Körper, der sich bei ca. 135° zers.; seine Lsg. reagierte sauer und gab das oben beschriebene Osazon. Er scheint demnach eine zuckerartige Verb. zu enthalten. — Das durch Entbleien und Eindampfen aus den Mutterlaugen des Pb-Salzes dargestellte, gelatinöse, in W. unl. Prod. gab die Biuretprobe, wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt und scheint die Muttersubstanz der bei der Spaltung mit HCl sich bildenden Aminosäuren zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2990 bis 2992. 30/9. [12/8.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

P. A. Levene, *Darstellung und Analyse einiger Nucleinsäuren. 8. Mitteilung. Über die Milznucleinsäure.* Das folgende Verf. zur Darst. von Nucleinsäuren beruht auf ihrer Löslichkeit in starker Essigsäure u. Fällbarkeit durch HCl oder CuCl₂. Die zerkleinerten Drüsen wurden 2 Stdn. in NaCl-Lsg. von 5% gekocht, dann mit 7% der frischen Drüsenm. an Na-Acetat versetzt und nach dem Abkühlen NaOH hinzugefügt. Nach 12 Stdn. wurden Eiweißkörper mit Essigsäure und Pikrinsäure entfernt u. aus dem Filtrat die Nucleinsäure durch A. niedergeschlagen. Dieselbe wurde dann in überschüssigem Eg. gel. und mit CuCl₂ von 20% gefällt. Die getrocknete reine Substanz hat die Zus. C = 37,78; H = 4,86; N = 16,51; P = 8,91 (Basen 7,35). — Unter den Prodd. der Hydrolyse mit 2–5%ig. H₂SO₄ hat Vf. vergeblich auf Xanthin und Hypoxanthin gefahndet. Dagegen fanden sich in 100 g: 8,27 Adeninpicrat, 1,62 Guanin, 5,71 Thymin u. 21,43 g Cytosinpicrat, sowie wenig Uracil. — Bei Behandlung der Milznucleinsäure mit H₂SO₄ von 5% werden die Purinkörper u. ein Teil der Pyrimidinbasen abgespalten, und es hinterbleibt eine unl. Verb. — Bei der Behandlung mit H₂SO₄ von 5% gehen sämtliche Kohlehydrate in Lsg.; bei Anwendung von 2%iger bleibt ein Teil in der unl. Verb. — Bei der B. von Melaninen aus der Milznucleinsäure bei der Hydrolyse findet zunächst eine Steigerung des N-Gehaltes, dann ein Absinken statt. Dient das Kupfersalz zur Hydrolyse, so enthält das Melanin Cu in einer Bindung, aus der es weder durch HCl noch NH₃ entfernt werden kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 370–80. 29/8. [19/6.] New-York. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) NEUBERG.

Physiologische Chemie.

I. Traube, *Osmose, Diffusion, Oberflächenspannung und Löslichkeit.* (Journal de Chimie Physique 3. 583–605. — C. 1905. I. 32 u. 33.) ABDERHALDEN.

G. Warcollier, *Die Ursache für die anormalen Mengen von Stärke in angeschlagenen Äpfeln.* Die braunen Zonen, die sich bei verletzten Äpfeln um die verletzte Stelle bilden, werden durch Oxydation des Gerbstoffs der zerstörten Zellen

bei Berührung mit der Luft, u. zw. unter der Einw. einer Oxydase hervorgebracht. Die Annahme, daß die Widerstandsfähigkeit der Stärke an den angeschlagenen Stellen gegen die Amylase mehr oder weniger auf das Tannin zurückzuführen sei, hat der Vers. bestätigt. Letzteres verhindert die Amylase, die Stärke in vergärbaren Zucker umzuwandeln. Vf. zeigt dies an Galläpfeltannin und der Amylase des Malzes, ferner auch an Tannin von Äpfelmost und Malzamyase. Die Amylase scheint durch die Gerbstoffe koaguliert u. gefällt zu werden. Bei den angeschlagenen Äpfeln finden sich Amylase u. Tannin in den verletzten Zellen; die Diastase wird dadurch koaguliert und unfähig, Stärke zu verzuckern. Für die Bereitung des Äpfelweines verdient diese Tatsache Beachtung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 405—8. [21/8.])

PROSKAUER.

Em. Bourquelot und Em. Danjou, *Über die Gegenwart eines Cyanwasserstoff liefernden Glucosids im Holunder und über einige Bestandteile dieser Pflanze.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, S. 499.) Nachzutragen ist folgendes. Sämtliche Organe der Pflanze (Blätter, zweite Rinde, Blüten, Früchte und Fruchtkämme) enthalten außerdem wechselnde Mengen von *Rohrzucker*. — Der bei der Spaltung des Glucosids entstehende Aldehyd erwies sich bei der weiteren Unters. als *Benzaldehyd*. — Aus dem Umstand, daß die unter dem Einfluß von Emulsin entstehende Glucose- und HCN-Menge in keinem direkten Verhältnis zueinander steht, schloß Vf., daß im Holunder neben dem HCN liefernden Glucosid noch ein weiteres Glucosid oder noch ein anderer, ebenfalls durch Emulsin spaltbarer Stoff enthalten ist. (Fort. s. folg. Ref.) (J. Pharm. Chim. [6] 22. 154—62. 16/8.)

DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und Em. Danjou, *Über die Gegenwart eines Cyanwasserstoff liefernden Glucosids im Holunder.* In Fortsetzung ihrer Arbeit, S. 499 und vorst. Ref., haben Vf. in den Holunderblättern: 1. durch 24-stdg. Maceration von 1 kg frischer Blätter ohne Stiel, die in der zweiten Hälfte des Juni gesammelt worden waren, durch 4 l W. mit 0,80 g Emulsin, 0,126 g HCN, unter Berücksichtigung des Glucosidgehalts der Blattstiele 0,142 g HCN nachgewiesen, 2. durch Extraktion von wenige Tage später gesammelten Blättern mittels sd. A. und nachheriger Behandlung des Extrakts, den man in thymolhaltigem W. auflöste, mit Invertin und Emulsin 0,156 g HCN. In frischen Blüten, grünen Früchten und zweiter Schale sind noch viel geringere HCN-Mengen.

Invertin wurde in Blättern, Blüten und grünen Früchten des Holunders nachgewiesen und scheint hauptsächlich in den Blüten, am wenigsten in den ganz jungen Früchten enthalten zu sein. Zum Nachweis des Invertins verfuhr man so, daß man nach Extraktion der mit ihrem Gewicht Sand verriebenen Pflanzenteile mittels A., 5 g des getrockneten Fermentpulvers mit 50 ccm thymolhaltigem W. 10 Min. auf 100° erwärmte und nach dem Erkalten 25 ccm 16%ig. Rohrzuckerlsg. zusetzte, oder Fermentpulver, W. und Zuckerlsg. ohne weiteres vereinigte und die Veränderung der Polarisation nach 18 Std., während der die Temperatur auf 24° gehalten worden war, beobachtete.

Emulsin findet sich in geringen Mengen in den jungen, grünen Früchten, in noch geringeren Mengen in den Blüten des Holunders, und wurde da durch die Wrkg. des Fermentpulvers auf Amygdalin nachgewiesen. Wichtig für die Aufindung des Emulsins war die genügend lange Dauer der Maceration. Durch einen besonderen Vers. wurde festgestellt, daß die Ggw. der geringen Mengen Emulsin keine Zers. des Glucosids beim Trocknen der Blätter hervorrufen kann.

KNO_3 wurde in ziemlich großen Mengen in den Blättern aufgefunden. Die Verwendung der zweiten Rinde des Holunders als Diuretikum beruht vielleicht auf der Ggw. von KNO_3 .

Von anderen Holunderarten wurden untersucht: Der *zipfelige Holunder* aus den Ardennen mit 0,0607 g HCN auf 100 g getrockneten Blättern, am glucosidreichsten, der *pyramidenartige Holunder* mit 0,1674% in den Blättern, *Sambucus racemosa L.*, dessen Blätter keine HCN lieferten. Die folgende Tabelle, bezogen auf 100 g lufttrockene Blätter, dient dem Vergleich der vier genannten Arten Holunder:

	Reduzierender Zucker			Wrkg. des Emulsins. Umkehr der Ablenkung nach rechts
	am Anfang	Saccharose	HCN	
schwarzer Hollunder	0,758	0,955	0,0914	116'
zipfeliger „	1,500	2,250	0,0607	85'
pyramid. „	1,016	0,843	0,1674	220'
Samb. racemosa	1,827	2,539	0,0	20'

Aus der Ablenkung bei *Samb. racemosa* schließt Vf. auf die Existenz eines zweiten durch Emulsin zersetzbaren Prinzips.

Die Resultate der Unters. von *Sambucus Ebulus* sind in nachstehender Tabelle enthalten und weisen darauf hin, daß auch hier an Stelle des HCN-Glucosids ein anderes Glucosid oder wenigstens ein durch Emulsin spaltbares Prinzip getreten ist:

	Reduzierender Zucker			Wrkg. des Emulsins. Umkehr der Ablenkung
	am Anfang	Rohrzucker	HCN	
Wurzelrinde.	0,300	0,460	0	0'
Wurzelkern	0,270	0,370	0	0'
Frische Blätter.	1,816	1,441	0	32'
Getrocknete Blätter	2,630	2,415	0	24'
Frische Blüten.	1,500	0,766	0	12'
Grüne Früchte.	0,857	0,580	0	28'

(J. Pharm. Chim. [6] 22. 210—19. 1/9.)

LEIMBACH.

Em. Bourquelot und Em. Danjou, *Darstellung des Blausäureglucosids des Holunders in kristallisiertem Zustand.* 1000 g bei 32° an der Luft getrocknete Holunderblätter werden gepulvert und während 1/2 Stunde mit 12 l sd., 90% igem A. behandelt. Nachdem man abgekühlt und die alkoh. Lsg. abgepresst hat, behandelt man den Pressrückstand von neuem mit h. A. Die vereinigten alkoh. Lsgg. destilliert man nach Zusatz von 300 ccm W. u. einigen Grammen Ca-Carbonat, kühlt ab, filtriert und destilliert im Vakuum weiter bis zu sirupöser Konsistenz. Dann setzt man 350 ccm 95% ig. A. hinzu und läßt 2 Tage stehen, während welcher Zeit KNO₃ sich abscheidet, das abfiltriert wird, während die Lsg. wieder, mit der 4fachen Menge 95% ig. A. versetzt, weitere 4 Tage stehen bleibt. Nach abermaliger Filtration destilliert man bis zu einem Flüssigkeitsextrakt, den man mehrfach mit wasserhaltigem Essigäther aufkocht. Den Rückstand der äther. Lsgg. nimmt man mit W. auf, schüttelt die wss. Lsg. zur Klärung mit 3—4 g CaCO₃, filtriert, dampft ab, immer im Vakuum, nimmt wieder mit wasserhaltigem Essigäther auf und gewinnt aus der Lsg. nach nochmaligem Umkristallisieren aus wasserfreiem Essigäther ca. 1,1 g HCN-Glucosid in langen, weissen Nadeln, die sich bei 149° zusammenziehen und bei 151—152° schm. Geruchlos, mit einem schwach bitteren Geschmack, sind sie ll. in W. (in 3,5 Teilen bei 20°), k. A., l. in Essigäther. $\alpha = -3^{\circ} 10'$, wenn $v = 15$ ccm, $l = 2$, $p = 0,312$, $t = 20^{\circ}$; $\alpha = -2^{\circ} 10'$, wenn $v = 15$ ccm, $l = 2$, $p = 0,2155$. Daraus $[\alpha]_D = -76,1^{\circ}$, bzw. $-75,4^{\circ}$. Beim Erhitzen auf 100° tritt kein Gewichtsverlust ein. FEHLINGsche Lsg. wird

nicht reduziert. Bei der Hydrolyse durch Emulsin wurden 8,05 % HCN erhalten. Vf. können das Glucosid mit keinem bekannten identifizieren und schlagen vor, es *Sambunigrin* zu nennen. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 219—21. 1/9.) LEIMBACH.

L. Guignard, *Über die Existenz einer Cyanwasserstoff liefernden Verbindung in Johannisbeersträuchern.* (Vgl. S. 774.) Wie der schwarze Holunder, so enthält auch der gemeine Johannisbeerstrauch (*Ribes rubrum* L.), wenn auch in geringerer Menge, ein HCN lieferndes Glucosid. Mitte Juni, also zu einer Zeit, wo die Früchte noch grün sind, lieferten 100 g Blätter 0,0035 g, einige Wochen später, als die Früchte bereits reif waren, 0,0026 g und Anfang August 0,0015 g HCN. Die HCN-Menge nimmt also mit dem Reifen der Früchte ab. 100 g junger Zweige (Rinde samt Holz) genügten kaum, um eine HCN-Rk. hervorzubringen. Wurzel u. Samen lieferten überhaupt keine HCN. Die jungen Triebe, Blätter und Zweige von *Ribes aureum* Pursh. enthalten ebenfalls ein HCN abspaltendes Glucosid, dagegen liefs sich ein solches bei *Ribes nigrum* L., *R. Uva-crispa* D. C., *R. sanguineum* Pursh., *R. multiflorum* Kit., *R. subvestitum* Hook. und Arn., *R. prostratum* L'Hér. und *R. Gordonianum* Lem. nicht nachweisen. Blätter, Stengel, Wurzel und Früchte von *R. rubrum*, *aureum*, *nigrum* und *Uva-crispa* enthielten wechselnde Mengen von *Emulsin*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 448—52. [4/9.*]) DÜSTERBEHN.

O. Hesse, *Zur Kenntnis der Cotorinden.* Seit einigen Jahren kommt aus dem Distrikt Reyes-Riveralta in Bolivien eine sogenannte echte Cotorinde in den Handel, die aber kein Cotoin enthält, sondern *Benzoesäuremethylester* und *Cotellin*, $C_{20}H_{30}O_8$. Letzteres bildet erbe, farblose Blätter (aus verd. h. A.) oder glasglänzende, wahrscheinlich tetragonale Doppelpyramiden (aus h. A.); F. 169°; zers. sich einige Grad über dem F.; ist wl. in k., ll. in sd. Ä.; wl. in k., zll. in h. A., Aceton und Eg.; sll. in Chlf. und Bzl., swl. in k., zll. in sd. Lg.; sll. in Essigsäureanhydrid unter Übergang in eine amorphe Form. In verd. Alkalien oder SS. löst es sich nicht; mit konz. H_2SO_4 färbt es sich gelb und löst sich mit gelber, dann schwarzbrauner Farbe. Mit w. konz. HNO_3 entsteht ein gelbes, in A. ll., in W. unl. Harz, mit Eg. und wenig Chromsäure eine weiße, amorphe, in Ä. l. Substanz. Die alkoh. Lsg. gibt mit Eisenchlorid oder Chlorkalk keine Farbenrk.; auch mit einer Lsg. von Vanillin in konz. HCl liefert Cotellin keine Färbung. Beim Kochen mit 2%ig. KOH oder $Ba(OH)_2$ verändert es sich nicht; beim Schmelzen mit KOH entsteht wahrscheinlich ein *Anhydrid*. — Mit Br in Chlf. erhält man *Tetrabromcotellin*, $C_{20}H_{16}O_8Br_4$, weiße Nadeln (aus h. A.), F. 220° unter Zers.; ll. in Chlf., Aceton und h. A., wl. in k., ll. in h. Eg., swl. in Lg. und Ä.; färbt sich mit konz. H_2SO_4 gelb, beim Erwärmen schwarz; ist unl. in konz. KOH. (J. f. pr. Chem. [N. F.] 72. 243—48. 25/8. [Mai.]) BLOCH.

H. Micheels und P. De Heen, *Wirkung kolloidaler Zinnlösung auf keimende Samenkörner.* Wohlgebildete und untereinander gleiche Samenkörner, die 24 Stdn. in demselben destillierten W. gelegen hatten, wurden auf ein weitmaschiges Netz gelegt, das über eine Lsg. gebreitet war, die man sich durch eine Funkenstrecke zwischen Zinnelektroden in destilliertem W. mit einem Strom von 110 Volt hergestellt hatte. Vers. I. Erbse, Korn, Hafer, Buchweizen etc. gaben vom 22. März bis 2. Mai 1905 in reinem, aus unverzinntem Cu u. aus Glas destilliertem W. sehr kleine, in der kolloidalen Zinnlsg. 18 cm lange Wurzeln. Verss. II—IX wurden mit Weizen angestellt. Vom 21. März bis 3. April 1905 keimten in Kulturflüssigkeit 92 % Körner, in kolloidaler Sn-Lösung 96 %, das Gewicht der Keimungen betrug 0,138 g, bzw. 0,207 g, die Länge der Wurzeln war fast Null, bzw. 10 cm. Vom 24. März bis 3. April 1905 keimten in unfiltrierter kolloi-

daler Sn-Lösung 80 % Körner, in 2mal filtrierter 92 %, die Keimungen wogen 0,193, bezw. 0,189 g, die Länge der Wurzeln war 10,5, bezw. 11 cm, die der Blätter 8,5, bezw. 9 cm. Vom 2. bis 17. Mai 1905 keimten in filtrierter Sn-Lösung 100 % Körner, in filtrierter und aus Pt destillierter Lösung 90 %, das Gewicht der Keimungen war 0,1963, bezw. 0,2055 g, die Länge der Wurzeln 3, bezw. 3,5 cm. Auch Spuren von Sn üben demnach noch Wrkg. aus. Vom 6. bis 19. April keimten 92 % Körner mit 11 cm langen Wurzeln, ohne daß die verwendete Lsg. an Wirkungskraft eingebüßt hatte. Die Körner vorbereitend 24 Stdn. in Zinnlsg. zu legen u. dann in destilliertem W. keimen zu lassen, war bedeutungslos. Leitete man aus 8 Daniellelementen zwischen 2 Goldelektroden einen elektrischen Strom durch die Sn-Lösung, wodurch eine Flokulation entstand, so keimten darin 96 % Körner gegen 92 % ohne Strom, das Gewicht der Keimungen war 0,143 gegen 0,174 g, die Länge der Wurzeln 2 cm gegen 5 cm. Damit war gezeigt, daß die günstige Wrkg. der Sn-Lsg. von den suspendierten und nicht von den gel. Substanzen herrührte. Dasselbe wurde durch Verss. mit Sn-Lösungen bewiesen, denen man KNO_3 oder Al_2Cl_6 zugesetzt hatte. Ohne Zusatz von KNO_3 war die Zahl der Keimungen vom 26. April bis 12. Mai 1905 100 %, mit 0,01 KNO_3 90 %, ihr Gewicht 0,192, bezw. 0,162 g, ohne Zusatz von Al_2Cl_6 betrug die Zahl der Keimungen vom 3. bis 19. Mai 1905 100 %, mit 0,01 Al_2Cl_6 0 %, ihr Gewicht 0,152, bezw. 0 g. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 310—18. 15/9. Lüttich. Inst. de physique de l'Univ.)

LEIMBACH.

H. Micheels u. P. De Heen, *Bemerkung über die Reizwirkung, die elektrische Ströme auf die Keimung ausüben*. Vf. haben die Wrkg. des elektr. Stromes auf keimende Samen untersucht, wenn die Gefäße mit den Kulturen in Serie oder in Batterie aufgestellt waren, und fassen die Ergebnisse ihrer Unterss. etwa so zusammen: Unabhängig von aller Theorie kann man sagen, 1. daß sich unter Verwendung einer Nährflüssigkeit von der Zus.: 1 l destilliertes W., 1,0 g KNO_3 , 0,5 g Mg-Sulfat, 0,5 g Ca-Sulfat, 0,5 g Fe-Phosphat, 0,03 g Fe-Sulfat und 0,5 g NaCl aus Al-Elektroden ein der Pflanze günstiger Reiz entwickelt, 2. daß diese Wrkg., wenn sie durch den elektrischen Strom bestimmt ist, eine Funktion der Energie ist, die er entwickelt, und 3. daß diese Funktion dem Gesetz von WEBER folgt. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 318—26. 19/5. Lüttich. Inst. de physique de l'Univ.)

LEIMBACH.

Bengt Lidforss, *Über die Chemotaxis der Equisetum spermatozoiden*. Vorläufige Mitteilung. Für die Spermatozoiden von Equisetum (*E. arvense* und *palustre*) ist das spezifische Reizmittel in erster Linie *Äpfelsäure*. Es handelt sich hierbei jedenfalls um eine topochemotaktische Rk. Wie die neutralen äpfelsauren Alkalisalze verhalten sich auch die sauren K- und Ca-Salze, doch spielen hier Giftwrkkg. ein; die Spermatozoiden stellen bald nach dem Eindringen in die 0,05 %ige Lsg. des sauren K-Salzes ihre Bewegung ein und sterben ab. Freie Äpfelsäure wirkt bei niedrigeren Konzentrationen ($\frac{1}{1000}$ Mol.) sehr stark anlockend, bei höheren treten Repulsivbewegungen ein. Die Reizschwelle liegt etwa bei $\frac{1}{10000}$ Mol. für kräftige, lebhaft bewegliche Samenfäden. *Maleïnsaure* Salze wirken stark anlockend, *Fumarsäure* und fumarsaure Salze zeigen keine Einw. (vgl. SHIBATA, Ber. Dtsch. botan. Ges. 22. 478; C. 1905. I. 266 u. The Botan. Magaz. 19. Nr. 219). Die Equisetumsamenfäden werden von Ca-Salzen angelockt (0,1 %ige CaCl_2 -Lsg.). In 1 %ig. CaCl_2 -Lsg., die noch stärker anlockend wirkt, werden sie fast momentan bewegungslos. Ca-Sulfat und -Nitrat verhalten sich analog. K-Salze üben bei den in Rede stehenden Konzentrationen keine Einw. aus, bei höheren Konzentrationen treten Repulsionswrkkg. ein. Die abstofsende Wrkg. ist nicht osmotaktischer, sondern negativ chemotaktischer Art. Eine Aerotaxis, wie sie Vf. bei Marchantiasperma-

tozoiden fand, konnte nicht nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 23. 314—16. 24/8. [22/7.] Lund. Bot. Inst. d. Univ.) MACH.

Molliard, *Reinkultur von grünen Pflanzen in einer begrenzten Atmosphäre, bei Gegenwart von organischen Stoffen*. LAURENT, sowie MAZÉ und PERRIER hatten beobachtet, daß grüne Pflanzen eine gewisse Menge von org. Substst., die ihnen künstlich geliefert werden, zu absorbieren u. auszunutzen vermögen. Vf. hat darauf Radieschen in mineralischen, Glykose enthaltenden Lsgg. kultiviert u. dabei Veränderungen der äußeren Form der Pflanze, sowie deren Struktur an ihren verschiedenen Teilen wahrgenommen. Das Chlorophyll wurde reichlicher, der Blatt- rand war anders als bei der n. gezogenen Pflanze u. dgl. m. Es schien, als ob die Chlorophyllassimilation vergrößert wäre. Es wurde beobachtet, daß in einer 10- bis 15% ig. Glucoselsg. die Zers. der CO₂ durch die Pflanze 2—4 mal so groß war bei gleicher Oberfläche, wie diejenige durch die Blätter der nur in Mineralsgg. wachsenden Pflanzen. Vf. hat auch den Einfluß des Mannits studiert und, um diesen mit der Glykoselsg. vergleichen zu können, eine mit letzterer isotonische Lsg. verwendet. Die isotonische (5% ige) Mannitlsg. brachte obige Wrkg. in noch deutlicherem Grade zum Vorschein, dagegen verhielten sich andere Zuckerarten, wie Laktose, nicht so ausgesprochen wirksam, als die ihnen isotonischen Lsgg. von Glykose. Wurden nunmehr Radieschen in geschlossenen Röhren mit beschränkten Luftmengen (200 ccm) gezogen, und bot man ihnen als C-Quelle nur Glykose, so waren sie — bei Lichtzutritt — befähigt, die durch die Atmung abgegebene CO₂ wieder zu zers., und das sie umgebende Gas nahm immer wieder am Tage die n. Zus. der Luft an. Wenn neben Zucker noch Asparagin vorhanden war, so war die Absorption durch die Pflanze beträchtlicher als in einer Lsg., die nur Glucose enthielt. Im Dunkeln ist die Ausnutzung des Zuckers eine sehr schwache. Wie LERÈVRE (S. 558) für N-Substst. kann man daher auch für andere Nährstoffe behaupten, daß es möglich ist, chlorophyllhaltige Pflanzen bei Ggw. von Licht saprophytisch zu kultivieren. (C. r. de l'Acad. des sciences 141. 389—91. [14/8.])

PROSKAUER.

Rudolph Müller, *Zur Anatomie und Entwicklungsgeschichte der Ölbehälter*. (Vorläufige Mitt.) Entgegen der von HANSTEIN und DE BARY herausgebildeten und besonders von TSCHIRCH vertretenen Ansicht, daß der Sitz der Sekretbildung in der Membran der Pflanzen zu suchen sei, und das Plasma nur das Rohmaterial liefere, gelangt Vf. auf Grund entwicklungsgeschichtlicher Studien zu der Auffassung, daß das Öl aus dem Plasma selbst zunächst in einer Anzahl kleiner Vakuolen abgesondert werde, aus denen nach ihrer Verschmelzung der Sekretbehälter entsteht. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 23. 292—97. 24/8. [17/7.] Graz. Bot. Inst. d. Univ.)

MACH.

M. Koernicke, *Weitere Untersuchungen über die Wirkung von Röntgen- und Radiumstrahlen auf die Pflanzen*. Die wachstumshemmende Wirkung eines sehr aktiven Radiumpräparates unterschied sich nicht von der vom Vf. in früheren Unterss. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 22. 148; C. 1904. I. 1280) beobachteten. Der Erfolg verschieden langer, bis zu 3 Tage dauernder Bestrahlung trocken, aber gleichmäßig keimender Samen von *Pisum sativum* äußerte sich bei der Keimung in verschieden starker Wachstumshemmung. Die Sprosse von Bohnen und Erbsen erreichten eine weit bedeutendere Größe, ehe das Wachstum aufhörte, als die Wurzeln derselben Samen. Da anscheinend die Radiumstrahlen wie die ultravioletten im Stande sind, O entziehend auf den Stoffwechsel der Zelle einzuwirken, so erscheint es erklärlich, daß dort, wo eine O-Quelle in der Zelle sich vorfindet, die Zellen zunächst noch weiter arbeiten können; durch die Tätigkeit des Chlorophylls könnte somit die schädigende Wirkung des Ra eine Zeitlang aufgehalten werden,

während die chlorophyllose Wurzel viel früher im Wachstum innehält. Bei Keimlingen aus Samen, die Radium-, bzw. Röntgenstrahlen ausgesetzt gewesen waren, hört die geotropische u. heliotropische Reizbarkeit auf, sowie die Pflänzchen in den vom Vf. mit „Radium-, bzw. Röntgenstarre“ bezeichneten Zustand übergegangen sind. Verss. zur Feststellung der Frage, ob die vom Ra ausgehenden β - und γ -Strahlen selbst tropistische Reize auslösen können, führten zu entgegengesetzter Annahme, verrieten aber die Fähigkeit der geringen Lichtmengen, die vom Ra-Präparat ausging, Heliotropismus hervorzurufen. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 23. 324—33. 24/8. [25/7.] Bonn. Bot. Inst. der Univ.) MACH.

W. Lubimenko, *Über die Empfindlichkeit des Chlorophyllapparates der ombrophoben und ombrophilen Pflanzen.* Vergleichende Verss. mit *Pinus silvestris*, *Larix europea*, *Betula alba* und *Robinia Pseudacacia* (lichtliebende Pflanzen) einerseits u. *Abies nobilis*, *Taxus baccata*, *Tilia parvifolia* und *Fagus silvatica* (schattenliebende Pflanzen) andererseits, haben folgendes ergeben. Die ombrophilen Pflanzen verlangen für die Zers. der CO_2 eine viel geringere Lichtmenge, als die ombrophoben Pflanzen. Die Assimilationsenergie der ombrophoben Pflanzen nimmt mit steigender Lichtintensität bis zur äußersten Grenze der Sonnenbelichtung zu, während diejenige der ombrophilen Pflanzen ein einer geringeren Lichtintensität entsprechendes Optimum zeigt. Die Konzentration des grünen Farbstoffes ist bei den ombrophoben Arten stets eine geringere, als bei den ombrophilen; die letzteren besitzen bedeutend größere Chlorophyllkörner, als die ersteren. Die Assimilationsenergie ist also abhängig von der Konzentration des Farbstoffes in den Chlorophyllkörnern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 535—36. [25/9.*]) DÜSTERBEHN.

Alf. Gullbring, *Über die Taurocholeinsäure der Rindergalle.* In der Rindergalle kommt bekanntlich neben Cholsäure die Choleinsäure vor; mit Glykokoll und Taurin können sich dieselben zu vier gepaarten SS. vereinigen. Die bisher unbekannte *Taurocholeinsäure* isolierte Vf. wie folgt. Man geht von den Filtraten der nach TENGSTRÖM (Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 210; C. 1904. I. 1093) erhaltenen Eisenndd. aus, in denen sich nur wenig Glykocholat befindet. Man sättigt bei neutraler oder schwach alkal. Rk. mit NaCl , wodurch Taurocholat fällt. Je nach der Zus. der Rindergalle erhält man nun auf Zugabe von HCl bis zum Gehalt von 1% nur Flocken oder eine derbe, harzähnliche M. Beide sind identisch und enthalten Taurocholeinsäure. Die beigemengte Taurocholsäure wird nach HAMMARSTEN entfernt, die Taurocholeinsäure sodann als Fe -Salz gefällt und ins Na -Salz übergeführt; letzteres enthält 6,254% S, während die Theorie 6,147% fordert. Durch 12-stünd. Kochen im Autoklaven mit NaOH von 10% bei 100° wird die Verb. zerlegt. Als Spaltungsprod. wurden Taurin u. typische Choleinsäure isoliert. Da die Taurocholeinsäure in Ä. viel leichter l. ist als die Taurocholsäure, kann man zu ihrer Darst. in der angegebenen Weise auch von dem alkoh. Gallenauszug ausgehen, aus dem die Hauptmenge der Taurocholsäure durch Ä. zum Auskristallisieren gebracht ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 448—58. 29/8. [7/7.]) NEUBERG.

A. Marie, *Aus der Gehirns substanz extrahiertes, giftiges Produkt.* Wenn man das Gehirn eines Säugetieres, bald nach dem Schlachten des letzteren mit W. emulsiert, die Emulsion zentrifugiert und durch ein BERKEFELDSches Filter filtriert, so erhält man beim Sättigen des Filtrats mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ einen flockigen Nd., der, durch Waschen mit dest. W. oder Dialyse vom Salzüberschuß befreit, in dest. W. unl. ist, dagegen sich, wie die Globuline, in schwachen Alkalien auflöst. Die Substanz wirkt bei intracerebraler Einimpfung anfangs nicht giftig, nach 20—24 Stdn. aber, mitunter auch erst nach 2 Tagen treten beim Versuchstiere

Vergiftungserscheinungen, die mit epileptischen Krämpfen einhergehen, auf. Die Ausbeute an Toxin ist bei Anwendung von Gehirnmassen der verschiedenen Tiere keine gleichmäßige, ebenso hängt die Giftigkeit des Toxins von der Tierspezies ab. Die Substanz wird durch Hitze zerstört u. hält sich beim Aufbewahren nur kurze Zeit giftig. Bei subkutaner, intraokulärer oder intraperitonealer Injektion ist sie unwirksam. Verss., durch Impfungen von Tieren ein Antitoxin für dieses Gift zu gewinnen, sind bisher resultatlos gewesen. Das Serum eines damit behandelten Pferdes vermag den Tod der Versuchstiere nur um einige Tage zu verzögern. Vf. will seine Unterss. auch auf das menschliche Gehirn ausdehnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 394—96. [14/8*].) PROSKAUER.

John A. Mandel u. P. A. Levene, *Über die Verbreitung von Glucothionsäure in tierischen Organen*. Früher hat LEVENE (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 400; C. 1903. I. 1271) ein Verf. zur Darst. einer Glucothionsäure aus Milz angegeben. Nach derselben Methode kann man die gleiche Verb. aus fast allen Organen, wenn öfters auch in geringer Ausbeute, erhalten. Um die Glucothionsäure von anhaftendem Eiweiß und beigemengter Nucleinsäure zu befreien, benutzt man ihre Unlöslichkeit in Eg. u. die Löslichkeit in W.; die weitere Reinigung erfolgt durch Abscheidung der Nucleinsäure als Cu-Salz und Ausfällung der Glucothionsäure mittels A. Sie ist biuretfrei, enthält manchmal Spuren von Glykogen, sie gibt typische Orcinrk. und reduziert stark nach der Hydrolyse. — Diese S. läßt sich ohne Schwierigkeit aus der Milchdrüse und der Niere, aber nicht rein aus dem Pankreas gewinnen. Aus Leber gelingt ihre Darst. nur, wenn das Glykogen zuvor nach LUSK durch Phlorizin oder Autolyse möglichst entfernt ist. Die *Glucothionsäure der Milchdrüse* enthält im Mittel 2,65% S u. 4,38% N, ihr Ba-Salz 3,48% S, 3,18% N u. 9,81% Ba. — Ein nach PFLÜGER dargestelltes Glykogen ist offenbar mit Glucothionsäure verunreinigt; ihr nahe stehen vielleicht die Glucosalbumose von SIMON und das N-haltige Kohlehydrat, das SEEGEN u. NEIMANN aus der Leber isolierten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 386—92. 29/8. [24/6.] New-York. Chem. Lab. d. Univ. u. Bellevue-Krankenhaus des Medical-College.) NEUBERG.

O. Mohr, *Zur Kenntnis der Antipepsine*. Vor kurzem teilte SCHWARZ mit (S. 341), dafs durch Erhitzen einer Pepsinlg. ein wirksames Antiferment gegen Pepsin entsteht. Vf. hat analoge Verss. mit Diastase angestellt, die erhitzt gewesene Diastaselsg. wirkt aber nicht hindernd auf das Enzym, eher fördernd. Zusatz einer gekochten Pepsinlg. (Antipepsin) war ebenfalls ohne Einw. auf die verzuckernde Kraft der Diastase. (Wchschr. f. Brauerei 22. 501. 23/9.; Ztschr. f. Spiritusindustrie 28. 381. 5/10.) NEUBERG.

Brau u. Denier, *Bereitung des Cholera-toxins*. Um l. Cholera-toxine zu erhalten, soll man ein Serum mit den Cholera-vibrionen impfen, das vorher 3 Stdn. lang auf 60° erhitzt worden war. Der Brüttschrank, in dem man die Kulturen wachsen läßt, muß eine Temperatur zwischen 38—39° besitzen und darf in seiner Temperatur nicht zu sehr schwanken. Die Kulturen selbst nimmt man am besten in den ROUXschen Kolben vor, weil sie darin reichlich Luft erhalten; man muß sie, um die Lüftung zu vermehren, öfter schütteln; man soll ferner Vibrionenstämme anwenden, die noch nicht durch das Tier gegangen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 397—400. [14/8*].) PROSKAUER.

Charrin und Goupil, *Physiologie der Placenta*. Die Placenta fixiert sowohl Giftstoffe als auch nützliche Substanzen in ähnlicher Weise, wie dies CHARRIN u. PLAY (S. 561) für die l. Stoffe bei lebenden Zellen nachgewiesen hatten; sie regu-

liert den Austausch u. schützt den Fötus gegen ungewöhnliche Verhältnisse. Diese ihre Wrkgg. sind teils mechanische, teils verursacht mit Hilfe eigener oder anderswoher erhaltener Fermente. Die Placenta hat man als aktives Organ zu betrachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 391—94. [14/8.*]) PROSKAUER.

Boleslaus von Strusiewicz, Über den Nährwert der Amidsubstanzen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Wrkg., den Wert der amidartigen Verbb. in der tierischen Ernährung festzustellen, unter Zuhilfenahme — auf Grund der bisher an Pflanzen und Tieren ausgeführten Unterss. — nicht des Asparagins allein, sondern der ganzen in den Pflanzen befindlichen Komplexe der amidartigen Verbb. Vf. kommt durch seine Verss. zu dem Schlusse, daß die Amidsubstanzen das wirkliche verdauliche Eiweiß in seiner vollen Leistung ersetzen können. Wenn man bei der Berechnung zur Wertschätzung der Futtermittel in der neueren Zeit sich mehr und mehr der Ansicht zugeneigt hat, daß die Amidsubstanzen von dem verdaulichen Protein abzuziehen u. den N-freien Extraktstoffen in ihrem Nährwerte beizuzählen sind, so ist diese Anschauung unrichtig. Man wird im Gegenteil gezwungen sein, sobald das erhaltene Resultat durch spätere Verss. bestätigt ist, Amidsubstanzen und echtes Eiweiß in einer Gruppe und mit gleichem Werte aufzuführen. (Z. f. Biolog. 47. 143—85. 13/9. Lemberg. Lab. Prof. FRANZ LEHMANN. Göttingen.) PROSKAUER.

A. Aggazzotti, Versuche am Menschen mit gleichzeitiger Atmung von CO₂ und O₂ bei einem Barometerdruck von 122 mm entsprechend einer Höhe von 14 582 m. (Vgl. S. 640. 837. 906.) Vf. hat bei Verss. an sich die am Orang-Utan gemachten Beobachtungen bestätigt, daß das Einatmen von O₂ und CO₂, die durch die barometrische Depression bedingten Erscheinungen der Akapnie und Anoxämie zu hindern vermag. Der von MOSSO den Aeronauten gegebene Rat, neben komprimiertem Sauerstoff CO₂ mitzuführen, ist daher durchaus gerechtfertigt. Bei 13 % CO₂ und 67 % O₂ vermag der Mensch bis zu einer Höhe von 14 500 m ohne die geringste Störung zu gelangen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 290 bis 297. 3/9. Turin. Physiolog. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Ernst Weinland, Über das Auftreten von Invertin im Blut. Der junge Hund vermag nach länger dauernder subkutaner Zufuhr von Rohrzucker Invertin auch im Blut (Blutserum) auftreten zu lassen, während es normaler Weise nur im Dünndarm sich findet. Für das Polysaccharid Inulin, für welches der Körper normaler Weise ein Ferment nicht enthält, hat sich ein gleiches Verhalten wie für den Rohrzucker bis jetzt noch nicht nachweisen lassen. (Z. f. Biolog. 47. 279—98. 13/9. Physiol. Inst. München.) PROSKAUER.

Sophie Lifschitz, Über die Jodausscheidung nach großen Jodkaliumdosen und bei kutaner Applikation einiger Jodpräparate. Bei der Elimination des KJ im Harn sowohl nach einmaliger Gabe, wie nach längerem Gebrauch spielt die Individualität eine große Rolle. Die tägliche Ausscheidung ist sehr schwankend, immer bleiben relativ erhebliche Mengen, 25—30 %, im Organismus zurück oder werden auf anderen Wegen ausgeschieden. Der Darm spielt als Ausscheidungsorgan eine sehr untergeordnete Rolle. Die Dauer der Ausscheidung im Harn ist ebenfalls individuell verschieden, sie verläuft intermittierend u. kann 3 Tage bis mehrere Wochen anhalten, je nach der Dauer der vorhergehenden Jodkaliumkur. Jodismuserscheinungen können eintreten, ohne daß die Ausscheidung im Harne eine Beeinträchtigung erleidet.

Vf. berichtet in einem Anhang über die Jodausscheidung bei kutaner Appli-

kation von Jodipin, Jodvasogen u. Jothion. (Arch. f. Dermat. u. Syph. 72, Heft 2 und 3; Inst. f. med. Chem. u. Pharmakol. Univ. Bern. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Charles E. Simon, *Über Fütterungsversuche mit Monoaminosäuren bei Cystinurie*. Vor kurzem haben LOEWY und NEUBERG (Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 338; C. 1905. I. 273) über einen Fall von Cystinurie berichtet, bei dem u. a. sich die Stoffwechselstörung darin dokumentierte, daß verabfolgte Monoaminosäuren nicht verbrannt wurden. Vf. hat einen Fall von Cystinurie beobachtet, bei dem der Patient von 4—5 g verabfolgtem Tyrosin innerhalb 36 Stunden nichts ausschied. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 357—58. 29/8. [14/6.] Baltimore. Lab. d. Vfs.) NEUBERG.

Eyvind Böttker, *Beitrag zur Kenntnis der Cystinurie*. Vf. hatte Gelegenheit, mehrere Fälle von Cystinurie zu untersuchen. In dem einen befanden sich in 2 l Harn 0,606 g fast reines Cystin, daneben Cadaverin u. Putrescin in kleinen Quantitäten, während diese in den Fäces fehlten. Vergleichende Unterss. lehrten, daß die Menge des nicht oxydierten S beim normalen Menschen stark schwankt. Vf. glaubt, daß dieser nicht oxydierte S zum größten Teil aus Cystin besteht, wahrscheinlich nicht aus dem typischen, sondern aus einem leichter l. Isomeren. — In einem zweiten Falle war im Harn neben wenig Cystin nur eine Spur Putrescin vorhanden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 393—404. 29/8. [27/6.] Christiania.) NEUBERG.

L. Marchlewski, *Über den Ursprung des Cholehämätins (Bilipurpurins)*. Vf. hat früher gefunden, daß der gelegentlich in der Galle auftretende Farbstoff Cholehämatin mit dem Bilipurpurin und Phylloerythrin identisch ist, das aus den Fäces von mit frischem Grase gefütterten Kühen isoliert wurde. Durch Verss. am Gallenfistelschaf zeigt Vf. nun, daß Phylloerythrin nur nach Genuß chlorophyllhaltiger Nahrung sich in der Galle findet, bei Verabfolgung chlorophyllfreier aber verschwindet. Da demnach die Verb. nichts mit dem Blutfarbstoff zu tun hat, rät Vf., den irreführenden Namen Cholehämalin durch Phylloerythrin zu ersetzen. (Z. f. physiol. Ch. 45. 466—67. 29/8. Krakau.) NEUBERG.

Otto Frank u. Adolf Ritter, *Einwirkung der überlebenden Dünndarmschleimhaut auf Seifen, Fettsäuren und Fette*. Vff. haben die früheren Unterss. verschiedener Forscher über das Zustandekommen einer Synthese von Neutralfett durch die überlebende Darmschleimhaut nachgeprüft und kommen, ebenso wie MOORE (Proc. Royal Soc. London 72. 134; C. 1903. II. 1017), zu dem Schlusse, daß die früheren Beweise dafür nicht ausreichend waren. Wie MOORE, fanden auch die Vff., daß die zur Darmschleimhaut zugesetzten Seifen weitgehend gespalten werden (bis zu 82,5 %). Entgegen aber der Ansicht von MOORE schreiben sie die Abspaltung der Fettsäuren aus den Seifen der Einw. der gebildeten CO₂ zu. (Z. f. Biolog. 47. 251—67. 13/9. Physiol. Inst. München.) PROSKAUER.

Varia Kipiani, *Ergographie des Zuckers*. Zucker ist ein direkter Nährstoff für die Muskeln, auf seine Kosten leisten sie Arbeit. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1905. 909—38. Sept. Brüssel. Institut SOLVAY. Physiol. Abt.) ABDERHALDEN.

E. S. London, *Zum Verdauungsschemismus im tierischen Organismus unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen. I. Mitteilung*. Vf. gibt den Plan und die Wege zur Analyse der Verdauungsvorgänge an. Das Prinzip besteht darin, an verschiedenen Stellen des Magendarmkanals (Magen, Pylorus, Duodenum, Jejunum, Coecum) Fisteln anzulegen. Kennt man die Zusammensetzung der eingenommenen Nahrung, so kann man aus der Analyse des durch eine Fistel aus-

tretenden Breics den zur Resorption gelangten Anteil berechnen; ebenso kann man auf diesem Wege den funktionellen Wert eines jeden Abschnittes ermitteln. (Z. f. physiol. Ch. 45. 381—85. 29/8. [22/6.] St. Petersburg. Abteil. f. allgem. Patholog. des k. Inst. f. experim. Medizin.) NEUBERG.

P. A. Levene, *Bemerkung zu der Mitteilung der Herren Kutscher und Lohmann: „Die Endprodukte der Pankreaselbstverdauung“*. Während Vf. bei der Pankreaselbstverdauung Uracil und Thymin auffand, konnten KUTSCHER u. LOHMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 381; C. 1905. I. 1720) diese Pyrimidinderivate nicht auffinden. Vf. ist der Meinung, dafs diese Differenz sich entweder durch ungleiche Intensität der Verdauung oder durch die verschiedenen Methoden der Isolierung erklärt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 498—99. 29/8. [19/6.]) NEUBERG.

Ch. Porcher und Ch. Hervieux, *Untersuchungen über das Skatol*. In welcher Form dem Organismus einverleibtes *Skatol im Harn ausgeschieden* wird, ist bisher unbekannt. Um das Umwandlungsprod. möglichst rein zu erhalten, haben die Vff. dafür gesorgt, dafs Indigofarbstoffe sich dem Skatolderivat nicht beimengen konnten. Dieses erreichten sie durch geeignete Ernährung der Versuchstiere mit Milch, Molke oder Brotsuppe. Der Harn ist dann indoxylfrei. Von dem als Ölsuspension gereichten Skatol gingen auch nicht Spuren in den Harn unverändert über, dagegen trat reichlich Skatolrot auf, das sich durch Zusatz von HCl zu erkennen gab und in Form von Flocken ausfiel. Zusatz geringer Mengen von Oxydationsmitteln, wie H₂O₂, Alkalipersulfat etc., erhöht die Intensität der Färbung, ein Überschuß zerstört sie jedoch, ähnlich verhält sich HNO₃. NaOH löst den Farbstoff zu einer farblosen Lsg., aus der ihn SS. wieder abscheiden. Er ist unl. in Ä., PAe., Bzl., Chlf. und CS₂, ll. in Amylalkohol, l. in Amylacetat. Durch Zn-Staub + Säuren wird die Verb. entfärbt, Oxydationsmittel stellen die Farbe wieder her. Hg(NO₃)₂ und Bleiessig, nicht aber Bleizucker, fällen den Farbstoff. — Nach subkutaner wie stomachaler Zufuhr von Skatol tritt niemals Indoxyl im Harn auf, die älteren Angaben über die Entmethylierung des Skatols im Tierkörper und Übergang in Indigofarbstoffe sind irrig. — Die Lsg. des reinen Skatolrotes in Amylalkohol zeigt links von der D-Linie einen Streifen zwischen 577—550 $\mu\mu$; untersucht man direkt den Amylalkoholsauszug des Harnes, so beobachtet man zumeist noch einen zweiten Streifen von wechselnder Helligkeit bei 624. Das Skatolrot ist identisch mit dem ebenso genannten Prod. der früheren Autoren, auch mit dem Urorosein, nur waren die älteren Präparate viel unreiner, speziell indigohaltig. (Z. f. physiol. Ch. 45. 486—97. 29/8. [20/7.] Lyon. École nationale vétérinaire.) NEUBERG.

Ernst Weinland, *Über die Stoffumsetzungen während der Metamorphose der Fleischfliege (Calliphora vomitoria)*. Das Puppenstadium, die Metamorphose von Calliphora, ist mit Gewichtsverlust verbunden; es werden in demselben CO₂ und H₂O (kein N in gasbildender Verb., wohl aber als Harnsäure) ausgeschieden u. O aufgenommen. Der Ablauf der Zers. läfst hauptsächlich 3 Perioden erkennen, eine Verminderung der Zersetzungsprozesse, ein Konstantbleiben und als 3. Stadium ein starkes Ansteigen derselben. Während der Metamorphose der Tiere wird in der weitaus überwiegenden Menge Fett verbrannt, daneben ist eine Zers. von N-haltiger Substanz nachgewiesen. Eine Oxydation von Kohlehydrat ist nicht festgestellt worden, wohl aber eine B. von Kohlehydrat (Chitin) in geringer Menge. Die zersetzte Menge des N-haltigen Materials ermöglicht diese Neubildung von Kohlehydrat, so dafs die Heranziehung des Fettes für diesen Zweck nicht notwendig ist. Die Oxydation des Fettes ist nicht stets eine vollkommene, wie das Absinken des respiratorischen Quotienten bewies; in welcher Form dieses nicht vollständig ver-

brannte Fett in den Tieren sich befindet, ist ungewiß; dafs es in Form von Kohlehydrat dort enthalten sei, ist nicht wahrscheinlich. Die von den Tieren verbrannte grofse Fettmenge dient u. a. dazu, die bei der Metamorphose nötige Umlagerung zu leisten; diese ist ein Teil der Entwicklungsarbeit (TANGL), welche die sämtlichen während der Metamorphose nötigen Prozesse, darunter z. B. auch die Umbildung chemischer Stoffe, B. von Fermenten etc. leistet. Im Anschluß an diese Tatsache ist die Frage aufzuwerfen, ob nicht in jeder lebenden Zelle (mit Ausnahme der wirklich „ruhenden“) ein analoger kontinuierlicher, chemischer Prozeß statthabe, der in der Zelle eine kontinuierliche Bewegung hervorruft. (Z. f. Biolog. 47. 186 bis 231. 13/9. Physiolog. Inst. München.) PROSKAUER.

Ernst Weinland, *Über die Ausscheidung von Ammoniak durch die Larven von Calliphora und über eine Beziehung dieser Tatsache zu dem Entwicklungsstadium dieser Tiere.* Die Larven von Calliphora entwickeln reichlich ammoniakalisch riechende Dämpfe; werden sie mit Leuchtgas vergiftet, so hört die ammoniakalische Ausscheidung auf. Es handelt sich dabei um die Entw. von NH_3 u. um ein Amin, dessen Natur sich noch nicht hat feststellen lassen. 69—82% des ausgeschiedenen N verlassen den Körper als NH_3 u. Amin. Wenn keine Nahrung mehr im Innern der Tiere sichtbar ist, durch die Haut vielmehr Gasblasen durchschimmern, geht die NH_3 -Ausscheidung weiter, jedoch in bedeutend geringerem Mafse. In der Luft, die den Rezipienten der Puppen während der Metamorphose, sowie beim Ausschlüpfen der Fliegen durchströmte, war NH_3 nicht nachzuweisen. Die von den Tieren entleerte braunschwarze Fl. gab keine Biuretrk., dagegen gelang es, darin mit Sicherheit ein Trypsin nachzuweisen. Ein diastatisches Ferment liefs sich in den Ausscheidungen der Tiere nicht finden; demnach tritt der Kohlehydratstoffwechsel während der Larvenperiode jedenfalls zurück gegenüber dem Eiweifstoffwechsel. — Das Exkret der Larven enthält keine Harnsäure, wohl aber dasjenige der eben aus der Puppenhülle ausgeschlüpfen Fliegen.

Es liegt also hier die Tatsache vor, dafs derselbe Organismus im Laufe seiner Entw. verschiedene Zersetzungsprodd. liefert, als Larve NH_3 (u. Amin), als Puppe u. Fliege Harnsäure. Der Lebensprozeß der Larve stellt einen anderen chemischen Vorgang dar, als derjenige der in Metamorphose begriffenen Puppe und des entwickelten Tieres. Vf. erörtert im Anschluß hieran die Frage, ob die Änderungen des chemischen Prozesses die Form im weitesten Sinne ändert oder umgekehrt, ob eine Änderung der Struktur der Zellen sekundär die chemischen Prozesse anders geleitet hat, und äußert sich ferner über die morphologischen Vorgänge. Die Änderung des chemischen Prozesses wird von ihm als das Primäre, diejenige der Gestalt als das Sekundäre angesehen, d. h. der chemische Prozeß bestimmt die Form des Organismus. (Z. f. Biolog. 47. 232—50. 13/9. Physiol. Inst. München.) PROSK.

J. Dauphin, *Neue Untersuchungen über den Fortpflanzungsapparat der Mucorineen.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 482; C. 1904. II. 1061.) Vf. hat nunmehr den Einfluß von Raffinose, Dextrin, Stärke, Dulcit, Erythrit, Glycerin, A., Salicin und Quercit auf die B. der verschiedenen Fortpflanzungsorgane der Mortierella polycephala studiert und folgendes gefunden. In Ggw. von Raffinose bilden sich Sporen und einige wenige Chlamydosporen, aber keine Eier. Stärke und Erythrit bewirken nur B. von Chlamydosporen, Dextrin, Dulcit, Glycerin, Salicin und Quercit B. von Chlamydosporen und Sporen, A. allein liefs die B. von einigen Eiern neben Chlamydosporen zu. Der A. schließt sich in seiner Wrkg. den direkt vergärbaren Zuckern Glucose, Galaktose und Lävulose an; der B. von Eiern könnte daher eine Spaltung der Zucker in A. u. CO_2 vorausgehen. Direkte Verss. haben indessen ergeben, dafs unter dem Einfluß der M. polycephala keine

Gärung, also auch keine B. von A. stattfindet, wenn nicht etwa der A. in dem Mafse, wie er entsteht, sogleich verbraucht wird. Bei den Kulturverss. im Vakuum und in einer CO₂-Atmosphäre zeigte der Pilz jedoch die Erscheinungen des Erstickungswiderstandes; er entwickelte sich nicht bei Abwesenheit von O. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 533—34. [25/9.*]) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Gideon Wells, *Versuche über Transport von jodiertem Fett bei Phosphorvergiftung*. Es ist noch nicht sicher entschieden, ob bei der „fettigen Degeneration“ ein Fetttransport oder eine Fettbildung statt hat. Vf. hat die Frage mit Jodfett (Jodipin) zu entscheiden gesucht. Durch Best. des Jods konnte jedoch kein Fetttransport nachgewiesen werden; es spricht aber dieses Ergebnis nicht gegen die Möglichkeit eines solchen Vorganges, da zuvor intra vitam Jod abgespalten sein kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 412—419. 29/8. [2/7.] Berlin. Chem. Lab. des Patholog. Inst.) NEUBERG.

W. A. Stocking, *Die sogenannte keimtötende Eigenschaft der Milch*. Vf. kommt bei der bakteriologischen Unters. von Milch zu den gleichen Resultaten, wie andere Untersucher vor ihm. Es gibt Mikroorganismen, die in der Milch günstige Bedingungen zu ihrer Vermehrung finden, andere wieder, die darin nach und nach zu Grunde gehen. Die Milchsäurebildner, Bac. lactis acidi u. aerogenes, und auch andere nicht S. bildende Arten gehören zur ersteren Gruppe. Die Abnahme der Keimzahl in einer n. Milch während der ersten Stunden nach dem Melken beruht nicht auf einer „keimtötenden Bedingung oder Eigenschaft“, die dieser Milch innewohnt, sondern auf der jeder Milch zukommenden, daher natürlichen Eigenschaft derselben, für die darin bald untergehende Bakterienflora kein geeigneter Nährboden zu sein. Wenn auch frische Milch typische Milchsäureorganismen, namentlich Bac. lactis acidi u. aerogenes, selbst in geringer Anzahl enthält, so hat man dennoch eine fortgesetzte Vermehrung derselben zu erwarten. Deshalb ist das Kühlen der Milch nach dem Melken stets erforderlich, wenn man die Zunahme dieser Arten verhindern will. (Storrs Agric. Exper. Stat. Bull. Nr. 37. Juni. [20/9.] Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

H. W. Conn, Charles Thom, A. W. Bosworth, W. A. Stocking und T. W. Issajew, *Weichkäse vom Typus des Camembert in den Vereinigten Staaten*. Man beginnt erst in neuerer Zeit sich in den Vereinigten Staaten mit der Herst. von Weichkäse zu beschäftigen. Die vorliegende Arbeit soll die Fabrikation von Käse des Camemberttypus befördern helfen. Auf Grund ihrer Verss. kommen die Vff. zu dem Ergebnis, daß der Reifeprozess des Camembertkäses durch die Ggw. bestimmter Schimmelpilze und Bakterien bedingt ist, nicht jedoch allein von der Käsebehandlung und örtlichen Verhältnissen, so daß sich sehr wohl erstklassiger Camembert in Amerika herstellen ließe. Ein Schimmelpilz (Penicillium candidum?) verursacht die wichtigste Veränderung des Quarkes, die dem normal gereiften Käse seine Konsistenz gibt. Ein zweiter, Oidium lactis, bringt gemeinsam mit ersterem den Geschmack und Geruch hervor. Die Milchsäurebakterien sorgen für die nötige S. und verhindern anderweitige bakterielle Zerss. der Käsesubstanz. Andere Organismen, als die genannten, scheinen für Konsistenz und Geschmacksbildung nicht unbedingt nötig zu sein, wenn sich auch immer noch andere Bakterienarten in oder auf dem Käse vorfinden. Der Reifeprozess läßt sich so weit beaufsichtigen, daß Prodd. von gleichartiger Beschaffenheit erhalten werden. (Storrs Agricultural Experiment Station No. 35. April. Storrs. Conn. Sep.) Woy.

Lindet und L. Ammann, *Einfluss der Elemente des schwarzen Mehls auf die Bildung des Glutens und die Brotbereitung*. Vff. haben früher schon (S. 414) darauf hingewiesen, dass die Extraktion des Glutens aus dem Mehle um so schwieriger, ja unmöglich ist, je schwärzer es ist. Beimengung von weissem Mehl erleichtert die Extraktion, umgekehrt kann reichlicher Zusatz von schwarzem zu weissem Mehl die Extraktion des Glutens aus diesem verhindern. Jedenfalls enthält auch das schwarze Mehl Gluten. Es besitzt jedoch mehr N-haltige l. Stoffe als das weisse Mehl. Die Acidität der „rohen“ Mehle schwankt zwischen 0,70 und 0,80 g pro kg, die der besseren zwischen 0,18 und 0,20 g. Das Waschwasser eines schwarzen Mehles ist stets visköser als das des weissen Mehls. Diese Eigenschaft wird verursacht durch eine gummiartige Substanz, die offenbar mechanisch die Vereinigung der Glutenpartikelchen verhindert. Aber selbst nach Entfernung dieser Substanz und Absättigung des Säuregrades erhält man kein Gluten. Vff. zeigen im Zusammenhang mit diesen Unterschieden zwischen schwarzem u. weissem Mehl die Differenzen im Verhalten beim Backen. Bezüglich der weiteren Einzelheiten mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1005—14. 5/9.)

ABDERHALDEN.

Medizinische Chemie.

Hirschfeld und Pollio, *Über die Resorption von Jod aus Jodkaliumsalben*. LION war auf Grund von Unterss. zu der Ansicht gelangt, dass das Jodkalium als solches, nicht aber in den Salben etwa freiwerdendes Jod zur Resorption komme. Dagegen sprechen aber die Verss. der Vff., welche behaupten, dass das Jod nur nach Zerlegung des Jodkaliums der Salben resorbiert werde. (Arch. f. Dermatol. u. Syph. 72. Heft 2. Dermatol. Univ.-Klin. Bern. Sep. von Vff.) PROSKAUER.

A. Heffter, *Über die Resorption von Jod aus Jodkaliumsalben. Bemerkungen zur Abhandlung der Herren Dr. Hirschfeld und Dr. Pollio* (vgl. vorstehendes Ref.). Die Abspaltung von Jod aus Jodkaliumsalben auf oder innerhalb der Haut führt Vf. darauf zurück, dass sich in tierischen Fetten (auch Cholesterinfetten) bei Ggw. von W. und Luft in verhältnismässig kurzer Zeit kleine Mengen von H_2O_2 bilden. Man darf annehmen, dass auch das Sekret der Talgdrüsen einer Autoxydation unterliegt und darin das Jodkalium zersetzende H_2O_2 entsteht. In frischer blutfreier Vernix caseosa lassen sich stets kleine Mengen von H_2O_2 nachweisen. Die Bläuung von Jodkaliumstärke findet selbst bei Ggw. von Natriumdicarbonat durch älteres Schweinefett durch H_2O_2 statt. Dass es bisher nicht gelungen ist, in den Salbenresten auf der Haut freies Jod nachzuweisen oder ein auf die Haut gelegtes Jodkaliumstärkepapier zum Blauwerden zu bringen, spricht keineswegs gegen obige Erklärung, denn schon die Ggw. von Eiweisskörpern verhindert wegen deren Bindungsvermögen für Jod das Auftreten der Jodstärkerk. (Arch. f. Dermatol. u. Syph. 72. Heft 2. Dermatol. Univ.-Klin. Bern. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

G. H. A. Clowes und W. S. Frisbie, *Beziehungen zwischen der Wachstumsgröfse, dem Alter u. dem Kalium- u. Calciumgehalt von Tumoren bei Mäusen [Adeno-Carcinome (Jensen)]*. Rasch wachsende, grofse Tumoren zeigen bei Mäusen einen hohen Kaliumgehalt und wenig Kalk, umgekehrt enthalten alte, langsam wachsende, zum Teil nekrotische Tumoren viel Calcium und wenig Kalium. Der Kaliumgehalt scheint mit der Wachstumsenergie und dem Alter der Tumoren zusammenzuhängen. Ein Gehalt von K zu Ca wie 2 : 1 oder 3 : 2 scheint für das Wachstum am vorteilhaftesten zu sein. (Amer. Journ. of Physiology 14. 173—92. 1/9. New-York State Cancer Lab.)

ABDERHALDEN.

O. Minkowski, *Bemerkungen über den Pankreasdiabetes. Zur Abwehr gegen Eduard Pflüger*. Vf. nimmt Stellung zu der Kritik PFLÜGERS (Das Glykogen und seine Beziehungen zur Zuckerkrankheit. 2. Aufl. Bonn. MARTIN HAGER. 1905. 457 ff.) an seinen Arbeiten über Pankreasdiabetes u. stellt neue experimentelle Forschungen in Aussicht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 331—38. 13/9.) ABDERHALDEN.

Carl Goldschmidt, *Über Gichtmittel*. Die Entstehung der Gicht ist wohl in einer buttersauren und milchsäuren Gärung des Darmes zu suchen. Die wirksamsten Mittel dagegen sind solche, welche diese Gärung verhindern, so die Darmantiseptika und besonders chlorsaures Kalium. (Pharm. Centr.-H. 46. 753. 28/9.) BLOCH.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Formysol* ist nach SCHLIEBEN eine klare, leicht gelblich gefärbte, fl. Glycerinkaliseife, welche mit einem Zusatz von 10 u. 25 % Formalin hergestellt wird, also 4, bezw. 10 % Formaldehyd enthält. — *Aldol* soll nach CAMURRI als Schlafmittel Anwendung finden. — *Malonal* ist Diäthylmalonylharnstoff, demnach ein Konkurrenzprod. des Veronals. — *Lactoserve* ist Buttermilch in Pulverform. Man unterwirft pasteurisierte Milch der Säuerung durch Milchsäurebakterien, bis ein bestimmter Säuregrad erreicht ist, dampft die Milch im Vakuum bei 50° zur Trockne und vermischt den Rückstand mit Zucker, Mehl und Pflanzeneiweiß. Das Präparat enthält 12 % W., 22 % N-Substanz, 10 % Fett, 46 % Kohlehydrate, 5 % Asche mit 0,7 % P₂O₅ und 3 % Milchsäure. — *Fagacid* ist ein aus Buchenholzteer isolierter, fester, in Alkalilauge n. Körper von pechartiger Farbe und Struktur u. saurer Rk. Seine Alkalisalze sind in W. ll., in A. swl. und besitzen antiseptische Eigenschaften. — *Lenicet* stellt eine wasserfreie Form des in der essigsäuren Tonerdelsg. gel. Aluminiumacetats dar; es ist ein voluminöses, weißes, in W. swl., luft- und lichtbeständiges, ungiftiges Pulver, welches sich nach LENGEFELD bei der Behandlung übermäßiger Schweissabsonderung bewährt hat. Vgl. hierzu das DRP. Nr. 160 348; C. 1905. I. 1575. — *Sterol* ist eine fettfreie Salbengrundlage, die sich mit Fetten und Ölen nicht, wohl aber mit W., Glycerin und A. mischt. (Pharm. Zeitung 50. 706. 23/8. 729. 30/8. 783—84. 16/9. 804. 23/9. 836. 4/10.) DÜSTERBEHN.

G. Fuchs, *Formicin (Formaldehydacetamid), ein neues Antiseptikum*. Das Formicin, CH₃·CO·NH·CH₂OH oder CH₃·C(NH)·O·CH₂OH, wird nach dem DRP. Nr. 164610 (KALLE & Co., Biebrich) durch Einw. von Formaldehyd oder dessen Polymeren auf Acetamid gewonnen. Die Verb. ist stark hygroskopisch und kommt deshalb als farblose, sirupartige Fl., D. 1,24—1,26, in den Handel; sie ist in W., A. und Chlf. in jedem Verhältnis l., in Glycerin zl., in Ä. fast unl. und liefert mit Olivenöl eine ziemlich beständige Emulsion. Mit TOLLENSscher Silberlsg. reagiert das Formicin bei Zimmertemperatur erst nach einiger Zeit. Die Verb. besitzt einen schwachen Amingeruch, zeigt ganz schwach saure Rk., schmeckt mäfsig bitter und greift Metalle (Instrumente) nicht an. Sie dissociert sowohl in reinem Zustande, als auch in wss. Lsg. sehr leicht unter Abspaltung von Formaldehyd; Säuren und Alkalien spalten sie ebenfalls. Das Prod. besitzt stark baktericide und desinfizierende Eigenschaften. (Pharm. Zeitung 50. 803—4. 23/9. Biebrich.) DÜSTERBEHN.

J. Ziegler, *Zum Acetonnachweis im Senfspiritus*. Vf. schließt sich der Ansicht BARTHS (S. 1117) an. (Apoth.-Ztg. 20. 779. 27/9.) LEIMBACH.

G. Fendler u. C. Mannich, *Über den Nachweis von Holzgeist im Senfspiritus*. Vf. bestätigen, daß die violette Färbung, die acetonfreier Spir. Sinapis mit Nitroprussidnatrium zeigt (vergl. LEUKEN, LÜCKER u. BARTH, S. 1117), nur bei gleichzeitiger alkal. Rk. auftritt und bei Zusatz von viel Eg. verschwindet, nehmen auch die Erklärung, die LÜCKER (l. c.) für diese Färbung gegeben hat, an, machen aber darauf aufmerksam, daß die Acetonrk. nur als eine Art Vorprüfung anzusehen ist. Besteht der geringste Zweifel an Reinheit des Prod., so muß der zwar umständlichere, aber sichere Weg des Nachweises von Methylalkohol begangen werden. Nur wenn CH_3OH und Aceton nachgewiesen ist, kann die Anwesenheit von Holzgeist im Spirituspräparat mit Sicherheit angenommen werden. (Apoth.-Ztg. 20. 788 bis 789. 30/9.)
LEIMBACH.

Adalb. Panchaud, *Notiz über die Wertbestimmung der Cortex frangulae. Über Extract. frangulae und Extract. rhamni purshian.* (Vgl. TSCHIRCH, Pharm. Post 37. 233; C. 1904. I. 1666.) Bezüglich der von TSCHIRCH vorgeschlagenen Wertbest. bemerkt Vf. folgendes. Bei der Verarbeitung einer Reihe von Frangulasorten verschiedener Herkunft und verschiedenen Alters zeigte es sich, daß die resultierenden alkal. Lsgg. nicht rein kirschrot, wie die n. Emodinlsgg., sondern bisweilen gelblich bis gelbbraun waren. Läßt man die Urslg. 1:10000 12—24 Stunden stehen und nimmt dann die Verdünnung wiederum vor, so tritt ein wesentlicher Farbenschlag nach kirschrot auf, der einen Vergleich mit der Normallsg. möglich macht. Die Farbenvergleiche nimmt Vf. in hohen 500 ccm-Cylindern in der Richtung von oben nach unten vor. — Die Analysen der Rinden ergaben, daß in den alten, schweren Rinden eine bedeutende Verminderung des Emodingehaltes eingetreten sein kann. — Selbst dreimaliges, lang andauerndes Kochen mit W. kann der Rinde nur etwa die Hälfte der wirksamen Bestandteile entziehen. — Verss. mit Benzolextraktion ergaben, daß sich in der Rinde nur etwa 2% der *Oxymethylanthrachinone* in freier, nicht glucosidischer Form vorfinden.

Im Extr. Cascarae sagradae fluid. fand Vf. wiederholt nur 0,5% Emodin. Dieser geringe Gehalt hat seinen Grund darin, daß der Rinde vor ihrer Extraktion zur Entbitterung MgO beigemischt wird, welches letzteres auch Oxymethylanthrachinon, und zwar in einer in verd. A. swl. Form bindet. Es dürfen also weder Frangula, noch Cascara vor der Extraktion entbittert werden. — Zur Extraktion eignet sich am besten 50%ig. A. (Schweiz. Wehschr. f. Pharm. 43. 518—20. 23/9. Basel. Lab. d. Goldenen Apotheke.)
DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Berthelot, *Untersuchungen über die unlöslichen Alkaliverbindungen, die von den Humussubstanzen organischen Ursprunges gebildet werden, und ihre Rolle bei der Pflanzenphysiologie und beim Ackerbau*. Die vom Vf. früher gemachte Beobachtung, daß es in lebenden Pflanzen, im Ackerboden, in Komposterde unl. K_2O -Verbb. gibt, die auch durch direkte Einw. von K_2O auf künstliche Humussäure entstehen können (Na_2O bildet ebenfalls unl. Humussäureverbb., NH_3 Amidverbb. derselben SS.), hat ein weiteres Studium der wechselseitigen Umsetzungen zwischen Humussubstanzen und l. K-, bezw. Ca-Salzen veranlaßt. Frisch bereitete Humussäure, aus Zucker mittels konz. HCl dargestellt (vgl. Vfs. Chim. vegetale et agricole 4. 120), von einer der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_8$ entsprechenden Zus., lieferte bei Behandlung mit W. bei 100° geringe Mengen einer l., ein l. Ba-Salz bildenden S., vom Charakter der Alkoholsäuren oder Ketonalkohole, bei Dest. mit W. geringe Mengen einer flüchtigen S. und einer Verb. von ätherischem, sehr stechendem Ge-

ruch nach Art des Akroleins. Furfurol wird nicht gebildet. Die Humussäure setzt bei der Dest. mit K-Acetat einen Teil der Essigsäure in Freiheit; im Rückstand verbleibt ein K_2O -haltiger, in W. unl. Körper. Dest. mit verd. KCl -Lsg. lieferte dieselben Resultate wie Dest. mit reinem W. Eine ebenso bereitete, zehn Jahre aufbewahrte Säure, die der Einw. der Luft und des Lichtes ausgesetzt gewesen war, verhielt sich denselben Einww. ausgesetzt, wie die frische S. Bei Behandlung mit verd. Lsgg. von K-Acetat, bezw. Ca-Acetat wurden unl. K-, bezw. Ca-Verbb. gewonnen, während Maceration oder Dest. mit KCl - oder $CaCl_2$ -Lsgg. ohne bemerkenswerte Einw. blieb. Frische Humussäure mit verd. Lsgg. von KCl und NH_3 2 Tage in der Kälte maceriert, ergab eine fast neutrale Lsg. und eine in k. W. unl. Verb., die 63,66 % C, 4,34 % H, 0,98 % N, 3,22 % K und 27,80 % O enthielt. Von 11,75 Teilen K_2O waren 3,21 Teile, von 3,5 Teilen N 0,82 Teile unl. geworden.

Weitere Verss., bei denen abgestorbene, sorgfältig gewaschene *Blätter* und *Komposterde* der Einw. von W. und verd. Sodallsgg. ausgesetzt wurden, ergaben, dafs Dest. mit W. und verd. Lsg. von KCl eine neutrale Fl. und geringe Mengen von *Furfurol*, Dest. mit K-Acetat daneben Essigsäure lieferte. Maceration mit KCl und K-Acetat bewirkte eine erhebliche Zunahme des unl. K_2O und des l. CaO , während Einw. von $CaCl_2$ und Ca-Acetat die Menge des unl. CaO vermehrte und bei der Komposterde die des unl. K_2O herabsetzte.

Vf. beleuchtet schliesslich die Bedeutung dieser unl. K_2O - u. CaO -Verbb. der Humussäuren und analoger Körper für die Vorgänge im Kulturboden und für das Leben der Pflanzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 433—45. 12/9. [4/9.*])

MACH.

L. Cayeux, *Die direkte Auflösung der Silikate der Ackererde und die Versuche von Daubrée*. Die von DELAGE u. LAGATU (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 1233 u. 140. 1555; C. 1905. I. 624 u. II. 351) herangezogenen Unterss. von DAUBRÉE (Etud. synthét. d. Géolog. expérimentale 1879) können, wie Vf. an der Hand von Citaten darlegt, nicht als Stütze für die Hypothese der direkten Auflösung der Silikate des *Bodens* dienen und sind im Gegenteil in allen Punkten für die vom Vf. vertretene Auffassung (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1270; C. 1905. I. 1729) günstig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 509—10. [11/9.*])

MACH.

Ach. Grégoire, *Die Düngung der Zuckerrübe*. Eine zusammenfassende Erörterung des auf Grund älterer u. neuerer Arbeiten ermittelten Düngebedürfnisses der Zuckerrübe und der Einw. der natürlichen u. künstlichen Düngemittel auf den Ertrag und die Qualität. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucre et Dist. 23. 75 bis 80. 12/9.)

MACH.

Carlo Montanari, *Die verschiedene Absorptionsfähigkeit der Böden für Knochensuperphosphate und Mineralsuperphosphate*. Stark ton- und etwas kalkhaltige Ackererde wurde in natürlichem Zustand, ferner mit Sand und schliesslich mit gefällttem $CaCO_3$, gemischt, mit Knochen-, bezw. Mineralsuperphosphatmischung überschichtet und mit destilliertem W. ausgelaugt. Mit geringen Kalkmengen versetzte Böden absorbieren die l. Phosphorsäure der Knochensuperphosphate anscheinend stärker. Die scheinbar geringere Düngewrkg. des Mineralsuperphosphats ist dadurch bedingt, dafs seine Phosphorsäure teilweise vom Boden weniger schnell absorbiert wird, und dafs der absorbierte Teil leichter an die Pflanzenwurzeln abgegeben wird. (Chem.-Ztg. 29. 988—89. 20/9. Pisa.)

BLOCH.

W. Seifert u. R. Reisch, *Über die Zusammensetzung einiger Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten*. 1. *Gartenseife* von R. RANNER u. Comp., Pater-

nion, Mittel gegen Obst- und Rosenschädlinge, besteht aus Natronölseife mit einem Zusatz von rotem Teerfarbstoff. — 2. *Eclair* von V. VERMOREL, Villefranche, ein blafsgrünes Pulver zur Bekämpfung von Peronospora, enthält 38,9% Cu-Acetat, 24,6% Na₂SO₄ und unl. mineralische Bestandteile (Kaolin). — 3. *Antispora* von Dr. KELETI u. MURANYI, chemische Fabrik in Ujpest, als vollkommenes Rebschutzmittel gegen Peronospora und Oidium bezeichnet, enthält ca. 80% Talk, 15% rohe Carbonsäure und 5% W. Die nach Vorschrift bereitete Lsg. enthält nur 1/4% Carbonsäure, so dafs ein Erfolg kaum zu erwarten ist. — 4. *Tuv* von HEINRICH ERMISCH, Burg (DRP. 127 499), eine schwarze Fl., wird in Form eines Rindenanstrichs gegen Parasiten u. Schmarotzer, speziell Blutlaus empfohlen u. enthält 86,7% rohe Carbonsäure u. 6,1% CaO, die zu 5% zu Ca-Phenolat verbunden sind. Durch den CaO-Zusatz wird die Löslichkeit u. Wirksamkeit der Carbonsäure vermehrt. — 5. Dr. JENKNERS *Antidin* von HERM. BENSMANN, Bremen, das zur Bekämpfung tierischer Schädlinge und der Reblaus dienen soll, dürfte nach seiner Zus. eine mit Zusätzen, besonders Kalk, versehene Gasreinigungsmasse sein. Wegen der geringen Menge wirksamer Bestandteile (freier Schwefel 8,6%, schwefligsaurer Kalk 1,6%) ist eine Wrkg. kaum zu erwarten. — 6. *Plantol I*, von KREWEL u. Comp., Köln u. Rodenkirchen am Rhein, stellt eine breige, gelbliche, alkalische Fl. dar, die aus einem Gemisch von Mineralöl, Harz, Kaliharzseife und Wasser besteht. *Plantol II*, von derselben Fabrik hergestellt, eine schwarze, braune, ziemlich klare, stark alkal. Fl., besitzt ähnliche Zus. u. enthält statt der Mineralöle leichtflüchtige Anteile des Teeröls und wahrscheinlich kleine Menge äth. Öle. Beide Präparate sollen sich zur Vertilgung schädlicher Insekten eignen; sie liefern nach Vorschrift 20—30-fach mit W. verd. ziemlich gleichartige u. haltbare Emulsionen. — 7. *Par' Oidium*, von GOUNELLE JEUNE, Aix-en-Provence, wird in Frankreich seit längerer Zeit gegen Pilzkrankheiten, besonders des Weinstockes, gebraucht u. enthält nach Angabe des Fabrikanten als Par'Oidium pur gefällten Schwefel, Schwefelcalcium, Fe₂O₃ und verschiedene in der Gasreinigungsmasse enthaltene Stoffe, als Par'Oidium combiné auferdem noch 8% Kupfervitriol. Die gröfsere Wirkung der Präparate soll darauf beruhen, dafs sie an Stelle von Schwefelblumen aus Schwefelverb. durch S. gefällten Schwefel enthalten. (Die Weinlaube 1905. Nr. 33. 1—8. 18/9. Klosterneuburg. Chem. Vers.- u. Hefereinzucht-Lab. d. Lehranst. f. Wein- u. Obstbau; Sep. von den Vf.) MACH.

Analytische Chemie.

Johann Simon, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung des Staub- und Wassergehaltes in Abgasen*. Der App. (DRGM. 251 500, Bezugsquelle: C. DESAGA-Heidelberg) besteht aus zwei konzentrischen Cylindern, deren innerer eine durch eine Klemme festgehaltene Hülse trägt, die Staubbestimmungshülse: eine dreifache Ätherextraktionshülse von 28 × 60 mm. Die Cylinder enden in 2 Röhrchen von 10 mm lichter Weite. Man verbindet das eine derselben mit dem Gasentnahmerohr, das andere mit zwei U-Röhrchen, die mit einer hygroskopischen Substanz beschickt sind. Das Gas durchströmt die Hülse, dann die folgenden, z. B. mit Chlorcalcium gefüllten U-Röhrchen, in der Hülse den Staub zurücklassend. Die bei 105° vor und nach dem Durchleiten getrocknete Hülse ergibt die Staubmenge, eine Zunahme des ganzen Apparates abzüglich des Staubgewichtes das im Gas enthaltene W. — Wo der Druck des Gases ausreicht, und der Staub nicht beträchtlich ist, kann eine angehängte Gasuhr selbsttätig registrieren, andernfalls saugt ein Aspirator, der auf einfache Art schon durch einen Glasballon oder Fafs von bekanntem Inhalt herzustellen ist, Gas durch. (Stahl u. Eisen 25. 1069. 15/9. Rombach.) ROTH-Breslau.

Lily G. Kollock und Edgar F. Smith, *Über den Gebrauch der rotierenden Anode und Quecksilberkathoden bei der Elektroanalyse*. Vff. berichten über die Fortsetzung der Verss. von SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1595; C. 1905. I. 401), die zu einem vollen Erfolge geführt haben. 0,405 g Zn werden aus 10 ccm $ZnSO_4$ -Lsg. + 0,4 ccm konz. H_2SO_4 durch einen Strom von 5 A und 7 V bei 640 Umdrehungen der Anode in der Minute in 5 Minuten vollständig abgeschieden. Gleich günstig fielen die Bestst. mit Cu, Ni, Co, Cr und Fe aus. Als Zersetzungszelle dient ein 3,5 cm breites, 7,5 cm hohes Glasrohr, in dessen Boden ein 0,5 cm hineinragender Platindraht eingeführt ist. Die Anode besteht aus einem 7,5 cm langen Platindraht aus 1 mm Dicke, der zu einer 1,5 cm Durchmesser zeigenden Spirale gebogen ist. Von den mit A. und Ä. gut ausgewaschenen Hg werden 40 bis 50 g genommen. Das entstandene Amalgam wird in gleicher Weise mit A. u. Ä. gewaschen. (Proceedings of the Amer. Philos. Soc. 44. 137—50. 13/4.; Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1255—69. JOHN HARRISON Lab. of Chem.) Woy.

G. Lunge, *Zur Frage der Einstellung von Normalsäuren für Mafsanalyse*. Unter Bezugnahme auf die Arbeit von SÖRENSEN und ANDERSEN (Z. f. anal. Ch. 44. 156; C. 1905. I. 1431) erklärt Vf., dafs zwischen ihm u. den beiden Genannten bezüglich der Verwendbarkeit von Soda und Na-Oxalat nur noch Differenzpunkte bestehen über die Art, wie man das Na-Oxalat zu erhitzen habe, welcher Indikator, Phenolphthaleïn oder Methylorange, vorzuziehen sei, ob die wasserfreie Soda rein von Ätznatron, W. und Sulfat sei. Auf Grund mitgeteilter Verss. schliefst Vf., dafs die Erhitzung mit Spiritus so gut wie genau dasselbe Resultat gibt, wie diejenige mit Leuchtgas bei Einhängen des Tiegels in eine gelochte Asbestplatte. Die Erhitzung wird im übrigen am besten erst langsam (um Spritzen zu vermeiden) u. dann bis zum Schmelzen vorgenommen. Bezüglich des Indikators mufs man bei Urtiterstellung denjenigen verwenden, mit dem man später die Titrations ausführen will. Theoretisch können beide Indikatoren nicht völlig das gleiche Resultat geben.

Bei mehreren Nachprüfungen, die Vf. nach SÖRENSENS Vorschrift mit der bei 270° getrockneten Soda anstellte, war Ätznatron entweder überhaupt nicht nachweisbar oder in nur ganz unerheblichen Spuren vorhanden. Die von SEBELIEN (S. 983) zum Nachweis des Ätznatrons verwendete Rk. mit Silbernitrat beweist nichts, da beim Auflösen von Na_2CO_3 in W. sicher eine hydrolytische Spaltung in NaOH und $NaHCO_3$ anzunehmen ist, u. das gebildete unl. AgOH sich nicht sofort mit $NaHCO_3$ in Ag_2CO_3 + Na_2CO_3 umsetzen wird. Die Hygroskopizität der getrockneten Soda ist bei Aufbewahrung in einem gut schliessenden Wägegias im Exsikkator nicht so stark, wie behauptet wurde. 17,9856 wogen nach 14 Tagen 17,9862. In feuchter Luft zieht auch Na-Oxalat W. an. Vf. hält daran fest, dafs die nach seiner Vorschrift bei etwa 270° im Sandbad getrocknete Soda frei von Sulfat, W. und Ätznatron und mithin eine Ursubstanz von möglichst grosser Reinheit und Zuverlässigkeit ist, die keiner anderen in dieser Beziehung nachsteht, ganz gewifs auch nicht dem Na-Oxalat. Eine mit Phenolphthaleïn auf Soda unter Einhaltung aller möglichen Kautelen bis schwachrosa eingestellte S. zeigt gegenüber der Einstellung mit Methylorange auf Mischfarbe (KÜSTERS Normalfärbung) einen um 0,1% höheren Wirkungswert. Stellt man aber mit Phenolphthaleïn bis zum Verschwinden der Rosafarbe ein, so bleibt nur eine verschwindend kleine Differenz zwischen den beiden Indikatoren.

Entgegen der Behauptung von NORTH u. BLAKEY (S. 353), dafs in bestimmter Weise gereinigtes und getrocknetes $NaHCO_3$ eine zuverlässige Urtitersubstanz sei, hat Vf. gefunden, dafs dieses Dicarbonat bei verschiedener Aufbewahrungsweise, auch in geschlossenen Gefäfsen, CO_2 in nicht zu vernachlässigenden Mengen, bis 1/3%,

abgibt, also nicht als zuverlässige Urssubstanz gelten kann. (Z. f. angew. Ch. 18. 1520—28. 22/9. [5/7.] Zürich.) Woy.

Alberto Goetzl, *Schwefelbestimmung in flüssigem Brennstoff und in Petroleum*. Die gewöhnlichen S-Bestimmungsmethoden, wie die von ESCHKA und CARIUS, erwiesen sich auf fl. Brennstoff, das als „liquid fuel“ zu Heizzwecken dienende, schwere Mineralöl, nicht anwendbar. Die Verff. von v. KONEK und von HEMPEL-GRAEVE (Z. f. angew. Ch. 17. 616; C. 1904. I. 1670) erfordern besondere Abänderungen und Vorsichtsmaßregeln. Folgende Arbeitsweise hat sich als zuverlässig erwiesen: Man versetzt 2—3 g des fl. Brennstoffs in einem geräumigen Platintiegel mit etwa 4 ccm rauchender HNO_3 , läßt den Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt einige Zeit, event. über Nacht stehen, mischt dann durch vorsichtiges Schwenken und erhitzt, sobald sich in der Kälte eine Rk. nicht mehr zeigt, den bedeckten Tiegel auf einem schwach erwärmten Wasserbade. Sobald die M. ruhig wird, erhitzt man nach Entfernung des Uhrglases, bis der Tiegelinhalt trocken geworden ist. Dann mischt man den Tiegelinhalt, gibt eine Decke dieses Gemisches und mit 6—8 g eines Gemisches von 10 g Soda und 2 g Salpeter und erhitzt über einem Pilzbrenner, wobei anfangs eine Reihe kleiner Entflammungen eintreten, die jedoch einen S-Verlust nicht verursachen. In der Schmelze bestimmt man SO_2 , wie üblich. Mit Petroleum, von dem man 10 g nimmt, verfährt man in gleicher Weise, verwendet aber etwa 12 g des Sodagemisches. Die Methode ist gleich gut auf Naphta und bituminöse Kohlen anwendbar, ebenso auf Torf, Braunkohlen u. Steinkohlen, bei denen die Ergebnisse mit denen nach der ESCHKASchen Methode übereinstimmen. In gleicher Art wurde schliesslich der Schwefel in anderen S-haltigen, mineralischen und organischen Stoffen bestimmt, wie fette Öle, Schwefelharnstoff, Methylenblau und Ultramarin, wobei die Ergebnisse mit den auf andere Weise bestimmten oder mit dem theoretischen S-Gehalt übereinstimmten. (Z. f. angew. Ch. 18. 1528—31. 22/9. [26/5.] Triest. Chem.-anal. Lab. MORPURGO-GOETZL.) Woy.

Carl G. Hinrichs, *Wie kann man die Nitrate bestimmt durch Diphenylamin erkennen?* Die bekannte blaue Färbung des Diphenylamins in Ggw. von konz. H_2SO_4 wird nicht durch NHO_3 allein, sondern auch durch andere Oxydationsmittel hervorgerufen. — Verwendet man an Stelle der konz. H_2SO_4 konz. Phosphorsäure, so ist das Resultat nur insofern ein anderes, als die Fl. beim Verdünnen mit W. ihre blaue Farbe behält. Wird die H_2SO_4 dagegen durch konz. HCl ersetzt, so tritt in der Kälte selbst in Ggw. einer beträchtlichen Menge von Nitraten die blaue Färbung nicht auf, vielmehr bedarf es hierzu einer Temperatursteigerung auf etwa 50° , bei verd. Lsgg. sogar bis zum Kp. Im Gegensatz zu den Nitraten rufen die Nitrite die blaue Färbung in Ggw. von konz. HCl bereits bei gewöhnlicher Temperatur hervor. Wie die Nitrite verhalten sich auch die übrigen Oxydationsmittel, wie H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2 , MnO_2 , PbO_2 , Chromate, Dichromate, Molybdate, Vanadate, Permanganate, Chlorate, Perchlorate, Jodate, Ferricyanide u. a. Bei den Jodaten ist die Färbung eine grünliche, später eine bräunliche; beim BaO_2 tritt die Rk. erst nach etwa einer Minute ein. Man hat sich also zunächst durch einen Vers. mit konz. HCl von der Abwesenheit der genannten Oxydationsmittel zu überzeugen, bevor man die Rk. mit konz. H_2SO_4 anstellt. — Das Diphenylamin ist in Eg. II.

Die Rk. mit Brucin und Ferrosulfat erfordert dieselben Vorsichtsmaßregeln; in Ggw. von konz. HCl tritt die Rk. erst beim Erwärmen ein. Brucin reagiert mit Nitriten nicht; befindet sich das Brucin jedoch in Ggw. von etwas Vanadat, so rufen einige Tropfen konz. HCl eine schöne, rote Färbung hervor. Die Ferricyanide etc. geben eine ähnliche Rk. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 33. 1002—5. 5/9.)

DÜSTERBEHN.

K. Farnsteiner, *Abänderungsvorschlag zu den „Vereinbarungen“ betreffend die Bestimmung der Salpetersäure in Fleisch und Fleischwaren.* In den „Vereinbarungen“ sind unter den zur Best. des Salpeters in Fleisch verwendbaren Methoden auch die beiden Reduktionsmethoden ULSCH u. BÖTTCHER genannt. Da durch Einw. von NaOH auf die Extraktstoffe des Fleisches erhebliche, auch durch MgO noch sehr beachtenswerte Mengen NH_3 abgespalten werden (s. folgendes Ref.), so sind alle Verf., welche auf einer Überführung in Ammoniak und nachheriger Befreiung des Ammoniaks durch Dest. in alkal. Lsg. beruhen, nicht anwendbar. Da hingegen das gasometrische Verf. von SCHLÖSING-WAGNER bei Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaßregeln durchaus befriedigende Ergebnisse liefert, so schlägt Vf. vor, zur Best. der Nitate in Fleisch und Fleischwaren künftighin ausschließlich das gasometrische Verf. anzuwenden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 329—30. 15/9. Hamburg. Staatl. hyg. Institut.) Woy.

W. Stüber, *Zur quantitativen Salpeterbestimmung im Fleisch.* Vf. hat auf Veranlassung von FARNSTEINER (s. vorst. Ref.) nach den „Vereinbarungen“ hergestellte Auszüge aus frischem Fleisch mit und ohne Reduktion nach ULSCH der Dest. mit NaOH und MgO unterworfen. Es gingen NH_3 -Mengen über, die bis 0,42% KNO_3 entsprachen. In allen Fällen wurde nach der Reduktion im Gegensatz zur direkten Dest. ein Mehr an Ammoniak bis zu 0,0631%, auf Salpeter berechnet, gefunden. MgO ergab etwa die Hälfte der durch NaOH gelieferten Menge. Dagegen wurden bei Anwendung von SCHLÖSING-WAGNER'Schen Methode vom eingewogenen Salpeter 99,58—102% gefunden. Als Zersetzungskolben dient ein SCHOTT'Sches 150 ccm-Kölbehen, das mit je 40 ccm gesättigter Eisenchlorürlsg. und 20%ig. HCl beschiebt wird. Man läßt die vorher ausgekochte Salpeterlsg. durch den Trichter mit Gummiregulierung tropfenweise in die sd. Eisenchlorürlsg. eintreten und spült 2—3mal mit ausgekochter HCl nach. Nach Beendigung der Gasentw. wird durch Abkühlen des Zersetzungskolbens eine Luftleere erzeugt, wonach bei erneutem Kochen sich noch einige kleine Gasblasen entwickelten. Das Stickoxyd wird direkt in einem SCHIFF'Schen Azotometer, der unten zwei Ansätze hat, aufgefangen. Als Sperrfl. dient eine etwa 20%ig. Natronlauge, die kurz vor dem Gebrauch $\frac{1}{4}$ Stunde im Kochen erhalten, schnell auf ungefähr 45° abgekühlt und noch warm in das Azotometer, das stets zuvor 2—3mal mit ausgekochtem W. ausgespült wurde, gefüllt wird. Der Zersetzungskolben wird erst vollständig entlüftet, ehe die Verb. mit dem Azometer hergestellt wird. Abgelesen wird nach etwa 2stünd. Stehen. Wie die mitgeteilten Verss. zeigen, ist die organische N-haltige Substanz des Fleisches ohne Einfluß auf die Ergebnisse. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 330—35. 15/9. Hamburg. Staatl. hyg. Institut.) Woy.

G. Fendler, *Über den Nachweis der Borsäure.* Vf. ist mit HEFELMANN (S. 565) der Ansicht, daß der Borsäurenachweis nach den „Ausführungsbest. zu dem Gesetze betr. die Schlachtvieh- u. Fleischschau vom 3. Juni 1900“ erst dann als erbracht anzusehen ist, wenn das Curcumapapier an der benetzten Stelle eine rote Färbung zeigt, die durch einen Tropfen Sodalslg. in Blau übergeht, daß also zweifelhafte Verfärbungen unberücksichtigt bleiben sollen. — Aus den tabellarisch zusammengestellten Resultaten einer eingehenden Unters. der Curcumark. folgert Vf., daß sich mit gutem Curcumapapier in Ggw. von 10% HCl noch 0,005% Borsäure einwandfrei nachweisen lassen. Hieraus ergibt sich, daß die Kurkumark. zu scharf ist, um in allen Fällen als Beweis für einen Zusatz von Borsäure zum Untersuchungsmaterial gelten zu können, weshalb diese Rk. nur als Auslesereaktion gehandhabt werden darf. Je mehr HCl zugegen ist, um so deutlicher und schärfer ist die Rk., aus praktischen Gründen sind jedoch mehr als 10% HCl nicht zu empfehlen. Zum

Hervorrufen der Farbenänderung durch Alkali ist 10 %ig. Ammoniakfl. am geeignetsten. Zur Herst. von *Curcumapapier* ist folgendes Verf. wegen seiner raschen Ausführbarkeit sehr zu empfehlen. Man löst 0,05 g Curcumin in 100 ccm 99 %ig. A., tränkt hiermit Filtrierpapierstreifen und trocknet dieselben im Dunkeln an der Luft.

Auch in bezug auf die Flammenrk. schließt sich Vf. der Ansicht HEFELMANN'S an, daß nach dem Sinne der amtlichen Vorschrift ein Borsäurezusatz erst dann nachgewiesen ist, wenn auch die Flammenrk. positiv ausfällt. Hinsichtlich der Empfindlichkeit der Methylalkohol-Wasserstoffmethode befindet sich jedoch Vf. mit v. SPINDLER (S. 166) nicht in Übereinstimmung. Nach der Methode mit reinem H ohne Erwärmen konnte Vf. nicht mehr als 3 mg, nach der Methode mit Leuchtgas unter Erwärmen nicht mehr als 2 mg Borsäure nachweisen. Sollten die Unterschiede in den vom Vf. u. v. SPINDLER beobachteten Empfindlichkeitsgrenzen subjektiver Natur sein, so würde die Flammenrk. den Wert als ausschlaggebender Faktor verlieren. Lassen sich aber tatsächlich nach der Vorschrift der Ausführungsbest. nicht weniger als 3 mg, das heißt 1 cg Borsäure in 100 g Fleisch, durch die Flammenrk. nachweisen, so ist eine weitergehende Unters. unnötig. In zweifelhaften Fällen sollte die Borsäuremenge nach dem Verf. von HEBEBRAND annähernd quantitativ bestimmt werden.

Außer dem Curcumafarbstoff lassen sich auch die Farbstoffe des Saflors u. der Ringelblume als Borsäurereagenzien benutzen, doch mißt Vf. diesen Rkk. keine praktische Bedeutung bei. (Apoth.-Ztg. 20. 757—58. 20/9. 765—68. 23/9. 777—79. 27/9. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.)

DÜSTERBEHN.

B. Neumann, Bestimmung von metallischem Eisen neben Eisenoxydul und Eisenoxyd. Bei festen Substanzen (Schlacke, Walzensinter etc.) kann man, handelt es sich nur um mechanische Einmischung von Eisen, letzteres sicher quantitativ aus der sehr fein zerkleinerten Probe mit einem Magneten entfernen und die Best. der anderen Bestandteile in üblicher Weise vornehmen. Andernfalls erwärmt man die fein gepulverte Substanz mit einer gemessenen Menge einer CuSO_4 -Lsg. bekannten Gehaltes und bestimmt entweder direkt die dem vorhandenen metallischen Eisen äquivalente Menge ausgefallten Cu nach dem Auswaschen oder ermittelt sie (besser) durch Differenz aus dem Cu-Gehalt der unverbrauchten Lsg. In einer zweiten Probe mißt man den sich beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 entwickelnden H. Ein Teil desselben reduziert Fe_2O_3 zu FeO. Man titriert dann mit KMnO_4 und bringt von der so gefundenen Eisenoxydulmenge die vorher bestimmte Fe-Menge, auf FeO umgerechnet, in Abzug. Man rechnet hierauf aus, wieviel H diese Fe-Menge entwickelt, zieht von dieser Menge den aufgefangenen H ab u. findet so durch Differenz, wieviel Oxydul durch H aus dem Oxyd gebildet ist. Bringt man diese Oxydulmenge auch noch von dem vorher titrierten Gesamtoxydul in Abzug, so erhält man die Menge des ursprünglich vorhandenen Oxyduls. Aus der Best. des Gesamteisengehalts in einer dritten Probe läßt sich dann leicht auch durch Abzug von Metall und Oxydul der Oxydgehalt der Probe berechnen. (Stahl u. Eisen 25. 1070. 15/9.)

ROTH-Breslau.

Carl Goldschmidt, Quantitative Bestimmung des Goldes. Zur quantitativen Abscheidung von Au aus seinen Lsgg. erhitzt man diese in Gefäßen aus Ni oder seinen Legierungen; das abgeschiedene Au bildet ein bräunliches Pulver. (Pharm. Centr.-H. 46. 736. 21/9.)

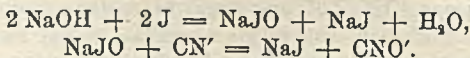
BLOCH.

Seyewetz u. Bardin, Über die Bestimmung des Acetaldehyds. (Vgl. SEYEWETZ und GIBELLO, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 691; C. 1904. II. 263). Um eine Crotonisierung u. Verharzung des Aldehyds zu verhüten (vergl. S. 753), muß man die zu titrierende Lsg. auf einen Aldehydgehalt von 7—8%, verd. Man trägt 10 ccm

dieser Lsg. in 40 ccm zuvor genau neutralisierter, 10%-ig. Natriumsulfatlsg. ein und titriert mittels H_2SO_4 von bekanntem Gehalt in Ggw. von einem Tropfen 2%-ig. alkoh. Phenolphthaleinlsg. Um Verluste an Aldehyd beim Verdünnen u. Vermischen zu vermeiden, kühlt man die Fl. zweckmäÙig auf 4–5° ab. Aus dem Verbrauch an S. berechnet sich der Aldehydgehalt der Fl. wie folgt: $2Na_2SO_3 + 2CH_3 \cdot CHO + H_2SO_4 = (NaHSO_3 + CH_3 \cdot COH)_2 + Na_2SO_4$. Die Ggw. von A., Paraldehyd u. Acetal stört die Best. nicht. Freie Essigsäure ist getrennt zu bestimmen. Auffallend ist, daÙ der Paraldehyd im Gegensatz zum Trioxymetylen sich in Ggw. von SS. in der Natriumsulfatlsg. weder löst, noch mit derselben reagiert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1000—2. 5/9. Lyon. École industr. de chimie.) DÜSTERBEHN.

M. Kutscherow, *Über die sogenannte Vanillinreaktion der Ketone*. Die Arbeit von ROSENTHALER (Z. f. anal. Ch. 44. 292; C. 1905. I. 1740) veranlaÙt den Vf. zur Bekanntgabe seiner Verss., Ketone im denaturierten Spiritus durch Farbenrkk. nachzuweisen. Bei Anwendung von Vanillin in Ggw. starker HCl waren die Farbenrkk. unzuverlässig. Als S. erwies sich dagegen konz. H_2SO_4 , D. 1,84, sehr brauchbar. Eine Lsg. von 0,3 g Vanillin in 5 ccm reinem A. gibt mit 1 ccm der H_2SO_4 keine Rk., oder eine schwach gelbliche Färbung, je nach dem Grade der Reinheit des Spiritus. Wenn jedoch der Spiritus etwa 1% Keton enthält, so tritt sofort eine intensive, schöne Färbung auf, bei Aceton karminrot, bei den übrigen Ketonen blau, bisweilen mit einer Nuance vom Grün (Methylbutylketon), die bald wieder verschwindet. Auf Zusatz von W. verschwindet bei Aceton die karminrote Farbe u. geht in Citronengelb über. Die blaue Färbung bei den höheren Ketonen bleibt jedoch bestehen und nimmt nur an Intensität ab, wie es beim Verdünnen von gefärbten Lsgg. mit indifferenten Lösungsmitteln der Fall ist. Wenn man aber zu den durch Wasserzusatz verd. Lsgg. Kali- oder Natronlauge bis zur alkal. Rk. zusetzt, so nimmt die gelb gefärbte Acetonlsg. eine intensiv orangerote Färbung an, während die Lsgg. der übrigen Ketone entfärbt werden oder richtiger eine schwach gelbe Färbung annehmen. Für die qualitative Best. ist es am einfachsten, das Vanillin in fester Form (in Kristallen) zu verwenden. Will man den Ketongehalt aus der Stärke der Färbung annähernd bestimmen, so ist eine Lsg. von 15 g Vanillin in 100 ccm A. am besten verwendbar. Von dieser Vanillinlsg., die immer frisch bereitet sein muÙ, setzt man 2 ccm zu 3 ccm der zu untersuchenden Lsg. u. fügt dann 1 ccm konz. H_2SO_4 hinzu. Das Auftreten eines grünen Farbertones beim Verdünnen mit W. zeigt die Ggw. von Aceton an, das weiter bei Übersättigung mit Lauge eine orangerote Färbung verursacht. Diese Farbenrkk. ist für Aceton sehr empfindlich. Amylalkohol und Furfurol stören die Rk. nicht, dagegen Aldehyd, das selbst Farbenrkk. gibt. Bei einem Aldehydgehalt von mehr als 0,3 g im Liter destilliert man die Fl. in einem kleinen Kolben unter Anwendung eines Dephlegmators zur Hälfte ab und stellt die Rk. mit dem Rückstande an. (Z. f. anal. Ch. 44. 622—25. September. [Mai.] St. Petersburg. Chem. Centrallab. d. Finanzministeriums.) Woy.

E. Rupp, *Über titrimetrische Bestimmungen und Trennungen von Cyaniden, Rhodaniden und Chloriden*. Die Best. von Cyaniden auf jodometrischer Grundlage ist in ätzalkal. Lsg. ausführbar, wobei das Cyanion zum Cyansäureion oxydiert wird:



10 ccm einer etwa 4%-ig. KCN-Lsg. wurden mit 5–20 ccm n. Kalilauge in einer Stöpselflasche gemischt, hierzu unter Umschwenken 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. gefügt, nach verschieden langem Stehen auf 100 ccm verd., mit verd. HCl an-

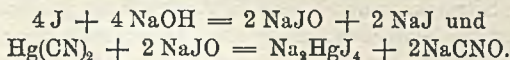
gesäuert und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. = 3,25 mg KCN. 10 ccm Lauge genügen, in der Kälte 3 Stunden, bei Wasserbadtemperatur $\frac{1}{2}$ Stunde Reaktionszeit. Die Reihenfolge der Zusätze muß eine bestimmte sein, es muß die Jodlsg. zur alkal. Cyanidlsg., oder zu Jod + Cyanid die Lauge gefügt werden, sonst findet die Oxydation nicht statt. Ammoniumsalze dürfen nicht anwesend sein. In gleicher Weise lassen sich Rhodanide bestimmen, gleichfalls nur in Abwesenheit von Ammoniumsalzen. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. = 1,2125 mg KCNS.

Cyanide sind in dicarbonatalkal. Lsg. durch Jod quantitativ oxydierbar im Sinne der Gleichung: $CN' + J_2 = JCN + J'$. Säuert man das jodkaliumhaltige Oxydationsgemisch an, so wird, wie früher gezeigt wurde, ebensoviel Jod wiederum in Freiheit gesetzt, als zuvor gebunden worden. Der Verbrauch ist in diesem Falle also gleich Null. $JCN + HJ = J_2 + HCN$. Rhodanide, derselben Behandlung unterworfen, erfordern in erster Reaktion 8 Atome Jod zur Oxydation: $CNS' + 8J = CNJ + SO_3 + 7J'$. In zweiter Rk. werden wie oben wiederum 2 Atome Jod in Freiheit gesetzt, $JCN + HJ = J_2 + HCN$, so daß also in saurer Lsg. in Summa 6 Atome Jod durch ein Rhodanion verbraucht werden. Es ist somit aus einem Gemische von $CN' + CNS'$ das Rhodanid glatt titrierbar in der Weise, daß ein aliquoter Teil des Untersuchungsmaterials mit einem Überschuß von Jodlsg. und ca. 2 g Mononatriumcarbonat ca. 4 Stunden sich selbst überlassen wird. Hiernach säuert man mit Salzsäure vorsichtig an und titriert den Jodüberschuß durch Thiosulfat mit Stärkelsg. als Indikator zurück. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. = 0,9666 mg CNS. $CN + CNS$ titriert man in ätzalkal. Lsg. oder auch weniger gut in $KHCO_3$ -Lsg., indem die Rücktitration überschüssigen Jods nach 3—4 stdg. Einwirkungsdauer direkt, also ohne vorhergehende Säuerung durchgeführt wird.

In Lsgg., die weder freies Alkali, noch freie S. enthalten und farblos sind, kann bei richtiger Wahl der Jodwasserstoffneutralisatoren sowohl das Rhodanid, wie auch das Cyanid für sich titriert werden. Behufs Ermittlung des Rhodanids wird mit Jod + Dicarbonat oxydiert, gesäuert und der Jodüberschuß zurückgemessen. Das Cyanid läßt sich nicht nur in Ggw. von $KHCO_3$, sondern auch bei Anwendung einer größeren Menge von Natriumacetat oder Natriumkaliumtartrat direkt mit $\frac{1}{10}$ -n. Jod titrieren.

Da die jodometrische Best. von Cyan- und Rhodanwasserstoff durch die Ggw. von Chloriden in keiner Weise beeinträchtigt wird, so läßt sich eine Best. dieser drei Ionenarten in Mischungen leicht dadurch erreichen, daß in einem Lösungsteile des Untersuchungsmaterials die Summe aller drei Verbb. mit Silberlsg., in einem weiteren Materialteile auf jodometrischem Wege Cyanid nebst Rhodanid und in einer letzten Titration das Rhodanid ermittelt wird. (Arch. der Pharm. 243. 458 bis 467. 19/8. [25/7.] Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) Woy.

E. Rupp, Über eine Gehaltsbestimmung des officinellen Quecksilbercyanids. Die Gehaltsbest. des Quecksilbercyanids läßt sich einfach und genau durch Oxydation des Cyanions zum Cyansäureion mit alkal. Jodlsg. ausführen nach den Gleichungen:



$\frac{1}{10}$ -n. = 6,302 mg $Hg(CN)_2$. Man löst 1 g des Präparats in W. zu 100 ccm und gibt zu 10 ccm der Lsg. + etwas W. + 10—20 ccm n. KOH unter Umschwenken 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., läßt 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder 20—30 Minuten im Wasserbade stehen, verd. mit W. auf ungefähr 100 ccm, säuert mit verd. HCl (10—20 ccm) an und titriert nach 1—2 Minuten das ausgeschiedene Jod mit oder ohne Anwendung von Stärkelsg. als Indikator zurück.

Die Reihenfolge der Reagenzienzusätze ist innezuhalten. Auch bei der Gehaltsbest. von *Chloralhydrat* (Arch. der Pharm. 241. 326; C. 1904. II. 686) muß die erforderliche Laugenmenge zur Mischung aus Jod- und Chlorallsg. gegeben werden, anderenfalls tritt keine Oxydation ein. An Stelle von alkal. Jodlsg. kann auch Bromlauge angewendet werden. (Arch. der Pharm. 243. 468—69. 19/8. [26/7.] Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) Woy.

Carl Neuberg, *Notiz über den Nachweis von Fruktose neben Glucosamin*. Bei der Hydrolyse von Glucoproteiden können Traubenzucker, Fruktose u. Glucosamin nebeneinander auftreten. Die beiden ersten lassen sich mittels Methylphenylhydrazin nebeneinander erkennen; weniger bekannt ist das Verhalten des Glucosamins zu Methylphenylhydrazin. Bekanntlich hat LOBRY DE BRUYN gezeigt, daß freies Glucosamin sich unter bestimmten Bedingungen in das Fruktosamin umlagert. Zur Darst. des Methylphenylosazons aus Fruchtzucker haben NEUBERG u. STRAUSS (Ztschr. f. physiol. Ch. 36. 233; C. 1902. II. 1156) 2 Wege angegeben: entweder das Gemisch der Komponenten 3—5 Minuten auf sd. Wasserbade zu erhitzen und dann bei Zimmertemperatur zu belassen oder während 24 Stunden ein Brutschrank auf 40° zu erwärmen. Im letzten Falle entsteht nun infolge Umlagerung aus dem essigsäuren Glucosamin eine geringe Menge Methylphenylosazon, so daß es sich empfiehlt, um ein für alle Fälle brauchbares Verf. zu haben, die Komponenten mit essigsäurem Methylphenylhydrazin nur 3—5 Minuten zu erhitzen und dann auf Zimmertemperatur abkühlen zu lassen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 500. 29/8. [23/7.] Berlin.) NEUBERG.

A. Beythien, *Über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung von Fruchtsaftaschen und ihrer Alkalität*. Trotz des entschiedenen Widerspruches, den die Veröffentlichung von EVERS über die Aschenalkalität von Himbeersüften im Kreise der Nahrungsmittelchemiker gefunden hat, fährt EVERS auch jetzt noch fort, in gerichtlichen Gutachten die von SPAETH geschaffene Grundlage der Himbeersirupbeurteilung als falsch und durch seine eigene Arbeit widerlegt hinzustellen. Vf. teilt Aschenanalysen verschiedener Fruchtsäfte mit, berechnet aus ihnen unter Berücksichtigung der P_2O_5 die Alkalität der Asche und findet wiederum das Verhältnis der Mineralstoffe zu ihrer Alkalität zwischen 1:10 und 1:15 liegend. Auf Grund der mitgeteilten Aschenanalysen folgert Vf., daß die EVERSschen Zahlen selbst an ganz abnormen Säften gar nicht gewonnen sein können, sondern daß das von ihm mitgeteilte Verhältnis von Mineralstoffen zur Alkalität eine analytische Unmöglichkeit ist. Vf. spricht die Erwartung aus, daß die unrichtigen EVERSschen Befunde in Zukunft nicht weiter zur Grundlage von Gutachten benutzt werden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 339—47. 15/9. [Juli.] Dresden. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) Woy.

Josef Adorján, *Der Wert der Nitratreaktion zur Erkennung des Wässerns der Milch*. Vf. beantwortet die gestellte Frage, welchen Wert die Nitratrk. zur Beurteilung einer stattgehabten Milchwässerung hat, dahin, daß dieser Wert ein nur geringer ist. Die Nitratrk. kann, allein in Anwendung genommen, nur den Verdacht einer Fälschung erwecken, aber eine beweisende Kraft besitzt sie nicht. Diese Feststellung erfolgte, weil neuerdings mehrere App. angeboten werden, die Milchgenossenschaften u. anderen Milchinteressenten durch die Nitratrk. mit Formaldehyd u. Schwefelsäure angeblich die sichere Erkennung gewässerter Milch versprechen. Vf. warnt einerseits vor voreiligen Schlüssen bei Eintritt der Nitratrk. und sieht andererseits in dieser Prüfungsweise geradezu einen Schutz für Fälscher mit nitratfreiem W. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 846—51. Sept. Ungarisch. Altenburg. Kgl. ung. Versuchsstation für Milchwirtschaft.) Woy.

Karl Fischer, *Über anormale Butter*. Im April d. J. wurde wiederholt Butter derselben Herkunft untersucht, die RMZ. 16,8—19,3, VZ. 206,7—213,0, Mol.-Gew. der nicht flüchtigen unl. Fettsäuren 271,0—272,2, Jodzahl 42,0—44,4, F. 39,2—44,2°, E. 27,8—31,4 zeigten. Wie die Stallprobe ergab, stammte die Milch von 4 gesunden Rindern holländischen Kühen leichteren Schlages, die als Futter eine Mischung von Erdnußmehl, Leinmehl und Baumwollsaatmehl mit geringer Beigabe von Heu und Stroh erhielten. Das selbst verbutterte Fett wich nur unwesentlich von obigen Zahlen ab. Die Kühe wurden sodann geweidet, das Butterfett zeigte nach achttägigem Weidegange noch gar keine Veränderung, hatte nach 14 Tagen Weidegang RMZ. 23,6, VZ. 215,3, nach 5 Wochen RMZ. 22,2, VZ. 212,4. Die Frage, wodurch die abnorme Beschaffenheit der Butter bedingt ist, blieb bisher ungel. Dieselbe Rasse gibt in anderen Wirtschaften derselben Gegend Fett mit recht hoher RMZ., als niedrigste wurde sonst 26,1 gefunden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 10. 335—39. 15/9. Bentheim. Chem. Lab. der Auslandsfleischschau.)

WOY.

H. Sprinkmeyer und **H. Wagner**, *Beiträge zur Kenntnis des Sesamöles*. Vff. teilen Analysen von Sesamöl mit, das aus indischer, levantinischer u. afrikanischer Saat teils durch k., teils durch w. Pressung erhalten war, teils durch Extraktion mit Ä. oder PAe. Es weisen die Konstanten der k. u. w. gepressten Öle aus derselben Saat keine wesentlichen Unterschiede auf; auch zeigen die Konstanten des levantinischen Sesamöles denen des indischen Öles gegenüber keine oder nur ganz geringe Abweichungen. Dagegen nimmt das afrikanische Sesamöl in Bezug auf das Drehungsvermögen, die Brechungszahl, Jodzahl des Öles, Jodzahl der wasserunl. und Jodzahl der fl. Fettsäuren eine gesonderte Stellung ein,* indem genannte Konstanten bei afrikanischem Öl durchweg höher liegen als bei den beiden anderen Ölen. Hierin weicht der Befund der Vff. von den Angaben von UTZ (Pharm. Zeitung 45. 490; C. 1900. II. 293) ab. Die erstgenannten Öle hatten D¹⁵. 0,9225 bis 0,9244, Polarisation +1,03°, Brechungszahl bei 25° 68,0—68,2, bei 40° 59,6 bis 60,0, Jodzahl 108,11—108,84, VZ. 188,8—190,2, HEHNERsche Zahl 95,01—95,62, RMZ. 0,17—0,40. Das afrikanische Sesamöl hatte Polarisation +1,42°, Brechungszahl bei 25° = 69,2, bei 40° 60,6, Jodzahl 113,9—114,1, VZ. 188,3—189,6, HEHNERsche Zahl 95,2—95,86, RMZ. 0,28—0,30. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 10. 347—53. 15/9. Goch. Staatl. chem. Untersuchungsamt f. d. Auslandsfleischschau.)

WOY.

H. P. T. Oerum, *Quantitative Indikanbestimmung im Harn mit dem Meisling'schen Kolorimeter*. Vff. geht von der BEYERINK-BOUMASchen Methode (Ztschr. f. physiol. Ch. 32. 82; C. 1901. I. 917) aus, die darauf beruht, daß man das aus dem Harn frei gemachte Indoxyl mit Isatin in salzsaurer Lsg. zu Indigorot kondensiert. Letzteres läßt sich nun in kleinster Menge mit großer Schärfe im MEISLING'schen Kolorimeter ermitteln; die nähere Beschreibung des letzteren befindet sich in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 43. 138. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 459—65. 29/8. [14/7.] Kopenhagen. Lab. des Kgl. Friedrichs-Krankenhauses.)

NEUBERG.

Adolf Jolles, *Über Pentosurie und den Nachweis der Pentosen im Harn*. Zur Identifizierung der Pentose schlägt Vf. vor, eine kleine Probe der Phenylhydrazinverb. mit ca. 4 ccm Vanillin-Salzsäure (1 g Vanillin in 100 ccm 10%ig. HCl) in einem Reagensglase zu versetzen und umzuschütteln. Es entsteht dann schon in der Kälte eine intensive Rotfärbung. Dextrose und Lävulose zeigen unter gleichen Verhältnissen keine Veränderung. Die genannte Rk. beruht offenbar auf der leichteren Zersetzlichkeit des Pentosazons. — Zum einwandfreien Nachweis der Pentosen im Harn empfiehlt Vf. folgendes Verf. 10—20 ccm Harn werden mit entsprechenden Mengen essigsäurem Natrium und Phenylhydrazin versetzt, ca.

1 Stunde im Wasserbade gekocht, dann durch etwa 2 Stunden in k. W. stehen gelassen. Der entstandene Nd. wird auf ein Asbestfilter gebracht, einmal mit k. W. ausgewaschen, dann Filter samt Inhalt in ein Destillierkölbchen gebracht. Hierauf fügt man 20 ccm destilliertes W. und 5 ccm konz. HCl hinzu und destilliert ca. 5 ccm in eine in k. W. befindliche Epruvette ab, welche vorher mit ca. 5 ccm destilliertem W. beschickt wurde. Bei Ggw. von Pentosen gibt 1 ccm des Gemisches beim Kochen mit 4 ccm des BIALSche Reagens (1 g Orcin in 500 ccm konz. HCl gel. und zur Lsg. 20–30 Tropfen 10%ig. FeCl₃-Lsg. zugesetzt) eine intensive Grünfärbung. (Pharm. Post 38. 553–54. 1/10.)
ABDERHALDEN.

H. Wislicenus, *Zur Gerbstoffbestimmung und Hautpulverfrage.* (Z. f. anal. Ch. 44. 626–32. Sept. — C. 1905. II. 577.)
WOY.

Oefele, *Vorschlag zu einem Analysengang einer chemischen Sputumuntersuchung.* Der Vorschlag befasst sich mit der Vorbereitung, Vorunters., der chemischen und mkr. Unters. des Sputums. Die Vorbereitung besteht in der Abgabe einer weithalsigen, sterilisierten, mit einer abgewogenen Menge sterilisierten W. beschickten Flasche an den Kranken zum Aufsammeln des Sputums während eines bestimmten Zeitabschnittes. Die Vorunters. umfasst das Wägen des abgelieferten Sputums, die Berechnung der Stundenzahl, in welcher diese Menge Sputum gesammelt worden ist, das Schätzen der Farbe, der Durchsichtigkeit, des Geruches und der Konsistenz, die Feststellung der Ggw. oder Abwesenheit fester Gebilde, die Best. der D. nach KOSSEL, des Gefrierpunktes und der Leitfähigkeit. Die chemische Unters. betrifft die Ermittlung der Rk., die Best. der Trockensubstanz, der Asche, des P₂O₅-Gehaltes dieser Asche, des Albumins, der durch SS. aus den Mucinen abspaltbaren Dextrose u. die Berechnung des Mucingehaltes hieraus, sowie die Ermittlung des Sputumrestes nach OEFELE. Die mkr. Unters. endlich erstreckt sich auf die Ggw. von abgestoßenen Formelementen und auf pathologisch-chemische Umlagerungen. (Pharm. Centr.-H. 46. 770–72. 5/10. Neuenahr.)
DÜSTERBEHN.

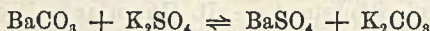
Eug. Collin, *Über die Zusammensetzung und Analyse der für die Tiere bestimmten Nährpulver.* Die im Handel befindlichen Nähr- oder Fresspulver enthalten von Pflanzenpulvern in der Regel Süßholz, Eibisch, Enzian, Fönümgräcum und Kümmel, von Salzen NaHCO₃, NaCl, Na- u. Ca-Phosphat. Der Rest ist Mehl, häufig auch Kleie und Ölkuchen, vermischt mit Spelz, Samenschalen und Sägemehl. Vf. beschreibt den Gang der Unters. und das mkr. Bild der einzelnen in Betracht kommenden Bestandteile, so von Leinsamen, Leinölkuchen, Fönümgräcum, Arachisölkuchen, Arachisschalen, Baumwollsamens-, Kokosnuß-, Sesam- u. Mohnölkuchen, Getreide- u. Reisspelz. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 289–99. 1/10.)
DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

W. Meyerhoffer, *Über einige technische Anwendungen der Phasenlehre.* Eine chemische Verb. ist eine homogene M., in der 2 oder mehrere Elemente in ganz-zahligen Verhältnissen zusammentreten. Beim Begriff der Phase fehlt diese letztere Bedingung, die Phase ist daher der weitere Begriff. Die Phasenlehre gibt die Bedingungen der Koexistenz mehrerer Phasen; sie ist daher für die Technik von großer Bedeutung. Diese wird zunächst an dem Beispiel der *fraktionierten Destillation* erläutert. Bei zwei Fl. mit verschiedenen Kpp. sind drei verschiedene Fälle zu unterscheiden, nämlich 1. die Taukurve und die Siedekurve berühren sich nicht, 2. sie berühren sich in einem Maximum, 3. sie berühren sich in einem Minimum.

Beispiel für 1. ist $C_6H_6 + CS_2$, für 2. $HNO_3 + H_2O$, für 3. $C_2H_6O + H_2O$. Die Berührungspunkte werden Kongruenzpunkte genannt; an ihnen destilliert die Fl. ohne Konzentrationsänderung. Bei der *Rektifikation des Alkohols* kann daher der Dampf niemals reicher an A. werden, als dem Kongruenzpunkt entspricht, nämlich nie mehr als 96% A. enthalten.

Bei der Umsetzung zweier Salzpaare, z. B.:



ist nur das eine Salzpaar bei bestimmter Temperatur beständig, nämlich das der linken Seite. Trotzdem läßt sich keine gesättigte Lsg. dieses Salzpaares herstellen, ohne daß sich $BaSO_4$ ausscheidet, und K_2CO_3 in Lsg. geht. Man bezeichnet ein solches Salzpaar, das nur unter Ausscheidung eines dritten Salzes in Lsg. geht, als in seinem Umwandlungsintervall befindlich. Folgende Tabelle enthält eine Übersicht über die technische Gewinnung von Salzen auf dem Wege der doppelten Umsetzung.

Das zu gewinnende Salz gehört:

I. zum labilen Salzpaar.

- a) *Glaubersalzdarst.* in Stafsfurt. $MgSO_4 + NaCl$ sind stabil und scheiden in Berührung mit W. $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ aus.
- b) $MgSO_4 + KCl$ sind stabil und scheiden $K_2SO_4 \cdot 2 MgSO_4$ (*Langbeinit*) aus.

II. zum stabilen Salzpaar.

A. Dasselbe befindet sich außerhalb des Umwandlungsintervalls. Beispiel: Konversionssalpeter, $KNO_3 + NaCl$.

B. Innerhalb des Umwandlungsintervalls.

- a) *Solvay-Prozess*: $NaHCO_3 + NH_4Cl$ sind stabil und scheiden mit W. NH_4HCO_3 ab.
- b) $Ba(NO_3)_2$ nach WITT und LUDWIG. $Ba(NO_3)_2 + NaCl$ sind stabil und scheiden $BaCl_2$ ab.

Diese einzelnen Prozesse werden eingehend erläutert. (Verh. d. Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes 1905. 159—76. [6/3.*] Sep. v. Vf.) SACKUR.

Giovanni Calvi, *Beitrag zum Studium des künstlichen Eises*. I. Wie man bei der Probenahme zur chemischen Analyse des Eises verfahren muß. Das künstliche Eis besteht fast immer aus 2 Teilen, einem durchsichtigen kristallinischen und einem weniger reinen, opaken, schneeigen. In dem letzteren

	Schmelzw. samt Rückstand	Schmelzw., dekantiert v. Rückstand	Schmelzw. des kristallin. Teiles des Eises
Trockenrückstand bei 100°	275	167	Geringe Spuren
Trockenrückstand bei 180°	263	158	" "
Glührückstand	241	152	" "
Flüchtige und organische Substanzen	22	6	" "
SiO ₂	17,4	8,9	0
SO ₂	14,3	6,3	0
CaO	55,0	28,7	0
MgO	31,0	16,5	0
Cl	12,3	12,0	0
Nitrat-N	1,8	1,6	0
Nitrit-N	0,032	0,032	0
Ammoniak-N	0,145	0,140	0,013
Albuminoid-N	0,053	0,037	0,009
Oxydierbarkeit (nach KUBEL)	0,914	0,528	0,247

finden sich auch die Hauptverunreinigungen des Eises. Man schneidet aus dem Eis ein vollständiges Parallelepipèd aus, befreit es von etwaigen mechanischen Verunreinigungen (Sägespänen, Fetzen etc.), wäscht mit destilliertem W. u. achtet auf die physikalische Beschaffenheit des Eises, auf die in ihm vorhandenen heterogenen Bestandteile etc. Sodann läßt man das Eis in einem passenden bedeckten Gefäß an einem nicht zu warmen Orte schmelzen und analysiert dann das Schmelzwasser samt dem etwaigen unl. Rückstand. — II. Chemische Selbstreinigung des Eises. Die chemische Unters. einer künstlichen Eisprobe ergab die obigen Zahlen (mg im l).

Danach sind die im W. vorhandenen weniger l. Salze beim Erstarren etwa zur Hälfte ungel. geblieben und finden sich beim künstlichen Eis im centralen schneeigen Teil. In diesem finden sich auch die l. Salze des W. wieder, ferner seine organischen Bestandteile, während der äußere kristallinische Teil des Eises in chemischer Hinsicht mit destilliertem W. zu vergleichen ist. Nur bei Eis aus sehr unreinem W. werden sich in diesem Teil organische Verunreinigungen finden. (Giorn. Farm. Chim. 54. 385—89. 15/9. Turin. Chem. Lab. dell' Ufficio d'Igiene.)
ROTH-Breslau.

F. Bosshard u. A. Häuptli, *Explosion einer Sauerstoffflasche*. Im April ds. J. explodierte im Technikum Winterthur eine Sauerstoffflasche unter Anrichtung großen Materialschadens u. Tötung der mit der Flasche hantierenden Person. Es konnte festgestellt werden, daß die explodierte Stahlflasche ein explosives Gemenge von O mit 20,1 Vol.-% H enthalten hatte. Im Augenblick der Explosion war ein Probiermanometer auf die Flasche geschraubt. Die Verbindungsstücke der Flasche mit diesem Manometer enthielten Schmieröl. Das Verschlusventil der Flasche war geöffnet worden, so daß das Gas in das Manometer einströmen und in dem Verbindungsrohr und Manometer eine Kompression, damit aber auch eine starke Temperaturerhöhung der eingeschlossenen Luft bewirken mußte. Infolge dieser Temperaturerhöhung ist augenscheinlich das Schmieröl durch den komprimierten Sauerstoff entzündet worden u. brachte das explosive Gas in der Flasche zur Explosion.

Der Sauerstoff war in einer Fabrik durch Elektrolyse hergestellt worden. Vff. geben eine eingehende Beschreibung seiner Gewinnung und erörtern die Umstände, durch welche es möglich gewesen ist, daß ein derartig hoher H-Gehalt in die Stahlflaschen gelangen konnte. Vor allem hatte es an einer genügenden Kontrolle der Zus. der erhaltenen Gase und sachkundiger Betriebsaufsicht gefehlt. (Z. f. angew. Ch. 18. 1531—40. 22/9. [15/7.] Winterthur.)
WOY.

F. Winteler, *Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses*. Vfs. Arbeit bezweckt, nachzuweisen, wem wir die Prinzipien und auch eine Reihe heute tatsächlich im Grofsbetriebe ausgeführter Einzelheiten der Apparatur des Schwefelsäurekontaktverf. verdanken, da ältere Arbeiten, wie solche von PHILIPS, MAGNUS und DÖBEREINER aus den 30er Jahren, von WÖHLER, SCHEERER aus den 50er Jahren meist entweder nicht bekannt sind oder nur oberflächlich erwähnt werden. (Z. f. angew. Ch. 18. 1512—16. 22/9. [1/7.]
WOY.

Schucht, *Über die freie Säure im Superphosphat, ihr Verhalten im Ammoniak-superphosphat und ihre Bestimmung*. Ein Superphosphat ohne freie S. gibt es nicht; es finden sich alle Formen der Phosphorsäure nebeneinander vor, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$ bezw. $\text{Fe}(\text{Al})\text{H}_6(\text{PO}_4)_3$, H_3PO_4 , indem ein Gleichgewichtszustand eintritt, infolgedessen die bekannten Aufschliersrkk. in der Praxis nebeneinander verlaufen. Die freie S. ist nötig, um die l. gemachte H_3PO_4 l. zu halten; ihre Menge richtet sich nach den vorhandenen Mengen von Sesquioxyden und der gebundenen SiO_2 . Bei mehr als 2% Sesquioxyden im Phosphat vermag die freie S.,

selbst bei großem Überschuss, den Rückgang der in W. l. Phosphate nur bis zu einem bestimmten Zeitpunkte zu verhindern. Zur Best. der freien S. sind seit 1888 die A.- und Ä.-Extraktionsmethoden im Gebrauch, die aber nach Vf. Fehlerquellen enthalten. So ist besonders das Trocknen des Superphosphats vor der Extraktion unstatthaft, weil infolge der Erwärmung Zers. und Umsetzungen eintreten, ferner ist auch die Extraktion in der Wärme, das Verdampfen des Lösungsmittels etc. nach der A.-Methode von Nachteil. (Vgl. auch HERZFELDER [Berichte des V. Internationalen Kongresses für angew. Chemie Sekt. VII., Ber. III. S. 862] über die Ä.-Methode, die sich nach Vf. für Betriebszwecke nicht eignet.) Ein gutes Extraktionsmittel ist nach Vf. das Aceton, da es bei gewöhnlicher Temperatur die freie S. schnell löst, aus der Originalware keine H_3PO_4 neu aus sauren phosphorsauren Salzen entstehen läßt und die direkte Titration gestattet. Aceton liefert mit H_3PO_4 ein durch W. zersetzbares Kondensationsprod.

Zur Best. selbst wäscht man 5 g Originalsuperphosphat auf dem BÜCHNERSCHEN Schnellfiltriersiebe von 9 cm Durchmesser (zu beziehen von FRZ. HUGERSHOFF, Leipzig), auf dem die Probe auf Filterunterlage in dünner Schicht gleichmäßig verteilt ist, mit reinem, neutralem, wasserhellem Aceton ca. 10 Male aus, eventuell unter Zuhilfenahme einer Saugpumpe, so daß jedesmal die Schicht bedeckt ist. Es werden hierzu etwa 75 ccm Aceton verbraucht, das schnell durchs Filter laufen muß. Die Lsg. der sauren phosphorsauren Sesquioxide in Superphosphatwasser fließt unzers. durch das Filter, trübt sich aber im Glase durch überschüssiges Aceton von ausgeschiedenem $Fe(Al)PO_4$. Was von den sauren phosphorsauren Sesquioxiden auf dem Filter nicht gel. wird, bleibt, als in Aceton unl., unzers. zurück. Nach Zusatz von etwa 400 ccm W. tritt Klärung ein, indem die abgetrennte H_3PO_4 auf das basische Salz wieder lösend wirkt. Nach Hinzufügung von neutralem oxalsauren Kalium u. neutralem Kochsalz wird mit $\frac{1}{2}$ -n. Lauge u. Methylorange titriert. An trüben Tagen empfiehlt es sich, die Fl. durch gesammeltes Licht (große, volle Spritzflasche) zu beleuchten. Da aber trotzdem der Farbenübergang von Rot in Gelb für die meisten Augen schwer zu erkennen ist, bedient man sich zweckmäßig eines hellblauen Titrierglases (Bezugsquelle: FRZ. HUGERSHOFF, Leipzig) auf weißer Unterlage; man kann so den Farbumschlag scharf erkennen, indem die Fl. plötzlich grün erscheint, hauptsächlich im Winkel von 45° . Direktes, durchscheinendes Licht vom Fenster her ist zu vermeiden, vorteilhaft ist ein Hintergrund von weißem Mattglas. Sollte durch die hinzugefügten Kalium- u. Natriumsalze ein die Titration störender Nd. von $K_2(Na_2)SiF_6$ entstehen, was meistens nicht der Fall ist, so muß derselbe abfiltriert werden. Den Filterinhalt prüft man nach beendeter Auslaugung auf freie S., indem man denselben mit W. behandelt u. das Filtrat wie üblich titriert. Für die übrigen der H_3PO_4 beigesellten freien SS. genügt für gewöhnlich der qualitative Nachweis, und zwar in dem Extrakte nach erfolgter Verdünnung. H_2SiF_6 wird durch KCl gefällt, HF durch $CaCl_2$ und H_2SO_4 aus HCl-Lsg. durch $BaCl_2$. Die nach diesem Verf. erhaltenen Resultate decken sich mit denen der neuen Titrationmethode (Protokoll der Analytisch-techn. Kommission des Vereins Dtsch. Dünger-Fabrikanten 1904. S. 77). — Den Vorschlag von GERHARDT (Chem.-Ztg. 29. 178; C. 1905. I. 957), den „Aciditätsgrad“ von Superphosphaten statt ihrer freien S. zu bestimmen, weist Vf. als unzulässig zurück, zumal die GERHARDTSche Methode durchaus nicht so einfach und verlässlich ist. (Die Chem. Ind. 28. 505—9. Sept.)

ROTH-Breslau.

A. Desgraz, *Kohlenoxyd- oder wasserstoffreiches Gas im Martinofen?* Im Martinofen sind immer große Mengen von H vorhanden, entweder als unverbranntes oder als durch Dissociation entstehendes Gas. Je größer diese Mengen sind, also je mehr H im ursprünglichen Generatorgas enthalten ist, desto größer wird die

Gefahr der H-Aufnahme durch das flüssige Metall sein. Vf. fordert daher, Unterss. darüber anzustellen, inwieweit ein hoher H-Gehalt in den Generatorgasen die Qualität der Flußeisen durch Blasenbildung beeinflusst, und den Wert der verschiedenen Generatorsysteme für Martinofenbetrieb, besonders für Stahlformguß, eingehend zu prüfen. Nach Vf. wird man den Generatoren mit mittlerem H-Gehalt, etwa 10—13%, den Vorzug geben vor denen mit höherem H-Gehalt. (Stahl u. Eisen 25. 1066—68. 15/9.)

ROTH-Breslau.

C. Canaris, *Chemische Vorgänge beim kombinierten Bessemer-Martinverfahren*. Das österreichische Eisenwerk zu Witkowitz war schon frühzeitig gezwungen, das Roheisen ohne Schrottzusatz zu martinieren. Das zu diesem Zweck ausgearbeitete Verf. besteht darin, daß das Roheisen in einer sauer ausgekleideten Birne zum größten Teil von Si, Mn, C befreit und dann im basisch ausgekleideten Martinofen entphosphort wird. An der Hand von Analysen von Proben, welche aus dem fl. Material entnommen sind, läßt sich der Gang des Prozesses verfolgen. In der Birne verbrennen zunächst gleichzeitig Si und Mn, dann setzt plötzlich die CO-B. ein. Der P-Gehalt bleibt zunächst ziemlich konstant, er wird erst im Martinofen sehr schnell verschlackt, Mn wird hierbei durch P reduziert. (Stahl u. Eisen 25. 1125—27. 1/10. Niederrhein. Hütte zu Duisberg-Hochfeld.)

SACKUR.

Hermann Lange, *Über die Verwendung der Ameisensäure in der Brennerei*. (Nach Unterss. im Institut f. Gärungsgewerbe in Berlin von W. Henneberg und H. Stiegeler.) Durch Verss. im Laboratorium und in der Versuchsbrennerei wurden für die Bewertung der Ameisensäure in der Brennerei und in der Praxis folgende Gesichtspunkte gewonnen: Die S. wirkt anregend auf die Gärtätigkeit der Hefe und konservierend auf die Malzdiastase. Sie verhindert das Auftreten und die Vermehrung der Säurebakterien, und ihre Verwendung läßt daher eine reinere Gärung erwarten als bei Benutzung der bisher üblichen Brennereiantiseptika. Der Malzverbrauch wird durch die konservierende Wrkg. der Ameisensäure auf die Diastase geringer bemessen werden können als bisher; akute Betriebsstörungen werden durch sie schnell und sicher beseitigt.

Die für ein Hefegefäß zu einem Bottich von 3000 l Maische notwendig werdende Menge Ameisensäure wird sich auf 50—60 ccm der reinen S. bemessen. In der einen Brennerei war eine günstige Wrkg. erst bei einem Zusatz von 300 ccm einer im Verhältnis von 1:8 verd. Ameisensäurefl. bemerkbar, während in anderen Betrieben schon bei einem Zusatz von 100—200 ccm der angegebenen verd. Lsg. eine günstige Wrkg. eintrat. Vf. gibt schließlic eine genaue Arbeitsvorschrift für die Verwendung der Ameisensäure. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 28. 341—42. 7/9.)

PROSKAUER.

Wilhelm Biltz, *Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. II. Mitteilung: Messungen über die Bildung anorganischer Analoga substantiver Färbungen*. Gemeinschaftlich mit Kurt Utescher. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2963—73. — C. 1905. II. 524.)

PRAGER.

Wilhelm Biltz, *Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. III. Mitteilung: Über die Zustandsaffinität einiger Schwefelfarbstoffe*. Gemeinschaftlich mit Paul Behre. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2973—77. — C. 1905. II. 525.)

PRAGER.

H. Schwarz, *Verkokungsverfahren für schlecht backende Kohle*. Ende der 70er Jahre stellte LÜRMANN fest, daß sich beträchtliche Mengen ganz magerer Kohle mit guten Kokskohlen, beide fein zerkleinert und gut gemischt, verkoken lassen; wenn die Kohle durch Ausübung von Druck eine möglichst dichte Lagerung erhält.

Kohlenstampfvorrichtungen, die außerhalb des Ofens die Kohle komprimieren, haben seitdem vielfach Eingang gefunden. Vf. verfährt nun neuerdings derart, daß die zur Verkokung gelangende Kohle zunächst außerhalb des Ofens in Stampfkästen verdichtet und dann nach dem Einschleiben des festen Kohlenkuchens in den Koksofen durch Deckplatten innerhalb des Ofens weiter komprimiert wird, d. h. während des Verkokungsprozesses unter konstantem Druck bleibt. Bezüglich des maschinellen Teiles des SCHWARZschen Verf., das auf der Kokerei der Witkowitzter Steinkohlengruben in Dombrau sich gut bewährt, sei auf das Original verwiesen. (Stahl u. Eisen 25. 1058—61. 15/9.) ROTH-Breslau.

— Mallmann, *Teer und Teerqualitäten*. Vf. bespricht unter Aufführung einer grossen Zahl von Teeranalysen die Beurteilung von Gas- und Koksteer vom Standpunkte des Dachpappenfabrikanten. (J. f. Gasbel. 48. 826—27. [16/9.] Niederlahnstein.) HÖNIGSBERGER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 1a. Nr. 163750 vom 27/3. 1904. [10/10. 1905].

Arthur Edward Cattermole, Henry Livingstone Sulman u. Hugh Fitzalis Kirkpatrick Picard, London, *Verfahren, Erze von ihrer Gangart zu trennen unter Verwendung von Fettsäuren u. dgl. und Wasser, wobei die Fettsäure die Erzteilchen überzieht*. Um Erze von ihrer Gangart zu trennen, wird das zerkleinerte Erz mit W. und Seifenslg. innig verrührt und etwas Mineralsäure zugegeben. Die freiwerdende Fettsäure setzt sich an den metallischen Teilchen an, u. diese vereinigen sich zu größeren Klumpen, so daß sie leicht, z. B. im Aufwärtsstromscheider, in welchem die metallhaltigen Körner auf den Boden sinken, während die Gangteilchen vom Aufwärtstrom abgetrieben werden, voneinander geschieden werden können. Nach der Abtrennung der Gangart wird das Mineralkonglomerat mit etwas Ätzalkali versetzt, so daß die Seifenslg. zurückgebildet wird und durch Auswaschen von dem Mineral getrennt werden kann. An Stelle der Fettseifen können auch *Harzseifen* oder *Phenol-* bzw. *Kresolalkali* verwendet werden.

Kl. 4g. Nr. 163030 vom 24/2. 1904. [2/10. 1905].

Jean Stadelmann & Co., Nürnberg, *Brenner für kohlenstoffreiche Gase zur Erzeugung flacher Flammen durch Vereinigung einzelner Flammenstrahlen*. Bei solchen Brennern für Flachflammen aus Acetylen oder anderen kohlenstoffreichen Gasen, bei welchen die Flammen nicht durch einen Schnitt im Brennerkopf, sondern durch Vereinigung einer ganzen Reihe dicht nebeneinander liegenden Flammeneinzelstrahlen erzeugt werden (*Acetylenbrennern*), entsteht teils infolge der verschiedenen Wegelängen von den Brenneröffnungen bis zum Zuführungsrohr, teils infolge der Wirkung der aufsteigenden Verbrennungsluft leicht eine Flamme, die in der Mitte höher ist als an der Seite und die besonders nach der Mitte zu eine Neigung zum Rufen zeigt. Dies soll nun dadurch vermieden werden, daß die Gasaustrittsöffnungen (Düsenlöcher) verschiedenen Durchmesser haben, und zwar vorzugsweise derart, daß die Gaszuführungsstutzen näher liegender oder die der Gaszuführung geradlinig gegenüber liegender Bohrungen geringeren Durchmesser haben als die entfernter oder im Winkel zur Gaszuführung zum Brenner liegenden.

Kl. 4g. Nr. 163164 vom 8/10. 1903. [2/10. 1905].

John Mc Leownan Mc Murtrie, Glasgow (Schottland), *Brenner für flüssige Kohlenwasserstoffe mit drei konzentrisch ineinander angeordneten Mundstücken für Dampf, Luft und den flüssigen Brennstoff*. Um eine möglichst vollkommene Verbrennung des fl. Brennstoffes herbeizuführen, bezw. um mit möglichst wenig Mineralöl eine möglichst große Licht-, bezw. Heizwrkg. zu erzielen, sind die drei konzentrischen Mundstücke in der Weise angeordnet, daß ein kurzes Dampfmundstück in ein höheres für die Luftzuleitung bestimmtes tritt, welches unter Belassung eines schmalen Ringspaltes in die wiederum höhere Rohrmündung des Ölmundstückes reicht, in dessen unterhalb dieser Rohrmündung verbreitertem Raum sich das Öl befindet, derart, daß der durch die Brennerflamme in einer Rohrspirale stark überhitzte Dampf zunächst innerhalb des Luftmundstückes in den Luftstrom tritt, während das Öl in dem dieses umgebenden Ölmundstück zunächst nur vorgewärmt wird, dann nach seinem Durchtritt durch den schmalen Ringspalt von dem ebenfalls durch die Brennerflamme in einer Rohrspirale vorgewärmten Luftstrahl in den oberen Teil des Ölmundstückes mitgenommen wird, woselbst es mit dem DampfLuftgemisch in Berührung kommt. Durch die bedeutende Hitze des Dampfes wird der Brennstoff fast gleichzeitig zerstäubt und völlig verdampft. Der Brennstoffdampf mischt sich dabei auf das innigste mit dem DampfLuftstrahl. Auf diese Weise wird der Gefahr der Zers. des Öles im Mundstück durch die unmittelbare Berührung mit dem hoch überhitzten Dampf und damit der hieraus folgenden Gefahr des Verschmierens des Brenners und der Beeinträchtigung seiner Wrkg. vorgebeugt. Das Öl wird vielmehr solange wie möglich kühl erhalten bis zum Augenblicke der Zerstäubung, in welchem auch sogleich die Verdampfung bewirkt wird, so daß keine Flüssigkeitströpfchen in die Flamme gelangen und mit dieser, bevor sie völlig verbrannt sind, gegen kühlere, zu beheizende Flächen geführt werden können, an denen sie ebenfalls unter Rußbildung weiter brennen würden.

Kl. 6a. Nr. 163551 vom 2/9. 1904. [11/10. 1905].

Hugo Gronwald, Berlin, und Stanz- und Emaillierwerke, vormals Carl Thiel & Söhne, Akt.-Ges., Lübeck, *Verfahren zum Pasteurisieren von Bier im Transportfafs*. Um ein Entweichen von Kohlensäure, bezw. das Auffüllen des Fasses, welches des Ausdehnungsraumes wegen nicht vollgefüllt werden kann, von dritter Stelle her zu vermeiden, wird die dem Fassungsraum des Transportfasses genau entsprechende Menge Bier auf zwei zusammenhängende Behälter, nämlich auf eine Vorlage und ein darüber befindliches Transportfafs, derart verteilt, daß die Vorlage vollständig und das Fafs soviel weniger gefüllt wird, als die Vorlage Inhalt hat, worauf das Bier in beiden Behältern zugleich pasteurisiert wird. Nach dem Abkühlen wird das Bier durch Schütteln mit der bei seiner Erwärmung entwichenen Kohlensäure wieder vereinigt, worauf in geeigneter Stellung der Gefäße und nach dem Öffnen eines den Druck zwischen ihnen ausgleichenden Rohres der Inhalt der Vorlage in das Transportfafs mittels eines besonderen Rohres sich entleert, und das Fafs gänzlich gefüllt wird.

Kl. 12o. Nr. 163035 vom 13/4. 1904. [6/10. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 157572 vom 9/12. 1903; frühere Zus.-Patente 160471, 162630 u. 162823; vgl. C. 1901. I. 196 u. 1575 u. II. 1060.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von m-Tolylysemicarbazid*. Das m-Tolylysemicarbazid kann man nun auch in der Weise darstellen, daß man das asymm. m-Tolylysemicarbazid (2-m-Tolylysemicarbazid) durch Erhitzen auf 140° umlagert. Man gewinnt durch Einw. von Benzaldehyd auf m-Tolylyhydrazin in verd. alkoh. Lsg. das entsprechende Hydrazin

($C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$), das gelblichweiße, in W. fast unl. Kristalle vom F. 96° bildet. Durch die Einw. von Phosgen auf dieses Hydrazon in Bzl.-Lsg. und bei Ggw. von Pyridin entsteht das in Form von farblosen Kristallen vom F. $69-70^\circ$ erhaltliche Chlorid der Formel:

$$C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$

|
COCl

mit Ammoniak behandelt, in das *Benzaldehyd-2-m-tolylsemicarbazon* übergeht. Dieser Körper bildet farblose, in W. wenig l. Kristalle, die bei 142° schm. Durch Kochen seiner alkoh. Lsg. mit Schwefelsäure entsteht daraus durch hydrolytische Spaltung das *2-m-Tolylsemicarbazid* der Formel: $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \left\langle \begin{array}{l} NH_2 \\ CO \cdot NH_2 \end{array} \right.$, welches farblose Kristallnadeln vom F. 88° darstellt.

Kl. 12o. Nr. 163036 vom 15/5. 1904. [6/10. 1905].

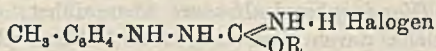
(Zus.-Pat. zu Nr. 157572 vom 9/12. 1903; frühere Zus.-Patente 160471, 162630, 162823 u. 163035; s. vorst.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von m-Tolylsemicarbazid. Das *m-Tolylhydrazincarbonylnitril* der Formel $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CN$ gibt mit verseifenden Mitteln, z. B. beim Schütteln der äth. Lsg. mit salzsäurehaltigem W., das *m-Tolylsemicarbazid*. Das als Ausgangsmaterial verwendete *m-Tolylhydrazincarbonylnitril* wird z. B. durch die Einw. von Bromcyan auf *m-Tolylhydrazin* in äth. Lsg. erhalten. Es entsteht hierbei ein Nd. von bromwasserstoffsäurem *m-Tolylhydrazin*, während das gebildete Nitril im Ä. gel. bleibt. Diese äth. Lsg. kann direkt in dem oben beschriebenen Verf. Verwendung finden. Beim Verdampfen der äth. Lsg. bleibt das Nitril als leicht zers. Öl zurück.

Kl. 12o. Nr. 163037 vom 26/6. 1904. [6/10. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 157572 vom 9/12. 1903; frühere Zus.-Patente 160471, 162630, 162823, 163035 u. 163036; s. vorst.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von m-Tolylsemicarbazid. Es wurde gefunden, daß man das *m-Tolylsemicarbazid* auch in der Weise erhalten kann, daß man entweder aus den Salzen der Iminoäther der *m-Tolylhydrazincarbonylnitril* der allgemeinen Formel:



durch Erhitzen Halogenalkyl abspaltet, oder daß man diese Körper mit W. behandelt. Die salzsauren *Iminoäther* der *m-Tolylhydrazincarbonylnitril* erhält man z. B. durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äth. Lsg. von berechneten Mengen eines A. und des *m-Tolylhydrazincarbonylnitrils*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CN$ (vgl. Pat. 163036, vorst.).

Kl. 12o. Nr. 163038 vom 15/7. 1904. [6/10. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 157572 vom 9/12. 1903; frühere Zus.-Patente 160471, 162630, 162823, 163035, 163036 u. 163037; s. vorst.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von m-Tolylsemicarbazid. Das vorliegende Verf. zur Darst. von *m-Tolylsemicarbazid* besteht darin, daß man die Imidhalogenide, bezw. das Amidin der *m-Tolylhydrazincarbonylnitril* mit W., bezw. mit Ammoniak abspaltenden Mitteln behandelt. Die Halogenimide können z. B. durch die Einw. von Halogenwasserstoff auf das *m-Tolylhydrazincarbonylnitril*, das durch Anlagerung von 1 Mol. W. nach dem Verf. des Pat. 163036 (s. oben) ebenfalls *m-Tolylsemicarbazid* liefert,

erhalten werden. Das Imidechlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, bildet eine weisse, hygroskopische M. Das Amidin der m-Tolylydrazincarbonsäure, deren Iminoäther in Form ihrer Salze durch Erhitzen oder Behandeln mit W. nach dem Verf. des Pat. 163037 (s. oben) gleichfalls m-Tolylysemicarbazid liefern, wird z. B. durch Erhitzen von Cyanamid mit salzsaurem m-Tolylydrazin in alkoh. Lsg. gewonnen; es kristallisiert in Blättchen vom F. 190—192°.

Kl. 12o. Nr. 163103 vom 26/6. 1902. [9/10. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 161882 vom 30/3. 1902; vgl. C. 1905. II. 420.)

Verein für chemische Industrie, Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren. Die vorliegende Abänderung des durch Pat. 161882 geschützten Verf. zur Herst. von Anhydriden der einbasischen organischen SS. ist dadurch gekennzeichnet, dafs man die Gemische der trocknen Alkali- u. Erdalkalisalze nicht mit Sulfurylchlorid, sondern mit den Chloriden der Phosphorsäure u. Kohlensäure behandelt. Es ist auch hier wie für das Verf. des Hauptpatents festgestellt worden, dafs eine der alleinigen Verwendung der Erdalkalisalze gegenüber weit überlegene Ausbeute erzielt wird, und dafs die B. beigemischten Chlorids vermieden wird, so dafs anstatt des teuren essigsäuren Natriums teilweise das sehr viel billigere Kalksalz verwendet werden kann. — Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Essigsäureanhydrid* unter Verwendung von Phosphoroxychlorid und von Kohlenoxychlorid.

Kl. 12o. Nr. 163185 vom 18/1. 1903. [10/10. 1905].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung einer Acetyldiaminophenolsulfosäure. Beim Lösen von *Acetyl-p-aminophenol* in Schwefelsäure bildet sich quantitativ eine Monosulfosäure, in welcher die Sulfogruppe in Orthostellung zum Hydroxyl eingetreten ist. Nitriert man nun direkt weiter, so tritt eine Nitrogruppe in die andere noch freie Orthostellung zum Hydroxyl. Die so erhaltene Nitrosäure gibt in saurer Lsg. bei vorsichtiger Reduktion mit Zinkstaub die *Acetdiaminophenolsulfosäure* der Formel $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{NH}_2)_2(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)(\text{SO}_3\text{H})$, farblose Nadeln, zwl. in W. Die Salze sind ll. Durch Verseifung wird die S. in eine *Diaminophenolsulfosäure* übergeführt, die sich als identisch mit der S. erwies, welche durch Nitrierung von 4-Nitro-1-phenol-6-sulfosäure und Reduktion der erhaltenen Dinitrosäure gewonnen wird, u. der höchstwahrscheinlich die Konstitution $\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 4 : 6$ zukommt, da die zweite Nitrogruppe sowohl durch Hydroxyl- wie Nitro- u. Sulfogruppe in die Stellung 2 dirigiert wird. Die Acetyldiaminophenolsulfosäure soll zur Darst. von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 163186 vom 24/5. 1903. [10/10. 1905].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung einer Acetyldiaminophenolcarbonsäure. Das Verf. zur Darst. einer *Acetyldiaminophenolcarbonsäure*, $\text{OH} : \text{COOH} : \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4 : 6$, besteht darin, dafs man *p-Aminosalicylsäure* nacheinander mit acetylierenden, nitrierenden u. reduzierenden Mitteln behandelt. Zur Reduktion der Nitroacetaminosalicylsäure verwendet man am besten Eisen und Essigsäure. Die Acetdiaminosalicylsäure kristallisiert in Nadeln, F. 220°; wl. in W. Die Salze sind ll. Die S. wird durch salpetrige S. in eine goldgelb gefärbte, in W. swl. Diazoverb. übergeführt; sie wird zur Herst. von Azofarbstoffen verwendet.

Kl. 12^o. Nr. 163238 vom 1/12. 1903. [6/10. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 148669 vom 18/12. 1901; vgl. C. 1904. I. 411.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Methylenhippursäure*. Gemäß Pat. 148669 wird *Methylenhippursäure* durch Einw. von gewöhnlichem oder polymerem Formaldehyd auf Hippursäure hergestellt. Wie gefunden wurde, kann man zu der Verb. auch in der Weise gelangen, daß man *Chlormethylalkohol*, bezw. dessen höhere, aus Oxymethylenchloriden bestehenden Fraktionen (LIEBIGS Ann. 316. 157; vgl. C. 1901. II. 27) auf *hippursäure Salze* einwirken läßt. Diese Abänderung bietet dem Verf. des Hauptpatents gegenüber insofern einen Vorzug, als keine Verharzung des Ausgangsmaterials eintritt, wie sie bis zu einem gewissen Grade bei der Einw. von Schwefelsäure und Formaldehyd auf Hippursäure zu beobachten ist.

Kl. 12^o. Nr. 163316 vom 4/9. 1901. [9/10. 1905].

L. Lederer, Sulzbach, Oberpfalz, *Verfahren zur Acetylierung von Zellulose*. Das Verf. zur Acetylierung von Zellulose besteht darin, daß man *Zellulose* oder zellulosehaltige Substanzen zuerst mit schwefelsäurehaltigem Eg. allein und dann unter Zusatz von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandelt. Wird die Temperatur unter 30° erhalten, so entsteht ein *Zelluloseacetat*, dessen Lsgg. sich verespinnen lassen u. beim Verdunsten glasklare, äußerst zähe Films liefern. Werden diese mit alkoh. Natronlauge einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, so hinterbleibt unter Verseifung, ohne daß die äußerste Form geändert wird, reine Zellulose. Läßt man die Temperatur auf 70° steigen, so wird die Reaktionsm. mehr dünnfl. Das daraus abgeschiedene Prod. ergibt beim Verdunsten seiner Lsg. in Chlf. ebenfalls völlig klare Häutchen. Die Zähigkeit derselben ist jedoch bedeutend verringert, demzufolge wird auch beim Verseifen Zellulose nur in fragmentarer Form gewonnen. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur werden Substanzen erhalten, welche der Hauptsache nach Spaltungsprod. der Zellulose, bezw. Acetate derselben darstellen dürften; denn mit der Erhöhung der Temperatur bei der Acetatdarst. steigt die Reduktionsfähigkeit der bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge gewonnenen Prodd. gegenüber FEHLINGScher Lsg., während sich Zellulose aus einem bei weniger als 30° dargestellten Acetat indifferent verhält. Ähnlich der Erhöhung der Temperatur wirkt auch die Verlängerung der Einwirkungsdauer bei der Rk. Für die Beurteilung der Acetate kann die Beschaffenheit ihrer Chloroformlsgg. dienen; bei niedriger Temperatur hergestellte Acetate geben sirupöse Lsgg., während bei weitergehender Rk. gewonnene dünnflüssige Lsgg. liefern. Die nach vorliegendem Verf. erhältlichen Acetate sind, sofern sie bei Temperaturen unter 70° dargestellt sind, in A. teils unl., teils swl. Die Löslichkeit der Acetylverb. in A. wird erhöht, wenn die Rk. bei höherer Temperatur durchgeführt wird; ebenso wirkt auch die Verlängerung der Einwirkungsdauer.

Kl. 22^o. Nr. 163447 vom 18/8. 1904. [4/10. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Hydrazinderivaten der Anthrachinonreihe*. Durch direktes Reduzieren der Diazoanthrachinone, etwa mittels salzsauren Zinnchlorürs, sind die Hydrazine der Anthrachinone wider Erwarten nicht darzustellen, da die Rk. unter stürmischer Stickstoffentw. in anderem Sinne verläuft. Dagegen lassen sich nun die Diazosulfosäuren der Anthrachinonreihe, welche die Sulfogruppe am Stickstoff enthalten ($R-N-N-SO_3H$), durch Reduktionsmittel glatt in die entsprechenden Hydrazinsulfosäuren überführen. Diese Diazosulfosäuren werden leicht erhalten, indem man auf die Diazoverbindungen der Anthrachinonreihe Alkalisulfite oder Alkalidisulfite einwirken läßt. Eine Isolierung derselben ist für ihre Über-

führung in Hydrazinsulfosäuren nicht notwendig. Die Diazo verb. selbst können allgemein in festem Zustande gewonnen werden, indem man die Aminoverbb. der Anthrachinonreihe in konz. Schwefelsäure löst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und nun die erhaltene Lsg. unter Eiskühlung langsam mit W. verdünnt. Es tritt dann ein Punkt ein, bei welchem sich das Sulfat der Diazo-, bzw. Tetrazoverb. schön kristallisiert abscheidet. Zum Teil lösen sich die so erhaltenen Sulfate unzersetzt in W. (wie z. B. die Sulfate des α -Diazoanthrachinons, des 1,5-Tetrazoanthrachinons), zum Teil werden sie durch W. dissociert (wie z. B. die Sulfate des 1-Oxy-4-diazoanthrachinons, des 1,5-Dioxy-4,8-tetrazoanthrachinons) unter Abscheidung der unl. Diazo-, bzw. Tetrazoverbb. Die Reduktion der Diazo-sulfosäuren zu den Hydrazinsulfosäuren kann durch die verschiedensten Reduktionsmittel bewerkstelligt werden, z. B. durch Zinnchlorür, Zinkstaub, Hydro-sulfit etc. Auch kann man mittels schwefliger S. oder schwefligsauren Salzen redu-zieren. In diesem Falle kann die Darst. der Diazosulfosäure u. deren Überführung in die Hydrazinsulfosäure in einer einzigen Operation ausgeführt werden. Hier tritt in einzelnen Fällen noch eine zweite Sulfogruppe in den Hydrazinrest ein, so daß man Körper vom Typus $R-N\begin{matrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{NH}-\text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ (Hydrazin-a,b-disulfo-säuren) erhält. Die so erhältlichen Hydrazinsulfosäuren sind, im Gegensatz zu den bisher bekannten Hydrazinsulfosäuren, kräftige Farbstoffe, welche ungebeizte Wolle in saurem Bade in gelbroten bis blauen Nuancen anfärben. Diese Hydrazinsulfosäuren sind auch Ausgangsprödd. zur Herst. anderer Verb. und Farbstoffe. Durch Erhitzen mit verd. SS. werden die Sulfogruppen abgespalten unter B. der bisher unbekanntenen Hydrazine der Anthrachinon-reihe. Durch Einw. von Aldehyden oder Ketonen bilden sich, indem gleich-zeitig die Sulfogruppen abgespalten werden, schön kristallisierte, intensiv gefärbte Hydrazone.

1,5-Disulfohydrazinanthrachinon, $(\text{NH} \cdot \text{NHSO}_3\text{H})^5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NH} \cdot \text{NHSO}_3\text{H})^4$. Durch Einw. von Natriumbisulfit auf das aus 1,5-Diaminoanthrachinon erhaltene 1,5-Tetrazoanthrachinonsulfat in der Wärme (70–90°) als Natriumsalz schön kristallisiert erhalten. Aus der w. wss. Lsg. wird mittels Chlorkaliumlag. das Kaliumsalz in schönen bronzeglänzenden Kristallen erhalten. Deren wss. Lsg. ist lebhaft gelbrot gefärbt und wird durch Zusatz von wenig Natronlauge nicht ver-ändert; überschüssige, starke Natronlauge färbt die Lsg. blau, und beim Erwärmen derselben findet Zers. unter Stickstoffentw. statt. Beim Schütteln der mit wenig Kalilauge versetzten Lsg. mit Luft oder bei Zusatz von Wasserstoffsperoxyd ent-färbt sich die Lsg., u. es scheiden sich schöne Nadeln des Kaliumsalzes der durch Oxydation entstandenen Tetrazoanthrachinondisulfosäure ab. In konz. Schwefel-säure l. sich die *Anthrachinondihydrazindisulfosäure* schmutzig rotbraun, auf Zusatz von Borsäure wird die Lsg. allmählich intensiv rein blau und zeigt nun ein sehr scharfes, charakteristisches Spektrum. Ungebeizte Wolle wird in lebhaften schar-lachroten Nuancen gefärbt. In analoger Weise wird aus *p-Diazoxyanthrachinon* (aus 1,4-Aminooxyanthrachinon), das Kaliumsalz der *1-Oxyanthrachinon-4-hydrazin-a,b-disulfosäure*, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^1 \left(\text{N} \begin{matrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{NH}-\text{SO}_3\text{H} \end{matrix} \right)^4$, als prachtvoll glänzende Blät-ter erhalten; aus der Mutterlauge läßt sich die *1-Oxyanthrachinon-4-hydrazin-b-sulfosäure*, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^1 (\text{NH} \cdot \text{NHSO}_3\text{H})^4$, gewinnen. Das Kaliumsalz der vor-geannten Disulfosäure l. sich in W. mit blauroter Farbe; durch Natronlauge, auch durch überschüssige, wird die Farbe violett. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist blau-rot, wird durch Zusatz von Borsäure wenig blauer u. zeigt dann ein schönes, charak-

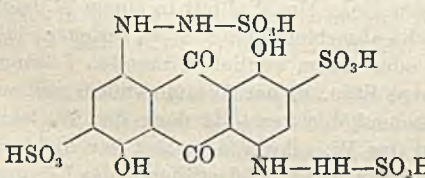
teristisches Spektrum. Ungebeizte Wolle wird in schönen blauroten Tönen angefarbt. Die oben genannte Monosulfosäure unterscheidet sich von der Disulfosäure (aus der sie schon durch bloßes Erwärmen mit reinem W. entsteht) durch die etwas schwerere Löslichkeit des Kaliumsalzes. Ferner ist die Lsg. in W. etwas blauer als die der Disulfosäure; durch Natronlauge wird sie intensiv grünblau. An der Luft verschwindet die Färbung, indem sich durch Oxydation die entsprechende

Diazosulfosäure, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_2(OH)^1(N=N-SO_3H)^1$, bildet, deren Alkalisalz sich kristallinisch abscheidet. Unter gleichen Umständen wird die alkal. Lsg. der Disulfosäure nicht verändert.

Aus der durch Behandeln von 1,5-Dioxy-4,8-tetrazoanthrachinon (aus *p*-Diaminoanthrarufin) mit Natriumbisulfitlsg. erhaltenen Tetrazodisulfosäurelsg. wird durch Chlorkaliumlsg. das Kaliumsalz der 1,5-Dioxyanthrachinon-4,8-dihydrazin-*b*-disulfosäure, $(NH \cdot NH \cdot SO_3H)^2 \cdot (OH)^2 \cdot C_6H_2 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle (NH \cdot NH \cdot SO_3H)^2 \cdot (OH)^1$, abgeschieden.

Durch Umkristallisieren läßt es sich leicht ganz rein darstellen. Die Substanz l. sich blau in W., durch überschüssige Natronlauge wird die Lsg. erst blaugrün und bei Zutritt der Luft bald milchfarbig. Beim Erwärmen mit Alkalien wird die Verb. glatt in freien Stickstoff, Alkalisulfid und Anthrarufin zersetzt. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist grünblau u. zeigt ein äußerst charakteristisches Spektrum. Beim Stehen wird diese Lsg. milchfarbig, und das ursprüngliche Spektrum verschwindet. Setzt man jetzt Borsäure hinzu, so wird die Lsg. blau mit roter Fluoreszenz und zeigt nun ein schönes, vom ursprünglichen verschiedenes Spektrum. Ungebeizte Wolle wird in blauer Nuance angefarbt.

In gleicher Weise wird aus der aus *Diaminoanthrarufindisulfosäure* erhaltenen Tetrazoverb. das Kaliumsalz einer *Hydrazinsulfosäure* (s. nebenst. Konstitution) ab-



geschieden. Durch Lösen in h. W. und Versetzen mit A. erhält man die Substanz rein in Gestalt dunkelblauer Nadeln. Dieselben l. sich in W. mit rein blauer Farbe, welche auf Zusatz von Natronlauge in Grün umschlägt und an der Luft erst milchfarbig und dann rot wird. Erhitzt

man die mit Natronlauge versetzte Lsg., so färbt sie sich rasch rot, u. man erhält unter Stickstoffentw. und B. von Natriumsulfid glatt *Anthrarufindisulfosäure*, deren neutrales Natriumsalz sich bei geeigneter Konzentration kristallisiert abscheidet. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist violettrot, wird auf Zusatz von Borsäure grünblau und zeigt dann ein sarkes Spektrum im äußersten Rot. Ungebeizte Wolle wird in rein blauen Nuancen angefarbt.

In analoger Weise werden die sich von den übrigen Aminoanthrachinonderivaten ableitenden Hydrazinsulfosäuren erhalten. Wie schon erwähnt, lassen sich aus den beschriebenen Hydrazinsulfosäuren die Sulfogruppen leicht, z. B. durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure, abspalten unter B. der Hydrazine selbst. Bei den Verb., welche zwei Sulfogruppen enthalten, erfolgt die Abspaltung derselben successive. So wird aus der Lsg. des Kaliumsalzes der *Anthrachinon-1,5-dihydrazindisulfosäure* durch Abspaltung einer Sulfogruppe die *Monosulfosäure*, $(NH \cdot NH \cdot SO_3H)^2$.

$C_6H_3 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_2(NH \cdot NH_2)^1$, neben dem durch Abspaltung beider Sulfogruppen in geringen Mengen entstandenen 1,5-Dihydrazinanthrachinon (s. weiter unten) erhalten. Die Monosulfosäure ist wl. in W., in schwach alkal. reagierenden Substanzen mit roter Farbe l. Lsg. in konz. Schwefelsäure rotbraun, durch Borsäure prächtig blau

werdend u. dasselbe Spektrum wie die Anthrachinondihydrzindisulfosäure zeigend. Wolle wird in etwas trüberen Nuancen gefärbt wie mit der Disulfosäure.

Bei intensiverer Einw. der Salzsäure wird aus der Anthrachinon-1,5-dihydrzindisulfosäure auch die zweite Sulfogruppe abgespalten, und das oben nebenbei erhaltene 1,5-Dihydrzinanthrachinon, $(\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2)^{\circ} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2)^{\dagger}$, als Hauptprod. erhalten. Das salzsaure Salz desselben ist in schwach saurem W. orange-gelb l., durch Salzsäure wird es daraus wieder gefällt; durch viel W. findet Dissociation des salzsauren Salzes in S. und Dihydrzin statt. Bequemer noch erfolgt diese Zerlegung durch Natriumacetat. Das 1,5-Dihydrzinanthrachinon kristallisiert in rotbraunen Nadeln und ist in Pyridin mit blauroter Farbe zwl. Gegen konz. Schwefelsäure und Borsäure verhält es sich genau wie seine Mono- u. Disulfosäure. Ganz analog der Anthrachinon-1,5-dihydrzindisulfosäure verhält sich deren p-Dioxyderivat. Auch hier lassen sich in analoger Weise die Sulfogruppen successive abspalten. Die Monosulfosäure ist in W. wl., ll. in alkal. reagierenden Substanzen mit blauer Farbe und färbt ungebeizte Wolle blau.

Das salzsaure Salz des aus der 1-Oxyanthrachinon-4-hydrzin-a,b-disulfosäure durch Behandeln mit rauchender Salzsäure in Eg.-Lsg. erhaltenen 1-Oxy-4-hydrzinaanthrachinons. $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_2(\text{NH} \cdot \text{NH}_2)^{\dagger} \cdot (\text{OH})^{\dagger}$, bildet kupferglänzende Nadeln. Durch Behandeln mit viel W. oder schwach alkal. Substanzen wird dieses Chlorhydrat zerlegt. Die freie Hydrzinverb. ist in Pyridin intensiv violett l., die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist violett und zeigt auf Zusatz von Borsäure ein schönes Spektrum.

Kl. 23a. Nr. 163254 vom 15/10. 1903. [6/10. 1905].

J. Lifschütz, Berlin, *Verfahren zur Zerlegung des Wollfettes in einen Wasser leicht und einen dasselbe schwer absorbierenden Teil*. Um Wollfett in einem W. leicht und einen solches schwer oder fast gar nicht absorbierenden Teil zu zerlegen, läßt man eine Lsg. des Wollfettes in Bzn., Bzl. oder einem ähnlich wirkenden Lösungsmittel über Knochenkohle zweckmäßsig einige Stdn. in der Wärme stehen, worauf man die Lsg. ablaufen läßt. In der Knochenkohle verbleibt dann der W. leicht absorbierende Teil des Wollfettes, während der W. schwer oder fast gar nicht absorbierende Teil in der Lsg. verbleibt u. aus ihr durch Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnen wird. Zur Gewinnung des ersteren, von der Kohle absorbierten Teiles wird letztere nach dem Abblasen des Benzins mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie A., Ä. und dergl. extrahiert und ergibt ein fettartiges, sehr zähes und klebriges Prod. von so starker Wasseraufnahmefähigkeit, daß schon 2 Teile genügen, um z. B. bei 98 Teilen Paraffinsalbe eine hohe Wasseraufnahmefähigkeit hervorzurufen.

Kl. 80b. Nr. 163314 vom 7/2. 1902. [13/9. 1905].

Franz Jurschina, Wien, *Verfahren zur Herstellung gebrannter Kunststeine oder dergleichen*. Bei der Herst. von Kunststeinen durch Brennen von aus Sand oder irgend einem Steinpulver, Ton oder dergl., Zement unter Zusatz von Wasserglas hergestellten Mischungen zeigt sich der Übelstand, daß die M. so schnell abbindet, daß eine innige Mischung nicht erzielt werden kann. Zur Vermeidung dieses Übelstandes wird nun plastischer Ton oder dergl. plastisches Mineral zuvor in innige Mischung mit dem Wasserglas gebracht, worauf erst diese Fl. nach einiger Zeit mit dem übrigen festen Kunststeingemenge innigst vermischt u. die Gesamt-mischung nach dem Formen und Trocknen gebrannt wird.