

Chemisches Central-Blatt.

1905 Band II.

Nr. 20.

15. November.

Apparate.

M. Rakusin, *Über eine Abänderung des Pyknometers von Gintl.* Bei Entleerung des GINTL'schen Pyknometers geht die manchmal kostbare Substanz in der Regel verloren. Um diese speziell bei Ölpräparaten zu vermeiden, schneidet Vf. aus dem zur Aufnahme des Probefettes dienenden zylindrischen Glas den Boden heraus, wodurch das Glas die Form eines Glasrohres ohne Boden erhält. Diese Seite ist abgeschliffen, um eine innere, ebenfalls abgeschliffene Glashülse aufzunehmen, die einen dichten Bodenverschluss bietet. Auf den obersten Rand des Pyknometerrohres wird ein Glasdeckel aufgelegt, der dadurch dicht schließt, daß er mit einem eingeschliffenen, dem Rand des Rohres entsprechenden Kanälchen versehen ist. — Zunächst werden die 3 Glasteile des App. sorgfältig gereinigt und getrocknet; dann wird das Pyknometerrohr in die darunterstehende Hülse gebracht und mit dem zu untersuchenden geschmolzenen Fett gefüllt. Nun wird vorsichtig der Deckel aufgelegt, so daß der Rand des Rohres genau in das Kanälchen des Deckels hineinpafst. Das ganze Instrument wird dann in den metallischen Klemmrahmen gebracht, der Überschufs der Substanz durch Andrücken einer Schraube beseitigt, worauf der verschlossene App. zuerst mit einem in PAe. getauchten Lappen und dann mit Sämschleder gereinigt wird. — Der Klemmrahmen ist aus Messing, die Deckel mit Ausschnitten aus Aluminium. Die Entleerung geschieht einfach durch einen Glasstab, der die erstarrte Fettsäule herausstößt, ohne die Wandungen des Gefäßes zu berühren. Die letzten Fettanteile werden durch Fließpapier, Äther etc. beseitigt. (Chem.-Ztg. 29. 1087. 11/10. Moskau.) BLOCH.

Franz Hegershoff, *Pyknometerwaschapparat.* Es wird ein Gestell beschrieben ähnlich einem Reagiergestell, in welchem die Pyknometer mit dem Hals nach unten auf einem System von Röhren stehen, durch die W. eintreten kann. Durch die Fl., welche kalt oder warm oder mit Druck oben seitlich austritt, findet eine selbsttätige energische Reinigung der Pyknometer statt. Das Spülwasser kann in einer Auffangrinne gesammelt werden. (DRGM.) (Chem.-Ztg. 29. 1129. 25/10. Leipzig.) BLOCH.

H. M. Gordin, *Eine einfache Vorrichtung zum Perkolieren mit heißem Alkohol.* Zur heißen Perkolation umwickelt Vf. den Perkolator mit einem Gummischlauch, durch den h. W. strömt. (Amer. Journ. Pharm. 77. 463. Oktober. [Sept.]* Northwestern Univ., School of Pharmacy.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Louis Henry, *Betrachtungen über den molekularen Zustand des Wassers, seine chemische Konstitution und den relativen Wert der Wirkungseinheiten des Sauerstoffatoms.* A. Molekularer Zustand des W. DE FORCRAND hat gelegentlich seiner

Unters. über die Eigenschaften der gesättigten Metalloidwasserstoffverb. der drei ersten Gruppen (S. 440) den in Anbetracht der sehr niedrig sd. Komponenten und im Vergleich mit H_2S sehr hohen Kp. des W. mit der Intensität der Bildungswärme in Zusammenhang bringen wollen. Vf. dagegen ist der Ansicht u. bringt Belege dafür, daß die Bildungswärme keinen Einfluss auf die Flüchtigkeit einer Verb. hat, sondern lediglich die Anhäufung der Moleküle, wie sie beim W. ebenso wie bei den Oxyden der Metalle, denen der H nebengeordnet werden kann, mit Bestimmtheit anzunehmen ist. — B. Chemische Kontitution des W. und relativer Wert der beiden chemischen Wirkungseinheiten des Sauerstoffatoms. Aus der Reaktionswärme zu schliessen, kann der H_2S nach seinem Verhalten gegen Na ebenso wie Oxalsäure nach ihrem Verhalten gegen NaOH für eine symmetrische Verb. gehalten werden, die Werte der beiden Wirkungseinheiten des Schwefelatoms sind identisch. W. dagegen verhält sich gegenüber Na so, daß man die beiden H-Atome in ihren Funktionen für verschieden halten müßte: Das eine H-Atom wird unter Entw. von +31190 kal. substituiert, während sich die Bildungswärme von Na_2O aus NaOH zu —11680 kal. finden läßt. Vf. kann sich aber auch hier der Ansicht FORCRANDS (l. c.), daß H_2O eine unsymmetrische, einbasisch saure Verb. sei, nicht anschließen, sondern glaubt, das Verhalten des W. gegen Na so lange für unabhängig von der wahren Natur des W. und für gelegentlich halten zu dürfen, als nicht der Nachweis von der Existenz solcher Verb. geführt ist, deren Isomerie auf der Substitution verschiedener H-Atome im W. durch dieselben Radikale beruht. Dasselbe H, das in dem aus HOH und Na gebildeten NaOH durch weiteres Na nicht mehr substituiert wird, gewinnt diese Eigenschaft, wenn es nach der Rk.: $H_3CCl + NaOH = NaCl + CH_3OH$ in Nachbarschaft zum Methylradikal getreten ist. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 377—93. [5/8.]) LEIMBACH.

C. Barus, *Gruppen wirksamer Kerne in staubfreier Luft*. Staubfreie Luft wurde durch sehr langsame Filtration von atmosphärischer Luft durch ein dicht gepacktes Wattefilter hergestellt. In der benutzten Nebelkammer begann dann die Kondensation bei einer Druckdifferenz von 26 cm, regenähnlicher Nd. trat bei 21 cm ein. Die bei größeren Druckdifferenzen eintretende Nebelbildung wird durch Kerne verursacht, die ebenso wie die Moleküle selbst einen wesentlichen Bestandteil der Luft bilden. Sie bilden sich unmittelbar wieder, wenn sie niedergeschlagen worden sind. Wird die Luft durch Ra bestrahlt, so ist die Erscheinung dieselbe, nur sind die Kerne größer. Möglicherweise ist die Kernbildung bei Abwesenheit von Ra die Folge einer besonderen Eigenstrahlung der Luft. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 297—300. Okt. BROWN-UNIV. Providence.) SACKUR.

Schwefelblumen und sublimierter Schwefel. HECKEL hat im Anschluß an die Arbeit von DOMERGUE (J. Pharm. Chim. [6] 20. 493; C. 1905. I. 205) in einem an die Weinbauabteilung der französischen Landwirtschaftsgesellschaft gerichteten Schreiben die Forderung aufgestellt, daß eine Schwefelsorte nur dann als reiner sublimierter Schwefel gelten solle, wenn sie nicht weniger als 13% in CS_2 unl. enthält. Die genannte Gesellschaft hält diese Forderung für unrichtig. Einerseits nehmen Schwefelblumen, ohne sich sonst zu verändern, an ihrer Unlöslichkeit in CS_2 allmählich ab, so daß der Gehalt an in CS_2 -unl. von 30—35% bis auf 12% herabgehen kann, bleiben aber auch dann noch für die Weinbauer gut brauchbar. Andererseits würden Gemische von sublimiertem Schwefel mit 26—30% unl. und gemahlenem Schwefel als unverfälscht gelten, sofern sie nur noch 13—15% in CS_2 unl. zeigen würden. Dadurch würden derartige Fälschungen geradezu unterstützt werden. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 393—97. 15/10.) WOX.

Matthew A. Hunter, *Über die Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxyduls*. Vf. bestimmt die Zerfallsgeschwindigkeit des N_2O in einer Porzellanpipette, die außer Zu- und Abflußöffnung noch eine dritte Öffnung zur Einführung einer Porzellan-kapillaren für ein Thermoelement hat. Das Porzellangefäß befindet sich in einem elektrisch (durch umwickelten Ni-Draht) geheizten Cu-Rohr, das in MgO eingebettet ist. Das austretende, zersetzte Gas wird gekühlt und in eine nach dem Prinzip der Mikrowage von NERNST konstruierte Wage geleitet. In einem kleinen Kasten mit Glaswänden ist ein Quarzfaden ausgespannt, an den ein Glasfaden angekittet ist; dieser trägt am einen Ende eine Glaskugel, das andere längere spielt auf einer Skala. Die Änderung des Auftriebs, und damit die D., wird bis auf 0,6—08% genau gemessen. Die Eichung erfolgt mit Luft und CO_2 . Das Gas wird mit wechselnder Geschwindigkeit durch den Ofen geschickt. Sind $x\%$ in N_2 und O_2 zerspalten, ist t die Zeit, während deren das Gas der Temperatur ausgesetzt war, so ist, wenn die Rk. monomolekular ist: $\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} = \text{konst.}$; ist die Rk. bimolekular, so ist

$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{1-x} = \text{konst.}$ Letzteres ist der Fall: $2N_2O = 2N_2 + O_2$. Doch bilden sich

stets kleine Mengen von höheren Oxyden, deren Betrag mit der Temperatur wächst. Feuchtigkeit beeinflusst die Geschwindigkeit des Zerfalls wenig. Die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Temperatur (700—900°) wird durch die VAN'T HOFFsche Gleichung $\ln k = -\frac{A}{T} + C$ ziemlich gut wiedergegeben.

Bei Ggw. von Palladiumschwarz reagieren H_2 u. N_2O quantitativ untereinander. Die Kette Pt-Pt-Schwarz + H_2 , KOH oder H_2SO_4 , Pt-Pt-Schwarz + N_2O zeigen eine kleinere EMK. als die Sauerstoff-Wasserstoffkette. Wahrscheinlich polarisiert das N_2O die Pt-Elektrode nicht.

Das N_2O als endothermische Verb. muß bei höherer Temperatur immer stabiler werden. Da seine Zerfallsgeschwindigkeit bei 1000° schon sehr groß ist, muß auch die Bildungsgeschwindigkeit groß werden. Bei Temperaturen über 2000° bildet sich aber bei der Explosion von Knallgas in Ggw. von Luft keine erhebliche Menge von N_2O , also muß die neben N_2 und O_2 existenzfähige Menge bei gewöhnlichen Temperaturen ganz minimal sein. Das chemische Potential des Sauerstoffs im N_2O muß also sehr viel höher sein als das des reinen O_2 (ca. 0,39 Volt nach einer Überschlagsrechnung.) (Z. f. physik. Ch. 53. 441—448. 20/10. Göttingen.)
W. A. ROTH-Berlin.

Berthelot, *Kontrollversuche*. Vf. bewahrt in seinem Laboratorium stets Proben von Stoffen auf, welche daselbst dargestellt worden sind, und untersucht diese nach einigen Jahren wieder. Dies hat er jetzt mit den Verbb. getan, die vor 7 Jahren unter dem Einfluß des Lichtes dargestellt worden waren (Ann. Chim. Phys. [7] 15. 332—58; C. 98. II. 1165). Die reine *Salpetersäure* hatte sich im Dunkeln nicht gefärbt, ebenso ist Ag_2O , feucht wie trocken, unverändert geblieben, desgleichen ein völlig trockenes und ein feuchtes Gemisch von 9 Vol. CO und 6 Vol. O_2 . Dieses Ergebnis steht im Widerspruch mit anderen Beobachtungen, nach denen CO sich, mit Luft gemischt, nach 42 Tagen in CO_2 umwandelt (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 398). Der Irrtum der betreffenden Autoren scheint in dem unvollkommenen Verschluss ihrer Gefäße bestanden zu haben.

Vf. hat 1885 Verss. über die *Aufnahme von Stickstoff durch organische, im Boden enthaltene Substanzen* ausgeführt. Damals wurden Proben von Humuserde, nachdem ihr N-Gehalt sich durch die Tätigkeit der Mikroben vermehrt hatte, sterilisiert und im geschlossenen Gefäß aufbewahrt. Die Analysen zeigten jetzt, daß der Stickstoffgehalt in 20 Jahren sich durchaus nicht verändert hat, daß also

die Aufnahme von N aus der Luft an die Tätigkeit von Lebewesen geknüpft ist. (Ann. Chim. Phys. [8] 6. 195—99. Okt.) SACKUR.

Otto Ruff und Kurt Stäuber, *Nitrosylfluorid (NOF)*. Die Vff. haben Verss. von GORE (J. Chem. Soc. London 22. 391. 393), welche die Möglichkeit einer Rk. zwischen F und Salpetersäure nicht ganz ausschlossen, von neuem aufgenommen und, nachdem diese Bemühungen ohne Erfolg geblieben waren, durch Einw. von AgF auf Nitrosylchlorid Nitrosylfluorid dargestellt.

Wiederholung und Erweiterung der Versuche GORES. Bei der Dest. von wasserfreier HNO_3 mit ebensolcher HF ging erst fast reine HF, dann Gemische beider SS. über. Die B. einer chemischen Verb. liefs sich nicht nachweisen. Ebenso erfolglos verlief der Vers. einer Dest. von NaF, KNO_3 und H_2SO_4 aus einem Ölbad. Beim Erhitzen von NaF mit Nitrosylschwefelsäure entstanden nur Stickoxyde und HF.

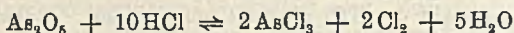
Umsetzung von Nitrosylchlorid mit Silberfluorid. Bei der Vereinigung dieser Stoffe machte sich durch Anätzen der Wandungen von Glasgefäfsen eine Rk. kenntlich. Der Nachweis einer N-, O-, F-Verb. liefs sich beobachten, als die Verss. in geschlossenen Pt-Gefäfsen wiederholt wurden. Isoliert werden konnte die neue Verb. aber erst beim Arbeiten mit offenen Pt-Gefäfsen bei höherer als gewöhnlicher Temperatur. Ein Glaskolben mit NOCl war mittels eines Glasrohres durch Paraffinstopfen mit einem 60 cm langen, 1 cm weiten Pt-Rohr verbunden, welches mit trockenem AgF beschickt u. auf 200—250° erhitzt wurde. Es mündete, durch Paraffin gedichtet, in einen Zweihahnkolben aus Pt, dessen anderes Ende ein CaCl_2 -Rohr abschlofs. Das NOCl, auf -5° abgekühlt, destillierte nur langsam über das AgF. Die Reaktionsprodd. wurden im Pt-Kolben durch fl. Luft kondensiert. Sie enthielten noch NOCl, das durch mehrfach wiederholte Dest. von dem gebildeten NOF aber schliesslich völlig getrennt werden konnte. Beim Erwärmen des Vorratsgefäfses auf -60° destillierte der Stoff in eine Glaskugel und verdichtete sich bei starker Abkühlung zu einer farblosen M., welche bei ca. -134° zu einer Fl. schmolz mit Kp. -56° . Das Gas war farblos, griff trockenes Glas wenig, feuchtes heftig an und ebenso P_2O_5 . Rkk. gaben Si, B, P, Sb, As, Na unter B. von NaF. Sn reagierte in der Wärme, organische Stoffe (Stärke, Kautschuk, Fließpapier) unter B. von HF. Mit W. bildete sich erst eine blaue Lsg., die sich weiter unter B. von NO und HNO_3 zers.

Dichtebestimmungen und Analysen. Die Bestst. geschahen wie bei Siliciumchloroform (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 57; C. 1905. I. 496) und ergaben in 3 Verss. $D^{760,1}_{23}$, 1,683, Mol.-Gew. 47,25, $D^{763,9}_{23,5}$, 1,699, Mol.-Gew. 47,7, $D^{763,9}_{23}$, 1,721, Mol.-Gew. 48,25. MOISSAN fand für das Nitrilfluorid D. 2,24 und Mol.-Gew. 63. Die Analyse ergab, dafs der gesamte N des Gases in dreiwertiger Form vorhanden ist. Das Molekularverhältnis NO : F wurde gefunden = 1 : 1,0004. Das Gas ist in seiner Reaktionsfähigkeit dem F und dem von MOISSAN dargestellten Nitrilfluorid ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem durch seine D. und sein Verhalten gegen J u. W. (Z. f. anorg. Ch. 47. 190—202. 20/10. [21/8.] Langfuhr-Danzig. Anorg. und elektroch. Lab. d. techn. Hochschule.) MEUSSER.

Francis Lawry Usher und Morris William Travers, *Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsenpentoxyd bei Gegenwart von Salzsäure*. Die Vff. finden, wie erwartet, dafs dreiwertiges As sofort und vollständig ausgefällt wird. Fünfwertiges As wird langsam gefällt, und zwar zuweilen als Pentasulfid, zuweilen als Trisulfid gemischt mit Schwefel. Die Resultate stellen sich folgendermafsen dar:

% HCl.	1,8	7,9	10,76	14,34	25,10	32,27
Zus. d. Nd.	91% As_2S_5	As_2S_5 rein	As_2S_5 rein	As_2S_5 rein	58% As_2S_5	As_2S_3 rein.

Die Konzentration an HCl übt einen analogen Einfluss auf den Verlauf der Reduktion von As_2O_5 durch SO_2 aus, während sie auf die Oxydierbarkeit des H_2S durch Jod oder FeCl_3 ohne Einfluss ist. Die Gleichgewichtsgleichung:



scheint sich mit wachsender HCl-Konzentration immer mehr zu Gunsten der rechten Seite zu verschieben. (J. Chem. Soc. London 87. 1370—73. Septbr. Bristol. Univ. College.) POSNER.

F. Streintz u. O. Strohschneider, *Versuche über Metallstrahlung*. Mg, Al, Zn und Cd in blankem Zustande bilden sich auf mit KJ getränktem Papier ab, und zwar um so schneller, je elektropositiver das Metall ist. Fe, Co, Ni, Sn, Pt etc. lassen KJ unverändert. Die Wrkg. der Metallionen macht sich auch bemerklich, wenn Metall und Papier durch Luft getrennt sind; also muß eine Ionisierung der Luft, eine „Metallstrahlung“ angenommen werden. Auf AgBr-Gelatineplatten entsteht ein latentes Bild, dessen Stärke wie oben von der Stellung des Metalls in der Spannungsreihe abhängt. In vollkommen getrocknetem CO_2 -Strom wirken die Metalle auf trockenes KJ-Papier nicht. Die Metalle büßen ihre Wirksamkeit zum größten Teile ein, wenn die abzubildenden Flächen längere Zeit der Luft ausgesetzt sind. Liegt zwischen Metall und Platte eine keilförmige Luftschicht, so hat das Bild den Anschein, als ob eine Zerstreuung der Metallstrahlen durch die Luft stattfände. Ein Einfluss der Schwere auf die Intensität der Erscheinung, wie KAHLBAUM sie beobachtet hat, wird nicht konstatiert. Die Vf. untersuchen auch die Alkalimetalle, wobei Platte u. Metalle unter Steinöl oder Ligroin gehalten werden. Auch hier deckt sich die Intensitätsreihe der Bilder mit der elektrischen Spannungsreihe. Nach monatelanger Einw. zeichnen sich auch Co, Ni und Fe ab, Cu nicht. Die elektronegativen Metalle verhalten sich passiv, bei Ag ist nicht die blanke, sondern die matte Fläche die wirksame. Die von CZERMAK u. BLAAS beschriebenen „photochischen“ Erscheinungen sind verwickelter Natur und hängen wahrscheinlich von der Oxydationsgeschwindigkeit der Metalle ab. Bald zeigte sich die auf das Metall aufgetragene Graphitschicht wirksam (Mg), bald wirkte sie isolierend (Al u. Cd). (Ann. der Physik [4] 18. 198—205. 12/10. [20/8.] Wien.) W. A. ROTH-Berlin.

Niels Bjerrum, *Über die Elimination des Diffusionspotentials zwischen zwei verdünnten wässerigen Lösungen durch Einschalten einer konzentrierten Chlorkaliumlösung*. Dafs eine 3,5 n. (gesättigte) KCl-Lsg. das Diffusionspotential zwischen zwei verd. Lsgg. erniedrigt, ist bekannt, aber nicht in welchem Maße sie es tut. Vf. vergleicht die Wrk. einer gesättigten und einer halbgesättigten KCl-Lsg. miteinander. Er misst Ketten vom Typus $\text{H}_2 \mid \text{Lsg. } \gamma \mid \text{KCl-Lsg. } \alpha \mid \frac{1}{10}\text{-n. KCl, HgCl} \mid \text{Hg}$ bei 25°, extrapoliert auf vollständiges Verschwinden des Diffusionspotentials u. berechnet seinen Wert nach PLANCK. Die Fehler der extrapolierten Werte sind höchstens von der Größenordnung der Differenz zwischen Messungen mit den beiden starken KCl-Lsgg. Meist ist die Extrapolation zu stark. Doch scheint die Extrapolation günstiger oder mindestens ebenso günstig zu sein wie die einfache Benutzung des mit der gesättigten KCl-Lsg. erhaltenen Wertes oder die Berechnung nach PLANCK.

Schließlich stellt Vf. eine Formel für das Diffusionspotential zwischen einer starken KCl- und einer verd. Lsg. von einwertigen starken Elektrolyten auf. Die mathematische Ableitung muß im Original eingesehen werden. Eine genaue Berechnung der zwischen KCl-Lsgg. auftretenden Potentialdifferenzen ist kaum möglich, da die Überführungszahl des KCl in höher konz. Lsgg. nicht genau bekannt ist. Dadurch entsteht eine Unsicherheit von $\frac{1}{2}$ —1 Millivolt. Im Notfall kann man die KCl-Lsg. durch eine konz. Mischung von starken Elektrolyten ersetzen, wenn

nur die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen multipliziert mit ihren Konzentrationen gleich der betreffenden GröÙe der Kationen ist (z. B. 86 Mol. KNO_3 + 14 Mol. NaNO_3). Ebenso könnte man durch einen Zusatz des Fehler, der von der Überführungszahl des KCl abhängt, eliminieren. Vf. berechnet, unter Vernachlässigung der zwischen verschiedenen KCl -Lsgg. vorhandenen Potentialen, das Gesamtpotential, das beim Einschalten einer gesättigten, bezw. einer halbgesättigten KCl -Lsg. zwischen eine 0,1-n. KCl -Lsg. u. verd. HCl oder HCl — KCl -Lsg. auftritt, und findet Differenzen angenähert so groß, wie er sie am Anfang der Arbeit beobachtet hat. Er schließt: Da nach der theoretischen Berechnung eine gesättigte Lsg. den Einfluss der verd. Lsg. kaum doppelt so stark vernichtet, wie eine halbgesättigte, und da diese Theorie im übrigen mit den Verss. stimmt, scheint es berechtigt, aus dem mit gesättigter KCl -Lsg. gefundenen Elektrodenpotential durch Addition der Differenz zwischen diesem Potential und dem mit halbgesättigter gefundenen eine noch bessere Zahl zu erwarten. Das gilt wahrscheinlich auch für die Fälle, in denen die PLANCK'schen Formeln nicht gelten. (Z. f. physik. Ch. 53. 428 bis 440. 20/10. [Juli]. Phys.-chem. Inst. Leipzig.) W. A. ROTH-Berlin.

Theodore William Richards und Roger Clark Wells, *Revision der Atomgewichte von Natrium und Chlor*. (Z. f. anorg. Ch. 47. 56—135. — C. 1905. II. 16.) ALEXANDER.

Theodore William Richards, *Atomgewicht von Strontium*. II. Mitteilung. Analyse von Strontiumchlorid. Vor etwa 10 Jahren war vom Vf. eine At.-Gew.-Best. des Sr durch Analyse des SrBr_2 ausgeführt worden. Um die Ergebnisse derselben zu sichern, unternahm Vf. auch eine Analyse des SrCl_2 . Die Einzelheiten der Methoden, welche schließlichsich zu reinem, Ca- und Ba-freiem SrCl_2 führten, können hier nicht wiedergegeben werden. Im wesentlichen war es aus Carbonat gewonnen, welches aus reinem Chlorid des Handels durch Überführung in Sulfat, Carbonat, Chlorid, Nitrat etc. hergestellt worden war. Das Silber kam in gleicher Weise wie bei der At.-Gew.-Best. des Mg mit MgCl_2 in Anwendung. Das Verhältnis $\text{Ag} : \text{Cl}$ ermittelte Vf. mit Parker durch das Nephelometer, wobei Lsgg. von mindestens $\frac{1}{10}$ -Normalität benutzt wurden. In 4 Verss. ergab sich $2\text{Ag} : \text{SrCl}_2 = 73,476, 73,480, 73,475, 73,476$, im Mittel 73,477. Mit dem früher angenommenen Wert des At.-Gew. des Cl hätte diese Zahl einen Wert für das At.-Gew. des Sr ergeben, welcher 0,033 größer ist, als beim Bromid gefunden wurde. Nach den neueren Unterss. des Vfs. (S. 16) ist das At.-Gew. für Cl (mit $\text{Ag} = 107,93$) 35,473, und danach das des $\text{Sr} = 87,661$, nahe dem mit SrBr_2 ermittelten 87,663. Als Mittelwert setzt Vf. als At.-Gew. von Sr **87,662**. (Z. f. anorg. Ch. 47. 145—50. 20/10. [4/8.] Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD-Univ.) MEUSSER.

F. A. H. Schreinemakers, *Die Lithiumchromate*. (Cf. S. 1066. 1067.) In dem System W ., Li_2O , CrO_3 können bei 30° nur folgende Bodenkörper auftreten: $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CrO_3 . Während die K- u. die NH_4 -Chromate anhydrisch, die Na-Chromate bis auf eins hydratisiert sind, sind hier alle hydratisiert. Höhere Chromate als das Bichromat bestehen wenigstens bei 30° nicht. Beide Chromate sind so viel löslicher als die Base, daß man aus der gesättigten Hydroxydls. durch CrO_3 -Zusatz kein Salz darstellen kann. Die gesättigte Hydroxydls. enthält 7,09% LiOH , vom Li_2CrO_4 lösen 100 Tle. W . 99,94 Tle., vom $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sogar 130,4 Tle. Die Löslichkeit der Chromate steigt in folgender Reihenfolge: NH_4 , K , Na , Li ; die der Bichromate: K , NH_4 , Li , Na . (Chemisch Weekblad 2. 633—39. 9/10. [Sept.] Leiden.) W. A. ROTH-Berlin.

O. Boudonard, *Einfluss von Wasserdampf auf die Erscheinungen der Reduktion*

von Eisenoxyden. Vf. hatte gezeigt (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 40; C. 1905. I. 501), daß ein feuchtes Gemenge von CO_2 und CO auf Eisenoxyde stärker reduzierend wirkt als ein trockenes: daraus könnte man schliessen, daß auch die Rk. $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ durch Wasserdampf begünstigt wird. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage läßt Vf. getrocknetes und mit Wasserdampf bei Zimmertemperatur gesättigtes CO_2 durch ein Porzellanrohr streichen, welches C enthält und elektrisch geheizt wird, und analysiert das Gas nach dem Austritt. Unterhalb 800° ist die Zers. des CO_2 bei Ggw. von Feuchtigkeit etwas gröfser, oberhalb 800° verschwindet dieser Unterschied. Gleichzeitig wird der Bruchteil der zersetzten Menge von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig. Ferner läßt Vf. trockene Gasgemenge von der Zus.: 8% CO_2 , 29% CO , 2% H , 61% N und 14,5% CO_2 , 26,5% CO , 8,0% H , 51% N über FeO streichen und bestimmt die Reduktion durch Zurückwägen des FeO . Das erste Gemisch reduziert stärker als das zweite, und zwar beide bei 850° mehr als bei 1050° . Der höhere Prozentgehalt des zweiten an H übt offenbar keinen Einfluss aus, wohl aber hemmt der höhere CO_2 -Gehalt die Reduktion. Fehlt den Gasen der Wasserstoff, so ist die reduzierte Menge des FeO geringer. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1025—29. 5/10.) SACKUR.

O. Hahn, *Ein neues radioaktives Element, das Thoriumemanation aussendet.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3371—75. 21/10. [1/10.] — C. 1905. II. 1314.) SACKUR.

Bertram B. Boltwood, *Die letzten Zersetzungsprodukte der radioaktiven Elemente.* RUTHERFORD und SODDY haben darauf hingewiesen, daß man aus der Zus. der radioaktiven Mineralien Rückschlüsse auf die Natur der letzten Zersetzungsprodd. der radioaktiven Elemente ziehen könnte (Philos. Mag. [6] 5. 576; C. 1903. II. 1330). Hierbei ist jedoch darauf zu achten, ob das betreffende Mineral primär gleichzeitig mit seiner Umgebung entstanden ist oder erst sekundär durch Einw. von W. oder unterirdischer Dämpfe und Gase. Das aktivste Mineral, die Pechblende, kommt in beiden Formen vor. Ihre analytische Zus. zeigt, daß folgende Elemente als Abkömmlinge der radioaktiven Bestandteile in Betracht kommen: 1. Pb . Sein Entstehen war schon früher vom Vf. angenommen worden (Philos. Mag. [6] 9. 613; C. 1905. I. 1307) und ist seitdem auch von RUTHERFORD wahrscheinlich gemacht worden. Mit einer einzigen Ausnahme enthalten alle Mineralien mit mehr als 2% U auch leicht zu entdeckende Mengen von Pb . 2. Auch Th und die seltenen Erden kommen in den meisten U -Mineralien vor. Die Annahme STRUTTS (S. 163), daß Th der Vater des U sei, ist unwahrscheinlich. Abgesehen davon, daß U das höhere At.-Gew. hat, müßten sehr alte Mineralien viel U und wenig Th , jüngere dagegen viel Th und wenig U enthalten. Das Gegenteil ist aber der Fall, so daß man eher schliessen kann, daß Th ein Abkömmling des U sei. Die seltenen Erden, welche stets mit dem Th vergesellschaftet sind, sind vielleicht Zersetzungsprodd. desselben. 3. Auch Bi und 4. Ba kommen stets in den stark aktiven Mineralien vor. Beide sind in den älteren jedoch nur schwach vertreten und daher als das Prod. einer sehr langsamen Zers. anzusehen.

5. Auf das Entstehen von H_2 deutet die Hydratation vieler aktiver Mineralien. Von aufen kann das W . nicht hineingekommen sein, da benachbarte nichtaktive Mineralien völlig wasserfrei sind. Einen weiteren Beweis für das Vorhandensein von H_2 gab HILLEBRAND (Bull. of the U. S. Geological Survey 78. 59. [1891]). Er fand, daß beim Schmelzen von Pechblende mit Soda in einer CO_2 -Atmosphäre das Pb zum Metall reduziert wurde, daß diese Reduktion aber nicht beim Schmelzen von PbO mit Uranoxyden und Soda eintrat. Folglich mußte die erste Schmelze H enthalten haben. 6. Auch *Argon* entsteht möglicherweise aus den radioaktiven Elementen, und zwar scheint die scheinbar strahlenlose Umwandlung mancher Zer-

setzungsprodd. von der Ausstofung langsamer α -Teilchen, die aus Argon bestehen, begleitet zu sein.

Eine tabellarische Zusammenstellung der Analysen verschiedener Pechblenden nach HILLEBRAND zeigt ungefähre Proportionalität zwischen dem Gehalt an U, Pb, seltenen Erden, He und W.; noch schärfer ist die Konstanz des Verhältnisses von UO_2 zu He. Das Verhältnis von He zu Pb steigt mit der D. des Minerals und daher auch mit seiner Undurchlässigkeit. Ähnliches gilt auch für die Analysen anderer radioaktiver Mineralien. Die älteren primären enthalten stets größere Mengen von Pb und He. Zur Beurteilung all dieser Fragen muß stets auf die geologischen Verhältnisse Rücksicht genommen werden. Wenn einmal der sichere Nachweis geführt würde, daß eins der genannten Elemente durch Zers. von U entsteht, so ist die Frage aufzuwerfen, ob seine gesamte in der Natur vorkommende Menge durch Zers. entstanden ist. Die Diskussion dieses Problems ist noch verfrüht. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 253—67. Okt. [16/8.] New-Haven. Conn.) SACKUR.

W. Guertler und G. Tammann, *Verbindungen des Eisens mit Silicium*. Die Eisen-Silicium-Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen von abgewogenen Mengen Flußeisen und 98,07 % ig. Si in einem Porzellanrohr von 14 mm Durchmesser, 10 cm Länge und 1,5 cm Wandstärke hergestellt. Als Wärmequelle diente ein elektrisch geheiztes Kohlerohr und zum Umrühren das Schutzrohr des Thermolements. Das Thermolement mußte gegen die Einw. des fl. Si durch Pt-Blech- u. MgO-Überzug geschützt werden. Besondere Unters. über die durch den Abbrand verursachten Fehler lehrten, daß merkliche Abweichung zwischen den berechneten und den richtigen Konzentrationen an Si erst bei höherem Gehalt an diesem auftreten. Die Temperaturen des Beginnes und Endes der Kristallisation wurden aus je 2 Erhitzungs- und Abkühlungskurven entnommen (Schmelzung). Die Schmelzen von reinem Fe bis zu 34,7 Atomprozenten Si zeigen bei Abkühlung und Erhitzung nur eine Verzögerung der Geschwindigkeit. Die Abkühlungsgeschwindigkeit a und die Erhitzungsgeschwindigkeit e (in Graden pro Sek.) wurden benutzt zur Berechnung der wahren Temperatur der Schmelzen t_0 zu Beginn der Kristallisation und der wahren Temperatur t_0' bei Beendigung der Kristallisation aus den Temperaturen t_a u. t_e , resp. t_a' und t_e' nach $t_0 = t_a + \frac{a}{a + e} (t_e - t_a)$ (vgl. S. 108).

Im Original sind ferner die Temperaturintervalle, innerhalb deren die Kristallisation der Mischkristalle sich vollzog, berechnet, u. ist die Zeitdauer der Kristallisation bei der Abkühlung $\Delta_{,a}$ u. bei der Erhitzung $\Delta_{,e}$ in Sek. angegeben. Diese sind noch auf gleiche Geschwindigkeit $\Delta_{,a} \cdot a$ und $\Delta_{,e} \cdot e$ umgerechnet, und daraus ist ein der Schmelzwärme proportionaler Mittelwert pro g abgeleitet worden.

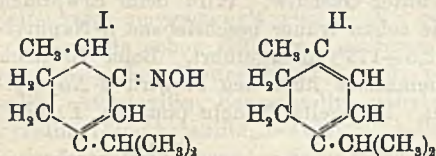
Nach dem Zustandsdiagramm wächst das Kristallisationsintervall bis zu ca. 15 Atomprozenten Si u. nimmt ab bis zu ca. 30 %. Die Abkühlungskurve einer Schmelze mit 33 Atomprozenten Si ist der Form nach dieselbe, wie die reinen Eisens, deutet also eine chemische Verb. an. Diese entspricht der Zus. Fe_2Si . Die Annahme, daß die Schmelzen von 0—33 % als kontinuierliche Reihe von Mischkristallen erstarren, wird durch die Struktur der Reguli bestätigt, welche aus Würfeln von 1 bis 4 mm Kantenlänge bestehen u. von verd. HCl gleichmäßig angegriffen werden. Im Diagramm des Originals zeigt die Kurve mef eine neue Kristallart an, mit dem F. 1443° u. der Zus. von 49,3—52,6 Atomprozenten Si, welche unter Berücksichtigung der Kristallisationsdauer auf 50,6 Atomprocente eingeengt wird, so daß die Zus. $FeSi$ wahrscheinlich wird. Aus den Unterss. der Schlißflächen ergab sich die Existenz eines Eutektikums entsprechend einem sehr kurzen Schmelzkurvenast bo . o ist ca. bei 34,7 Atomprozenten Si anzunehmen. Die Kurve erstreckt sich nur über

ein Konzentrationsintervall von ca. 2% und ein Temperaturgebiet von ca. 8°. Auf dem Kurvenast *gf* scheidet sich bei der Abkühlung das Si primär aus u. wird dann von einem Eutektikum Si + SiFe umgeben. Oberhalb 1100° sind 4 Zustandsfelder vorhanden, die im Original aufgezählt werden.

Während Si von h. KOH-Lauge angegriffen wird, widerstehen die Verbb. FeSi, Fe₂Si und Fe diesem Reagens in steigendem Grade. Umgekehrt ist das Verhalten gegen HCl. Die Härte der Reguli nimmt mit wachsendem Eisengehalt ab. Ebenso nimmt die Schmelzwärme vom Si zum Fe sehr ab. Aus Beobachtungen über die magnetische Permeabilität kann man schliessen, daß die Ggw. von Si die Umwandlungstemperatur des β -Eisens in α -Eisen nicht merklich beeinflusst. Fe₂Si nimmt eine auffällige Stellung als Endglied einer Reihe von Mischkristallen ein. (Z. f. anorg. Ch. 47. 163—79. 20/10. [15/8.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.)
MEUSSER.

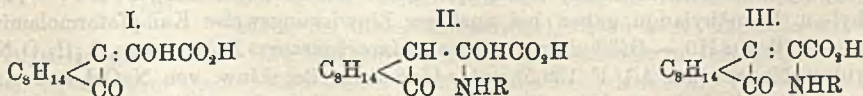
Organische Chemie.

T. Amenomija, *Zur Konstitution des Terpinens*. Die Verb. C₁₀H₁₆O₂N₃ (vgl. S. 326) ist *Terpinennitronitrosit*. Sie liefert, mit Zinkstaub in 75%ig. A. reduziert, Carvenoxim (I.), so daß es den Anschein haben könnte, daß das *Terpinen* das zugehörige Carvenen (II.) sei. Indessen kann bei der Darst. des Terpinennitronitrosits eine Wanderung der Doppelbindung von Δ^4 nach Δ^3 vor sich gegangen sein. Terpinennitrosit liefert bei gleicher Behandlung wohl auch Carvenoxim, aber in so geringer Menge, daß das Oxim auch hier als ein Prod. der Umlagerung angesehen werden kann. Es



liegt nahe, Terpinen auf die Identität mit Carvenen weiter zu prüfen, sicher ist aber bisher nur, daß eine Doppelbindung sich in Δ^1 -Stellung befindet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2730—32. 30/9. [26/7.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)
BLOCH.

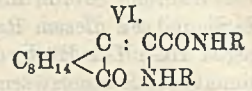
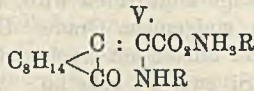
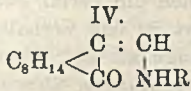
J. Bishop Tingle und William Edwin Hoffman jr., *Kondensationsprodukte von Kampferoxalsäure und Aminen*. (7. Mitteilung: *Über Kampferoxalsäurederivate*.) (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 363; C. 1901. II. 544 und die dort zitierten früheren Mitteilungen.) Die Unterss. TINGLES u. seiner Mitarbeiter haben gezeigt, daß Kampferoxalsäure kein 1,3-Diketon, sondern ein ungesättigter Ketoalkohol (I.) ist. In früheren Abhandlungen ist eine größere Anzahl von Kondensationsprodd. beschrieben worden, die bei Einw. aliphatischer und aromatischer Amine auf das K- und Na-Salz und den Äthylester der Säure entstehen. In allen Fällen werden zweifellos primär Additionsprodd. von dem allgemeinen Typus II. gebildet, die meist sehr unbeständig sind und durch Austritt von W. in Verbb. der allgemeinen Formel III. übergehen, aus denen durch Abspaltung von CO₂ Verbb. vom Typus IV. entstehen können. Außerdem können noch Salze vom Typus V. und aus dem Ester Ester vom Typus III. und Säureamide vom Typus VI. gebildet werden.



In der vorliegenden Abhandlung werden eine Reihe solcher Verbb. beschrieben, die durch Einw. verschiedener Amine auf freie Kampferoxalsäure erhalten wurden. Außerdem haben Vf. eine Anzahl neuer Salze der Kampferoxalsäure dargestellt

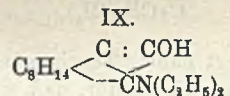
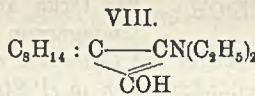
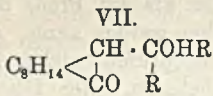
und die Einw. von Säurehalogeniden und substituierter Säurehalogenide auf Verbh. vom Typus IV. untersucht.

Betreffs der Nomenklatur wird vorgeschlagen, analog der Bezeichnung „Kampfoformen“ den um H₂O reicheren Komplex VII. „Kampfoformol“ zu nennen.



Experimentelles. Metallsalze der Kampferoxalsäure: Cu-Salz, C₁₂H₁₄O₄Cu, grünliche, kristallinische M., schm. bei 275° unter Zers. Enthält Cu wahrscheinlich in der Cupriform, u. an der B. des Salzes nimmt neben der CO₂H-Gruppe gleichzeitig die Gruppe :COH teil. — Ag-Salz, C₁₂H₁₆O₄Ag, farblose, kristallinische M., F. 137° unter Zers. — Ba-Salz, (C₁₂H₁₆O₄)₂Ba. — Ca-Salz, (C₁₂H₁₆O₄)₂Ca. — Fe-Salz, (C₁₂H₁₆O₄)₂Fe. Dieses in Äther und etwas in sd. Na₂CO₃-Lsg. l. Salz wurde durch Einw. von FeCl₃ auf alkoh. Kampferoxalsäurelsg. erhalten. Seine B. kommt wahrscheinlich nur durch Ersatz von H der :COH-Gruppe zustande, während die CO₂H-Gruppe intakt bleibt.

Aminderivate der Kampferoxalsäure. *β*-Naphthylkampfoformenamincarbon-säures *β*-Naphthylamin, C₂₂H₃₂O₅N₂ (V.), entsteht, wenn Kampferoxalsäure mit der dimolekularen Menge *β*-Naphthylamin einige Minuten lang in A. gekocht wird. Blaufgelbe, feine Nadeln (aus A.), F. 169° unter Gasentw. Wird beim Erwärmen mit NaOH u. Ansäuern der alkal. Lsg. in die schon früher beschriebene *β*-Naphthyl-kampfoformenamincarbon-säure (III., F. 172,5–173°) übergeführt. Beim Erhitzen sowohl der freien S., wie des *β*-Naphthylaminsalzes über den F. wird *β*-Naphthyl-kampfoformenamin, C₂₁H₃₃ON (IV.), gebildet. Blaufgelbe Nadeln (aus A.), F. 173°.

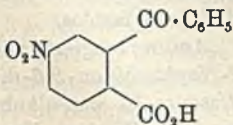


— Analog wie die entsprechenden *β*-Naphthylaminverbh. werden die folgenden Derivate erhalten: *p*-Tolylkampfoformenamincarbon-säures *p*-Toluidin, C₂₀H₃₂O₅N₂, schlanke, gelbe Nadeln (aus A.), F. 152° unter Gasentw. — *p*-Tolylkampfoformenamincarbon-säure, C₁₉H₃₀O₅N, gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 168°. — *p*-Tolylkampfoformenamin, C₁₈H₃₀ON, blaufgelbe Kristalle (aus A.), F. 178°. — Benzylkampfoformenamincarbon-säures Benzylamin, C₂₆H₃₈O₅N₂, verzerrte Rhomboeder (aus A.), F. 147,5° unter Gasentw. — Benzylkampfoformenamincarbon-säure, C₁₉H₂₉O₅N, farblose Kristalle (aus Essigester), F. 140°. — Benzylkampfoformenamin, C₁₈H₂₉ON, farblose Prismen (aus Essigester), F. 96,5°. — *α*-Naphthylkampfoformenamincarbon-säures *α*-Naphthylamin, C₂₃H₃₂O₅N₂, grünlichgelbe Kristalle (aus A.), F. 165° unter Gasentw. Gibt bei Einw. von NaOH u. Ansäuern der alkal. Lsg. die schon früher auf anderem Wege dargestellte *α*-Naphthylkampfoformenamincarbon-säure (F. 170°). Ein Kampfoformenaminderivat konnte nicht erhalten werden. — *m*-Tolylkampfoformenamincarbon-säures *m*-Toluidin, C₂₂H₃₂O₅N₂, hellcitronengelbe Nadeln (aus A.), F. 126°. — *m*-Tolyl-kampfoformenamincarbon-säure, C₁₉H₂₉O₅N, gelbe Kristalle (aus Bzl.), F. 154°. — Di-äthyl- u. Dimethylamin gaben bei analoger Einwirkungsweise Kampfoformolamin-derivate (Typus II.). — Diäthylkampfoformolamin-carbon-säures Diäthylamin, C₁₈H₃₈O₄N₂, farblose Nadeln (aus A.), F. 139,5° unter Gasentw. Bei Einw. von NaOH und Ansäuern der alkal. Lsg. wird es in Diäthylamin u. Kampferoxalsäure zerlegt. Gibt, was bei den vorher beschriebenen Derivaten nicht der Fall ist, mit FeCl₃ die Enolrk. Beim Erhitzen des Diäthylaminsalzes über den F. wird eine Verb. (F. 153°) erhalten, deren empirische Formel C₁₅H₂₅ON dem Diäthylkampfoformenamin ent-

spricht. Da diese Verb. aber mit FeCl_3 die Enolrk. gibt, so ist sie wahrscheinlich weniger einfach konstituiert. Weitere Unterss. sollen darüber entscheiden, ob Formel VIII. oder Formel IX. die richtige ist. — *Dimethylkampfoformolamincarbonsaures Dimethylamin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2$, farblose Nadeln (aus Aceton), F. $137,5^\circ$ unter Gasentw. Beim Erhitzen über den F. wird eine Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ON}$, F. 63° , erhalten, die sich analog wie das entsprechende Diäthylaminderivat verhält. — *Methylkampfoformenamincarbonsaures Methylamin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$, farblose Nadeln (aus A.), F. 172° . *Methylkampfoformenamin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}$, F. 131° . — Aus Benzamidin u. Kampferoxalsäure wurde eine *Verbindung* $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$, erhalten, deren Konstitutionsformel noch nicht sichergestellt ist. Dasselbe gilt für die *Verbindung* $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$ (F. 190°), die bei Einw. von Benzidin auf Kampferoxalsäure entsteht. — Wird *p*-Nitro-*o*-toluidin mit Kampferoxalsäure in alkoh. Lsg. auf 150° erhitzt, so entsteht *p*-Nitro-*o*-tolylkampfoformenamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$, hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 192° . — Wirkt Semicarbazid bei Ggw. von Essigsäure auf Kampferoxalsäure ein, so wird *Semicarbazinkampfoformenamincarbonsäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_3$, gebildet. Gedrungene, farblose Prismen (aus A.), F. 200° . Beim Umkristallisieren aus sd. A. werden Krusten feiner Nadeln vom F. 209 — 210° erhalten. Beide Substanzen sind in NaHCO_3 ll. und werden durch Säuren aus der Lsg. als Gallerten gefällt. Sie besitzen dieselbe empirische Formel u. verändern ihre FF. nicht, wenn sie einige Zeit auf 110° erhitzt werden. Entweder sind die beiden Verbb. Stereoisomere vom Maleinfumarsäuretypus, oder die Verb., F. 200° , ist ein inneres Salz, das durch Eg. in die Verb. mit offener Seitenkette umgewandelt wird. — Mit *o*-Phenylendiamin wurde eine Verb., F. 246° , erhalten, die schon früher auf anderem Wege gewonnen worden war. Bei Einw. von Acetylphenylhydrazin, Harnstoff, *p*-Nitranilin, *p*-Aminoacetophenon, Methylanilin, Äthylanilin, Benzylanilin, Äthylendiamin, Benzylphenylhydrazin, Chinolin, Pyridin, Dimethylanilin, *o*-Toluidin, *p*-Bromphenylhydrazin und Hydrazin auf freie Kampferoxalsäure konnten keine bestimmt definierbaren Derivate gewonnen werden.

Dafs die durch Einw. primärer Amine auf Kampferoxalsäure entstehenden Kampfoformenaminderivate (Typus III. u. IV.) eine Imingruppe enthalten, folgt auch aus ihrem Verhalten gegen acylierende Agenzien. *p*-Tolylkampfoformen gibt bei Einw. von Acetylchlorid in sd. Ä. *Acetyl-p-tolylkampfoformenamin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}$, farblose Nadeln (aus A.), F. 161° . — Wird Phenylsulfochlorid nach der SCHOTENBAUMANNschen Methode auf Phenylkampfoformenamin einwirken gelassen, so entsteht *Phenylkampfoformenaminphenylsulfon*, $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{NS}$, gedrungene, farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 133° . (Wird fortgesetzt.) (Amer. Chem. J. **34**. 217—54. September. [April.] JOHN HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

Hugo Lang, *Zur Kenntnis der o-Benzoylbenzoesäure*. Durch Einw. von HNO_3 (D. 1,49) auf *o*-Benzoylbenzoesäure entsteht *o*-Benzoyl-*p*-nitrobenzoesäure, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$ (s. nebenstehend) (vgl. dagegen Basler chem. Fabrik, DRP. 148110; C. 1904. I. 328).

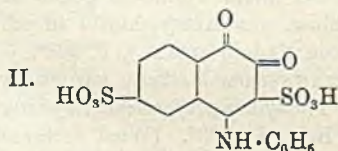
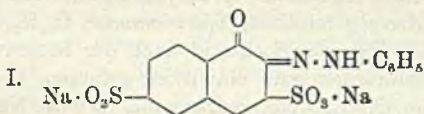


Zu ihrer Darst. trägt man 10 g wasserfreie S. langsam unter Eiskühlung in konz. HNO_3 (D. 1,52) ein, läßt 4—5 Stdn. in der Kälte stehen u. gießt langsam in Eiswasser; schwach gelbliche Prismen (aus CH_3OH), F. 183 — 184° (auch KLEGLS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 294; C. 1905. I. 615; Ester schm. bei dieser Temperatur), sl. in h. A., Ä., Bzl., wl. in k. CH_3OH und h. W. — Ein *Methylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$, entsteht mittels CH_3OH und konz. H_2SO_4 ; sehr grofse, fast weifse Prismen (aus Propylalkohol), F. 105° , ll. in h. Bzl. und A., swl. in W. und Propylalkohol; einen *isomeren Methylester* erhält man, wenn man die S. mit Thionylchlorid in das *Chlorid* (weifs, wl. in Bzl. und k. CH_3OH , zersetzt sich an der Luft, bräunt sich beim Erhitzen, zersetzt sich bei 127 — 129°) überführt u. dieses in CH_3OH einträgt; mkl. Prismen (aus Lg.), F. 131° ;

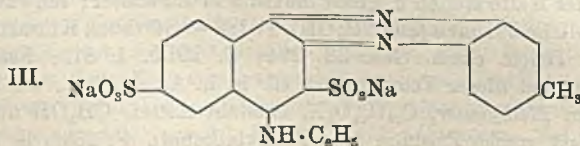
ll. in Ä., Chlf. und h. Bzl., wl. in Lg. — Bei Einw. von HNO_3 (D. 1,52) auf den *o*-Benzoylbenzoesäuremethylester (vom F. 52°) entsteht ein *Dinitrobenzoylbenzoesäuremethylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2$, weisse Blättchen (aus Ä. + Ä.), F. 136° unter Zers.; ll. in A., Chlf. und Bzl., zwl. in k. Ä., unl. in W. (Monatshefte f. Chemie 26. 971—76. 23/9. [22/6.] Prag. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

Herbert Teichner und Hugo Weil, *Notiz über eine einfache Darstellung von 2-Oxy-1,4-naphtochinon*. Das bisher nur auf umständliche Weise erhältliche *2-Oxy-1,4-naphtochinon* kann leicht gewonnen werden, indem man β -Naphtochinon mit einer Mischung von Wasserstoffsperoxyd und Natronlauge oxydiert. Man reibt z. B. 1,6 g β -Naphtochinon mit wenig W. zum Brei an und gibt unter äußerer Kühlung das mit W. auf das doppelte Volumen verd. Gemisch von der 20fachen Menge Wasserstoffsperoxyd (3 Gew.-% H_2O_2) und 10 ccm Natronlauge 38° Bé. hinzu. Es bildet sich eine orangebraune Lsg., aus welcher sich das Na-Salz des *2-Oxy-1,4-naphtochinons* ausscheidet. In ähnlicher Weise läßt sich die Oxydation des *1,2-naphtochinon-6-sulfosauren Natriums* zu *2-oxy-1,4-naphtochinon-6-sulfosaurem Natrium* bewirken. Dagegen gelingt es nicht, aus dem *1,2-naphtochinon-3,6-disulfosauren Natrium* das entsprechende Oxyderivat zu erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3376—77. 21/10. [16/8.] München. Lab. von H. WEIL.) PRAGER.

Herbert Teichner, *Zur Konstitution der Oxyazokörper*. Wie der Vf. beobachtet hat, bildet sich bei der Einw. von *Phenylhydrazin* auf *1,2-Naphtochinon-3,6-disulfosäure* als Hauptprod. *1,2-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure*, daneben aber eine *Verb.* $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, welche von dem aus diazotiertem Anilin und R-Salz erhältlichen Azofarbstoff so verschieden ist, dafs sie nicht als stellungsisomerer Azokörper aufgefaßt werden kann, besonders auch deshalb nicht, weil aus *1,2-Naphtochinon-6-sulfosäure* und *Phenylhydrazin* ein Prod. entsteht, welches dem Azofarbstoff aus SCHÄFFERScher Säure völlig analog ist. Die neue Verb. wird deshalb vom Vf. als *Hydrazon* von der Formel I. angesehen. Während der Azo-



farbstoff als kräftiges Ponceau bekannt ist, bildet das Hydrazon orangefarbene Kristalle von geringer Färbekraft; der Farbstoff kann mit einer wss. Lsg. von *Phenylhydrazin* gekocht werden, ohne Veränderung zu erleiden, das Hydrazon wird dagegen zum *Phenylhydrazinsalz* der *Dioxynaphtalindisulfosäure* reduziert. Beim Kochen mit Disulfit werden beide Isomere entfärbt; während aber beim Zers. mit SS. der Azofarbstoff regeneriert wird, bleibt die Lsg. beim Hydrazon farblos.

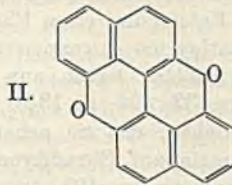
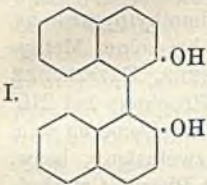


Anilin reagiert mit *1,2-Naphtochinon-3,6-disulfosäure* in wss. alkoh. Lsg. unter B. eines *Kondensationsprod.* der Formel II., dessen Na-Salz in orangefarbenen Kristallen

der Zus. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_6\text{NS}_2\text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten wurde. Als *o*-Diketon charakterisiert sich die Verb. durch ihre Fähigkeit, mit *o*-Toluyldiamin ein blutrotes *Azin* der Formel III. zu bilden. — Das aus *1,2-Naphtochinon-6-sulfosäure* u. *Anilin* ent-

stehende Kondensationsprod. bildet rote Kristalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3377—80. 21/10. [August.] München. Lab. von H. WEIL.) PRAGER.

Hans Bünzly u. Herman Decker, *Zur Oxydation des β,β -Dinaphtols*. Die Oxydation des β,β -Dinaphtols (I.) führte die Vf. nicht zu dem entsprechenden Chinon, sondern zu β -Oxy-*o*-naphtoylbenzoesäure und einer Verb., in der sie das Dinaphtylendioxyd (II.) vermuten. — β,β -Dinaphtol, fast farblose Schuppen aus Toluol, F. 215°. — Beim Versetzen



$C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (WALDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 2177; 16. 299; PETER, Thèse 1904 Genève), entzogen wurde. Filzige Schuppen aus sd. Eg., F. 255°. — Bei der Sublimation der S. bildete sich ein zu gelben Nadelchen vom F. 145—150° erstarrendes Öl; ll. in Ä.; sie gaben mit konz. H_2SO_4 eine saftgrüne Färbung mit blauer Fluoreszenz. — Das von der S. befreite Oxydationsprod. hinterließ die Verb. $C_{20}H_{12}O_3$; dunkelbraune Nadelchen aus CS_2 ; F. 230°, unl. in verd. SS. u. Alkalien, wl. in sd. Eg. mit brauner Farbe, in A. und Ä.; die grüne, blau fluoreszierende Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen kornblumenblau.

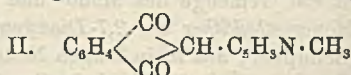
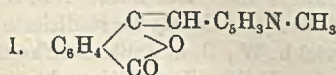
Beim Erhitzen der Verb. $C_{20}H_{12}O_3$ oder bei der Sublimation des Rohoxydationsprod. bildeten sich chinonartig riechende Dämpfe, aus denen sich gelbe Nadeln von der Zus. $C_{20}H_{10}O_2$ (II.) absetzten. Goldgelbe, glänzende Nadeln aus CS_2 durch Ä., F. 245°; unl. in W.; swl. in 90%ig. A., Ä., sd. Eg., CS_2 , Äthylenbromid; alle Lsgg. fluoreszierten in starker Verdünnung dunkelblau. Die zunächst weinrote Lsg. in konz. H_2SO_4 erschien in auffallendem Licht violettrot, in durchfallendem Licht kornblumenblau. Sie wurden von Reduktionsmitteln nicht verändert, gaben nur mit HJ und P eine flüchtige Fl. vom Geruche des teilweise hydrierten Naphtalins; ein Oxim und Phenylhydrazon konnte nicht erhalten werden. Bei der Zinkstaubdest. wurde eine geringe Menge Naphtalin erhalten. — Pikrat; schwarze Nadeln; zers. sich bei der Einw. von Lösungsmitteln in seine Komponenten. — Mit rauchender HNO_3 (D. 1,5) entstand ein *Tetranitroderivat*, $C_{20}H_6O_{10}N_4$; zinnoberähnliches Kristallmehl aus Nitrobenzol durch A., schm. nicht bis 300°; swl. in A., Ä., Bzl., Chlf., CS_2 , Äthylenbromid, konz. HNO_3 , etwas leichter in Eg. und Nitrobenzol, l. in konz. H_2SO_4 mit hellroter Farbe. — Die Verb. $C_{20}H_{10}O_2$ entsteht nach besonderen Vers. der Vf. durch Wasserabspaltung aus der Verb. $C_{20}H_{12}O_3$; aus der Oxy-naphtoylbenzoesäure bildet sie sich nicht, ebenso wenig ist sie im Rohoxydationsprod. enthalten. — Bei 24-stdg. Stehen einer Lsg. von 10 g 2,7-Dioxynaphtalin in 2,6 g NaOH und 100 ccm W. mit 1 g Dimethylsulfat scheidet sich bei Fernhaltung der Luft ein Gemenge des Mono- und Dimethyläthers aus. Der durch NaOH isolierte *Monomethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot OCH_3$, kristallisierte aus W. in Schuppen, aus A. in langen Nadeln, l. in viel h. W., ll. in kohlenstoffhaltigen Solvenzien, A., Ä.; die dunkelgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoreszierte blaugrün, aus dieser Lsg. wurde es durch W. unverändert gefällt. Alkoh. und äth. Lsgg. färbten sich an der Luft blaugrün; es war mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimierte unzers. u. besaß nur schwach obstartigen Geruch. — *Dimethyläther*, $C_{10}H_6(OCH_3)_2$, glänzende Nadeln, F. 139° (134° nach WEBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 2209); es hatte einen intensiv obstartigen Geruch; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoreszierte blaugrün. Das Dioxynaphtalin und seine beiden Methyläther gaben in wss.

Lsg. mit FeCl₃ weiß oder gelbe Ndd., die bald schwarz wurden. Die Substanzen verursachen an den Händen und Armen unangenehme Ausschläge. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3268—73. 21/10. [14/8.] Genf. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

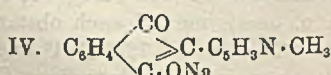
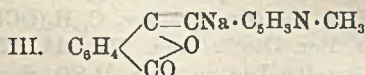
Friedrich Stolz, *Über 1-Phenyl-4-methylpyrazolon*. Das von MICHAEL (S. 395) dargestellte N-Phenyl-2-methylpyrazolon vom F. 147—148° ist das 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon. Bewiesen wird dies 1. durch seine B. aus der von WISLICENUS und ARNOLD (LIEBIGS Ann. 246. 331; C. 88. 1114) erhaltenen 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure und 2. durch die Entstehung eines Phenylmethylpyrazolons, das auch durch Abbau des 4-Methylantipyryns gewonnen wird, bei seiner Methylierung. Die Konstitution eines 5-Pyrazolons haben nun FICHTER, ENZENAUER und ÜLLENBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 494; C. 1900. I. 670) einem bei 210° schm. Phenylmethylpyrazolon zugeschrieben, das sie neben einem Isomeren vom F. 145° durch Einw. von Phenylhydrazin auf Citradibrombrenzweinsäure, bezw. Brommethylakrylsäure und durch Abspaltung von CO₂ aus der 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure erhielten. Da nach den Verss. des Vfs. in letzterem Falle kein Methylphenylpyrazolon vom F. 210°, sondern vom F. 148° gewonnen wird, so ist die Ansicht FICHTERS unrichtig, und ist das Pyrazolon vom F. 210° als 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon zu bezeichnen. Dementsprechend ist auch die bei 166° schm. Acetylverb. als 1-Phenyl-4-methyl-5-acetoxypyrazol (J. f. pr. Chem. [2] 55. 145; C. 97. I. 911) aufzufassen. In der Regel schmelzen die 3-Pyrazolone höher als die 5-Pyrazolone (s. Tabelle im Original). — Durch 6-stdg. Erhitzen von 23 g 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon mit 16,5 g CH₃J und 13 g Methylalkohol im Rohr auf 100° wurde das 1-Phenyl-2,4-dimethyl-5-pyrazolon C₈H₅·N·CO·C·CH₃ (s. nebenstehende Formel) erhalten. Prismen von der Zus. CH₃·N—CH C₁₁H₁₃ON₂ + 2H₂O aus W., wasserfreie Prismen aus Bzl.; F. 125°; in W. weniger l. aus Antipyrin, in sd. W. weniger l. als in lauwarmem. Die wss. Lsg. reagiert nicht mit N₂O₃, gibt mit Pikrinsäure und H₄Fe(CN)₆ Ndd. — Es ist physiologisch weniger wirksam als Antipyrin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3273—76. 21/10. [4/10.] Höchst a. M. Farbwerke.) SCHMIDT.

R. Fosse und L. Lesage, *Basizität des Pyransauerstoffs. Halogenverbindungen des Dinaphthopyryls mit Metallen und Metalloiden*. (Forts. von S. 138.) PtBr₄ + 2BrC₂₁H₁₃O, rotes Pulver. — PbCl₂ + ClC₂₁H₁₃O, violettrote Kristalle. — FeCl₃ + ClC₂₁H₁₃O, orangegelbes Pulver. — ZnCl₂ + 2ClC₂₁H₁₃O, rote, goldgelb reflektierende Kristalle. — 3ZnBr₂ + 4BrC₂₁H₁₃O, rote, grün reflektierende Kristalle. — SnBr₄ + 2BrC₂₁H₁₃O, rote, goldgelb reflektierende Kristalle. — BiBr₃ + 3BrC₂₁H₁₃O, lebhaft rotes Pulver. — AsBr₃ + BrC₂₁H₁₃O, rote Kristalle. — SbBr₃ + BrC₂₁H₁₃O, rote Kristalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 625—26. [16/10.*]) DÜSTERBEHN.

A. Eibner, *Zur Abhandlung von Herrn A. Scholze: Über α'-Methyl-α-pyrophthalon*. Das von SCHOLZE (s. S. 1257) dargestellte α'-Methyl-α-pyrophthalon besitzt nach Ansicht des Vfs. nicht die von SCHOLZE angenommene Konstitution I, son-



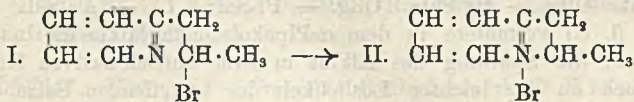
dern die Konstitution II. Dementsprechend ist die Konstitution des Na-Salzes nach dem Vf. nicht durch Formel III., sondern durch Formel IV. auszudrücken.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3353—54. 21/10. [9/10.]

PRAGER.

Karl Löffler und M. Kirschner, *Derivate des α -Pikoly- und α -Pikolylmethylalkins*. (III. Teil.) Entsprechend den früheren Verss. LÖFFLERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1879; C. 1904. II. 237) mit aliphatischen Aminen haben die Vff. das Verhalten ringförmiger Amine gegen die Bromide des α -Pikoly- und α -Pikolylmethylalkins, sowie das der entsprechenden Halogenpiperidinverb. gegen aliphatische Amine untersucht. Es wurden in der Seitenkette amidierte Piperidinbasen erhalten. Die Trennung der Amine, die sämtlich asymm. Kohlenstoffatome enthalten, in optisch-aktive Komponenten scheiterte an der leichten Löslichkeit der d-weinsäuren bzw. kampfersulfosauren Salze. — Bei 5–6-stdg. Erhitzen der absol.-alkoh. Lsg. des Bromids des α -Pikolyalkins (LÖFFLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 161; C. 1904. I. 671) mit der doppelten Menge α -Pipekolin auf 100° entstand α -Pipekoly- α -äthylpyridin, $C_8H_4N \cdot C_3H_4 \cdot C_5H_9N \cdot CH_3$. Dickfl., schwach riechendes Öl, $K_{p_{15}}$, 152°, ll. in A., Ä., Chlf., schwerer in W., D_{15}^{20} , 1,0105. Die wss. Lsg. reagiert auf Lakmus stark basisch. — $C_{13}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$. Nadelchen, aus absol. A. durch Ä. gefällt, F. 175°. — $C_{13}H_{20}N_2 \cdot 2(HCl \cdot AuCl_3)_2$. Hellgelbe, verästelte Nadelchen, F. 190° unter Zers. — $(C_{13}H_{20}N_2 \cdot 2HCl)PtCl_4$. Lichtgelbe, perlmutterglänzende Blättchen, zers. sich bei 230–232°. — Pikrat. F. 131–132°. — Hg-Salz. Porzellanartige Nadelchen, F. 118°. — Bei 12–14-stdg. Erhitzen des α -Pikolylmethylalkins, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (LADENBURG, LIEBIGS Ann. 301. 124; C. 98. II. 745), mit der vierfachen Menge bei 0° gesättigter HBr auf 125° wird das Bromid des α -Pikolylmethylalkins (I.)



erhalten. Leicht fl., gelbbraunes Öl von intensivem, die Schleimbäute stark reizendem Geruch, wl. in W.; es lagert sich beim Erwärmen in einen isomeren Körper um (s. unten) und ist schwerer als W. — $C_8H_{10}NBr \cdot C_6H_5O_7N_3$. Grünlichgelbe Tafeln aus W., F. 105°. — Pt-Salz. Schmutziggelbes Pulver, F. 170°. — $C_8H_{10}NBr \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Dunkelgelbe Nadelchen, F. 102–103°. — Bei 2–3-tägigem Stehen scheidet das ölige Bromid infolge intramolekularer Umlagerung (vgl. dazu LÖFFLER l. c.) das Pyridoniumbromid $C_8H_{10}NBr$ (II.) als schweres, dickes Öl ab, das bei längerem Stehen vollkommen kristallinisch erstarrt. Das feste Bromid wird aus seiner absol.-alkoh. Lsg. durch Ä. in Nadelchen gefällt und aus Acetessigester in Blättchen vom F. 162° erhalten; sll. in A., Chlf., Aceton, wl. in Bzl., unl. in Ä. — Pyridoniumjodid $C_8H_{10}NJ$. Nadelchen, ll. in A., unl. in Ä. — Pyridoniumchlorid, $C_8H_{10}NCl$. Hygroskopische Kristallmasse, F. 122°. — $(C_8H_{10}NCl)_2PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln, F. 188°. — Bei 12-stdg. Erhitzen einer absol.-alkoh. Lsg. des fl. Bromids des Pikolylmethylalkins mit der doppelten molekularen Menge Diäthylamin im Rohr auf 120 bis 125° entsteht das 2-Diäthylamino- α -propylpyridin, $C_8H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(C_2H_5)_2$. Schwach gelbes, dickfl. Öl, $K_{p_{12}}$, 122°, ll. in W., A., Ä., Chlf.; es ist leichter als W. und hat Fischgeruch. — $C_{13}H_{20}N_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$. Eigelbe Nadelchen aus A., F. 108°. — $C_{13}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Orange gelbe Nadelchen, F. 190°. — Au-Salz. Hellgelbe Nadelchen, F. 160°. — Hg-Salz. Sternförmig angeordnete Nadelchen, F. 110°. — Das aus dem fl. Bromid und Äthylamin dargestellte 2-Äthylamino- α -propylpyridin, $C_8H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$, ist eine sehr hygroskopische Fl., $K_{p_{13}}$, 108–109°; ll. in Ä., A., Chlf.; D , 0,9533; sie färbt sich an der Luft. — $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Granatrote Prismen aus W., F. 225° unter Zers. — $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2(HCl \cdot AuCl_3)$. Eigelbe, verstrickte Nadelchen aus W., F. 204°. — Hg-Salz. Tafeln, F. 146°. — Pikrat. Gelbe Kristalle, F. 178°. — Die Base liefert in HCl-Lsg. mit $NaNO_2$ ein rötliches, öliges Nitrosamin, das nicht mehr den eigentümlichen basischen Geruch zeigt. Es gibt mit SS. Salze. — Pt-Salz. Orange gelbe Nadeln, F. 198°. —

Durch Einw. der 10-fachen Menge alkoh. NH_3 auf das fl. Bromid wird das *2-Amino- α -propylpiperidin*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}_2$, erhalten. Stark basisches, in W., A., Ä. ll. Öl; Kp_{15} . 103—104°, D^{15} . 1,004. — $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\cdot 2(\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3)$. Gelbe Kristalllamellen aus W., F. 216° unter Zers. — $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$. Orangerote, körnige Kristalle, F. 239° unter Zers. — Hg-Salz. Kristalllamellen, F. 122°. — Pikrat. Gelbe Nadelchen aus W., F. 210—211°.

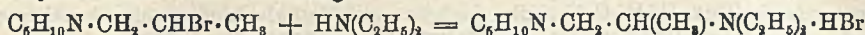
Das aus dem *Bromid des α -Pipekolyalkins*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ (LÖFFLER l. c.), Diäthylamin und absol. A. dargestellte *Diäthylamino- α -äthylpiperidin*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ist ein in W., A., Ä. und Chlf. sl. Öl von fischähnlichem Geruch; Kp_{15} . 113—115°, D^{15} . 0,8288. — $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$. Gelbe Blättchen, die sich bald in ein gelbes Pulver verwandeln, zers. sich bei 224°, ohne zu schm. — $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}$. Nadelchen, F. 256—258°. — HBr-Salz. F. 236°. — Au-Salz. Lichtgelbe, blättrige Kristallaggregate, F. 193°. — Pikrat. Kristalle, F. 73°. — Cd-Salz. F. 163°. — *Äthylamino- α -äthylpiperidin*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, wird aus Äthylamin und dem fl. Bromid gewonnen. Basisches Öl von charakteristischem Geruch, Kp_{10} . 95—96°; ll. in A., Ä., Chlf. — $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\cdot 2(\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3)$. Kristallpulver, F. 186°. — Pt-Salz. Bräunliche Nadelchen, zers. sich bei 196°, ohne zu schm. — Pikrat. Lichtgelbe Nadeln aus A., F. 170°. — Die B. des *Amino- α -äthylpiperidins*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, erfolgt bei 14-stdg. Erhitzen des fl. Bromids mit der zehnfachen Menge alkoh. NH_3 auf 125°. Basisches Öl, Kp_{10} . 106—107°; ll. in W., A., Ä., Chlf. — Pikrat. Ölig. — Hg-Salz. Ölig. — Pt-Salz. Ll. — Au-Salz. Zers. sich.

LÖFFLER (l. c.) vermutete in dem α -Pipekolylmethylalkin die inaktive Form des Conhydrins; die Spaltung des Alkins in seine optisch-aktiven Komponenten scheiterte jedoch an der leichten Löslichkeit der betreffenden Salze. Denselben Misserfolg hatten die Vff. jetzt bei den entsprechenden Aminoverbb. — *Bromid des α -Pipekolylmethylalkins*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$, aus dem α -Pipekolylmethylalkin (LADENBURG l. c.), rauchender HBr und rotem P bei 145—150° dargestellt; gelbliches Öl von stechendem Geruch, ll. in A. und Ä., zers. sich beim Erhitzen. — $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBr}\cdot\text{HBr}$. Nadeln aus absol. A. durch Ä., F. 148—150°. — Au-Salz und Pikrat. Ölig. — Pt-Salz. Ll. — HCl-Salz. Nadeln, F. 135—136°. — Durch 10-stdg. Erhitzen des Bromids mit Diäthylamin und absol. A. auf 130—140° gewinnt man ein Rohöl, bei dessen fraktionierter Dest. als Verlauf ϵ -Conicein erhalten wird. Die Hauptmenge bildet das *2-Diäthylamino- α -propylpiperidin*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; fischähnlich riechendes Öl, Kp_{14} . 113—115°, ll. in A. und Ä.; D . 0,8954. — $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$. Blafsrote Kristallschüppchen, F. 208° unter Zers. — $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\cdot 2(\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3)$. Gelbe Nadelchen, F. 180—181°. — Pikrat. In A. ll. Öl.

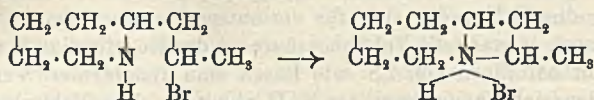
Aus Conhydrin, $\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{OH})\text{N}$ (F. 118°), rauchender HBr und rotem P wird das *Bromconiin*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NBr}$, erhalten. Gelbliches, ziemlich dickes Öl von charakteristischem Geruch, l. in W., A., Ä.; reizt die Schleimhäute und ruft auf der Haut Rötung und heftiges Brennen hervor. — HCl-Salz. Nadeln. — $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NBr}\cdot\text{HBr}$. Nadelchen aus A., F. 183—185°. — Pt-Salz. Verästelte, goldgelbe, ll. Nadeln, F. 182° unter Zers. — Pikrat und Goldsalz. Ölig. — Aus dem Bromid, Diäthylamin und absol. A. entsteht bei 120—130° neben ϵ -Conicein das *Diäthylaminoconiin*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Fischähnlich riechendes, basisches Öl, Kp_{13} . 112—115°, l. in W., A., Ä.; D^{15} . 0,897; $[\alpha]_D = -5,82^\circ$; zeigt große Ähnlichkeit mit der aus dem Alkin gewonnenen Base. — $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$. Ziegelrote Nadeln, F. 227° unter Zers. — $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\cdot 2(\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3)$. Gelbe Tafeln, F. 181°, in W. zwl., zers. sich beim Umkristallisieren. — Pikrat und Cd-Salz. Ölig. — *Äthylaminoconiin*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Öl, Kp_{16} . 105°, ll. in A. und Ä., D^{15} . 0,9001. — $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\cdot 2(\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3)$. Körniger, gelber, in A. ll. Nd., F. 156—157°. — $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Rötlichgelbe, in A. wl. Nadeln, F. 221—222° unter Zers. — *Aminoconiin*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2$. Öl, Kp_{15} . 95—96°, ll. in A. und Ä., D^{15} . 0,9942; $[\alpha]_D =$

— 2,33°. — HCl-Salz. Hygroskopisch. — Pikrat. Lichtgelbe Lamellen. — Pt-Salz. Goldgelbe Nadelchen.

Normal müßte die Einw. des Diäthylamins auf das Bromid des α -Pipekolylmethylalkins nach der Gleichung:



erfolgen. Da aber das Alkin im Piperidinring ein stark basisches N-Atom enthält, konnte die Rk. auch unter intramolekularer Umlagerung nach dem Schema:

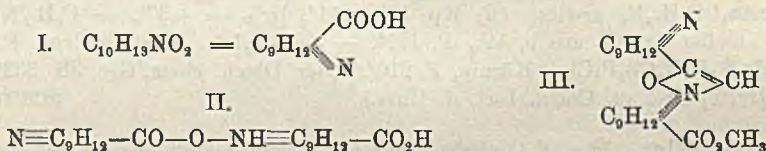


von dem Bromid zu einem bicyklischen Conicein führen. Nach den Verss. der Vf. verlaufen beide Rkk. nebeneinander in ungefähr gleicher Ausbeute. — Bei der fraktionierten Dest. des Vorlaufes der oben beschriebenen Aminoconiine, sowie desjenigen des Diäthylaminopropylpiperidins wurde bei 151—152° ein coniinartig riechendes Öl erhalten, das nach seiner Reinigung über das Pikrat (Nadeln, F. 219 bis 220°) sich als identisch mit dem von HOFMANN und LELLMANN beschriebenen ϵ -Conicein, $C_8H_{15}N$, erwies. Öl; Kp. 150—151°; $[\alpha]_D = +37^\circ$. — $C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Nadeln aus h. W., F. 171°. — *Jodäthylat*. Kristallpulver, F. 177°. — $(C_8H_{15}N \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$. Körnig, F. 210°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3329—43. 21/10. [1/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Karl Löffler, *Über β -Conicein*. Aus Conhydrin erhielt WERTHEIM (LIEBIGS Ann. 100. 75) durch Einw. von P_2O_5 eine um 1 Mol. W. ärmere Base, die er für Coniin hielt, HOFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 9. 105) mittels rauch. HCl eine fl. tertiäre gesättigte Base, das α -Conicein, und eine feste, sekundäre, ungesättigte Base, das β -Conicein. — Zur Wiederholung des WERTHEIMSchen Vers. erhitzte der Vf. Conhydrin vom F. 118° mit der dreifachen Menge P_2O_5 2 Std. in einem mit H gefüllten Rohr auf 180—190°. Bei der fraktionierten Dest. der Rohbase ging zwischen 167—169° ein Öl über, aus dem sich das β -Conicein, $C_8H_{15}N$, in seidenglänzenden Nadeln ausschied. F. 40—41°; Erstarrungspunkt 37°; Kp. 168,5—169°; in h. W. weniger l. als in k., sl. in A. u. Ä. $D_{20}^{20} = 0,8519$; $[\alpha]_D = -52,99^\circ$ bei 42°. Die Base war sehr flüchtig, besaß einen betäubenden Coniingeruch, reduzierte verd. $KMnO_4$ -Lsg. sofort und gab mit N_2O_5 ein Nitrosamin. — HCl-Salz. Nadelchen, aus A. durch Ä. gefällt, F. 177—181°, sl. in W., schwerer in A. — $C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Nadelchen. F. 122,5°, in W. wl., sl. in A., zers. sich beim Lösen in W. — Pikrat, ölig. — CdJ_2 -Salz, ölig. — α -Conicein konnte nicht nachgewiesen werden. — Das Filtrat des bei gewöhnlicher Temperatur auskristallisierten β -Coniceins bestand aus einer öligen, sekundären Base, die bei starker Abkühlung erstarrte, bei 0° wieder schmolz. Sie zeigte denselben Kp. wie das β -Conicein und war linksdrehend. — Bei 1-stdg. Erhitzen des Conhydrins mit P_2O_5 auf 220° wurde nur das fl. Prod. erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3326—29. 21/10. [1/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Felix B. Ahrens, *Notiz über Oxysparteïn*. Die vom Vf. schon vor längerer Zeit beschriebene Base $C_{15}H_{21}ON_2$ erhält man mit quantitativer Ausbeute durch Oxydation von *Sparteïn* mit alkal. Kaliumferricyanidlsg. bei gewöhnlicher Temperatur, u. zwar fügt man so lange Oxydationsmittel hinzu, bis das Alkaloid gel. ist und die Farbe der eintropfenden Lsg. nicht mehr in Weingelb umschlägt. Schließlich extrahiert man mit Ä. oder Chlf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3268. 21/10. [1/10.] Breslau. Landwirtschaftl.-techn. Inst.) STELZNER.

L. Spiegel (gemeinsam mit H. Kaufmann), *Weitere Mitteilung über das Yohimbin. 2. Abhandlung: Die Methylierung der Yohimboasäure.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 271. 1759; C. 1904. I. 1527.) Bei Einw. von Dimethylsulfat, sowie von CH_3J und NaHO entsteht aus Yohimboasäure eine bei $293\text{--}294^\circ$ schm. Substanz von der Zus. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_4$, die zunächst als Methyl-yohimboasäure bezeichnet wird. Es gelang nicht, daraus durch $\text{CH}_3(\text{OH})$ und HCl Yohimbin zu gewinnen. *Bestimmungen der Molekulargröße des Yohimbins* und der *Yohimboasäure* (in Eg.) ergaben für das erstere auf die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3$ stimmende Zahlen, für letztere aber nur etwa die Hälfte des sich für die entsprechende Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ berechnenden Wertes, wonach die Yohimboasäure zu der Konstitution I. zu formulieren wäre; sie scheint bei Einw. von SS. wie Basen eine dimolekulare Verb. zu liefern. Die Salze würden sich danach von der S. II ableiten. Das Yohimbin, wie es Vf. früher aus der Pflanze erhalten, mit der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$, könnte der Methyl-ester dieser S. sein; experimentelle Beweise hierfür haben sich bisher nicht bringen lassen. Das Anhydroyohimbin, welches daraus unter verschiedenen Bedingungen, u. a. bei der Salzbildung, entsteht und jetzt schlechtweg als Yohimbin bezeichnet wird, enthält 1 Mol. H_2O weniger; der Wasserausritt könnte aus den Gruppen CO und NCH_3 geschehen sein, so daß eine Verb. von der Konstitution III. entsteht.



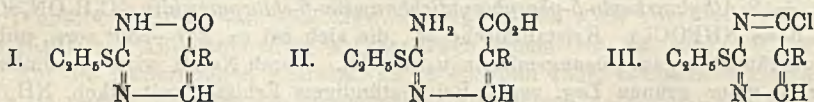
Yohimboasäure gibt beim Stehen mit $\text{CH}_3(\text{OH})$ Ausscheidung von Kristallen, F. 296° . Bei der Einw. von Diazomethan auf die methylalkoh. Lsg. der S. erhält man die gleiche Substanz; im Filtrat befand sich Yohimbin. Bei Anwendung eines Überschusses von Diazomethan war sämtliche Yohimboasäure in Yohimbin verwandelt. Die bei 296° schm. Kristalle erwiesen sich als *Yohimboasäureanhydrid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$, in AA., auch in der Siedehitze wl., und zerfielen bei längerem Verweilen an der Luft in ein kristallinisches Pulver; bei sehr langsamem Erhitzen trat F. schon bei 249° ein. Mit H_2O oder NH_3 geht das Anhydrid in die S. über. — Das durch Einw. von CH_3OH auf Yohimboasäure gewonnene Anhydrid mit A. und HCl behandelt, liefert ein Chlorhydrat, das mit NH_3 Yohimbäthylin gibt. Esterifizierung mit CH_3OH führte zum Yohimbin vom F. 231° (unkorr.), ebenso die Veresterung des mit Hilfe von A. gewonnenen Anhydrids.

Yohimboasäure mit Dimethylsulfat und n. Kalilauge geschüttelt geht in *Methyl-yohimboasäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4$, farblose Kristalle, F. $293\text{--}294^\circ$, über, ll. in HCl oder Essigsäure; in dieser Lsg. erzeugt NH_3 keinen Nd., NaOH im Überschuss eine Fällung, die in W. l. ist; in der Lsg. ist offenbar das Natriumsalz in stark dissociertem Zustande enthalten. In den ammoniakalischen Mutterlaugen scheint eine Verb. von Yohimboasäure und Methyl-yohimboasäure (F. 254°) vorhanden zu sein. — Beim Einleiten von HCl -Gas in die alkoh. Lsg. der Methyl-yohimboasäure wurde die beabsichtigte Esterifizierung nicht erzielt. — Einw. von Diäthylsulfat auf Yohimboasäure führte zu der *Äthyl-yohimboasäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$, F. 250° ; die Behandlung mit $\text{CH}_3(\text{OH})$ und HCl , bezw. mit Diazomethan bewirkte keine weitere Alkylierung. — Durch Einw. von CH_3J auf Yohimboasäure entstand Methyl-yohimboasäure, die sich mit der durch Dimethylsulfat gewonnenen als identisch erwies. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2825—33. 30/9. [8/8.] Chem. Abtlg. Pharmakol. Inst. Berlin.)

PROSKAUER.

Treat B. Johnson, *Untersuchungen über Pyrimidine: 2-Äthylmerkapto-5-amino-*

6-oxypyrimidin. (II. Mitteilung.) JOHNSON und CLAPP (Amer. Chem. J. **32**. 130; C. 1904. II. 955) haben durch Kondensation des Na-Salzes des Formylhippursäureesters mit Pseudoäthylthioharnstoff das Benzoylderivat des 2-Äthylmerkpto-5-amino-6-oxypyrimidins (I, R = NHCOC₆H₅) erhalten. Dieses Benzoylderivat kann nicht zum freien Pyrimidin (I, R = NH₂) verseift werden, weil durch SS. die Merkptogruppe leicht abgespalten, durch sd. NaOH aber der Pyrimidinring gesprengt und das Na-Salz der α -Benzoylamino- β -pseudoäthylthioharnstoffakrylsäure (II, R = NHCOC₆H₅) gebildet wird. Die aus dem Na-Salz in Freiheit gesetzte S. kondensiert sich sofort wieder zum Pyrimidin. Vf. fand, dafs sich Ameisensäureäthylester mit Carbäthoxyaminoessigsäureester (vgl. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2107; C. 1903. II. 344) bei Ggw. von Na in Bzl. glatt zum Na-Salz des Formylcarbäthoxyaminoessigsäureesters, C₂H₅OOCCNHC(:CHONa)CO₂C₂H₅, kondensiert. Dieser Ester vereinigt sich mit Pseudoäthylharnstoff unter Abspaltung von NaOH und C₂H₅OH zu α -Carbäthoxyamino- β -pseudoäthylharnstoffakrylsäure (II, R = NHCO₂C₂H₅). Im Gegensatz zur α -Benzoylaminoessigsäure ist die letztere Verb. noch als freie Akrylsäure existenzfähig, sie kann aber durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid

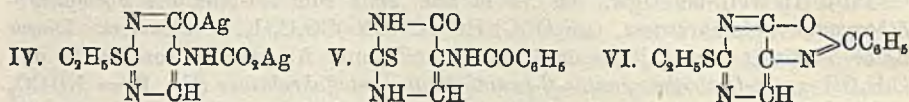


leicht in 2-Äthylmerkpto-5-carbäthoxyamino-6-oxypyrimidin (I, R = NHCO₂C₂H₅) übergeführt werden. Die Existenz der α -Carbäthoxyamino- β -pseudoharnstoffakrylsäure ist deshalb besonders beachtenswert, weil sie den zweiten Fall der B. von Zwischenprodd. darstellt, der bei der Darst. von Pyrimidinen aus Pseudothioharnstoffen beobachtet worden ist (vgl. JOHNSON u. CLAPP, l. c.). Gegen k. Alkalilsgg. ist diese Akrylsäure beständig. Vf. sieht sie deshalb für die trans-Modifikation an. Bei den gewählten Versuchsbedingungen gelang es nicht, eine unbeständige cis-Modifikation zu isolieren. Beim Kochen mit konz. NaOH wird die trans-S. fast quantitativ in 2-Äthylmerkpto-5-amino-6-oxypyrimidin (I, R = NH₂) umgewandelt. Beim Erwärmen mit verd. NaOH scheint als Zwischenprod. 2-Äthylmerkpto-5-carboxylamino-6-oxypyrimidin (I, R = NHCO₂H) gebildet zu werden. Dieses Pyrimidin ist deshalb von besonderem Interesse, weil es eine ähnliche Atomgruppierung aufweist, wie die von FISCHER bei den Unterss. über Polypeptide (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2094; C. 1903. I. 1303) dargestellten SS.

Nach den bei den früheren Unterss. über Pyrimidine gesammelten Erfahrungen reagiert ein Merkptooxypyrimidin mit POCl₃ oder PCl₅ in normaler Weise unter B. eines Chlorpyrimidinderivates, das sich zuweilen mit POCl₃ zu einer sehr unbeständigen, mit W. das freie Chlorpyrimidin liefernden Verb. vereinigt. 2-Äthylmerkpto-5-amino-6-oxypyrimidin reagiert mit POCl₃ unter B. einer anormal stabilen Verb. Die Zus. derselben entspricht einem Phosphoryldichloridderivat (III, R = NHPOCl₂). Dieses P-Derivat kann mit W. erwärmt werden, ohne dafs es sich zers. Wird es mit alkoh. NH₃ erhitzt, so werden 2 Cl-Atome durch NH₂ ersetzt, und es entsteht eine beständige Verb., die Vf. vorläufig als ein Phosphoryltriäminderivat [III, R = NHPO(NH₂)₂] auffafst. Die Tatsache, dafs die NH₂-Gruppe dieses 5-Aminopyrimidins eine so ausgesprochene Affinität zum P besitzt, ist deshalb von besonderem Interesse, weil das N-Atom dem im Purinmolekül in Stellung 7 befindlichen N-Atom entspricht, u. nach BURIAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 708; C. 1904. I. 1563) in den Nucleinsäuren das N-Atom 7 der Purinbasen direkt mit P verknüpft ist.

Experimentelles. *Trans- α -carbäthoxyamino- β -pseudoäthylharnstoffakrylsäure*, C₉H₁₅O₄N₃ (II, R = NHCO₂C₂H₅). B. 25 g Na-Salz des Formylcarbäthoxyamino-

essigesters werden in W. gel. und mit einer wss. Lsg. aus 17 g Pseudoäthylharnstoffhydrobromid und 6 g KOH versetzt. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird mit Essigsäure angesäuert. Farblose, mkr. Prismen, die sich bei 259° unter Aufbrausen zers. — *2-Äthylmerkpto-5-carbäthoxyamino-6-oxypyrimidin*, $C_8H_{13}O_3N_3S$ (I, R = $NHCO_2C_2H_5$). Gut entwickelte Prismen (aus 15%iger Essigsäure), F. 189—190°, l. in NaOH, wird aus der alkal. Lsg. durch SS. unverändert gefällt. — *2-Äthylmerkpto-5-amino-6-oxypyrimidin*, $C_8H_9ON_3S$ (I, R = NH_2). Krusten strahlenförmig angeordneter Nadeln (aus W.), F. 160°. — *2-Äthylmerkpto-5-carboxyamino-6-oxypyrimidin* (I, R = $NHCO_2H$) konnte als freie S. nicht isoliert werden. Ein Disilbersalz, $C_8H_7O_3N_3S_2Ag_2$ (IV.), wird erhalten, wenn



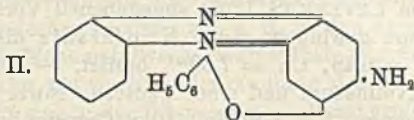
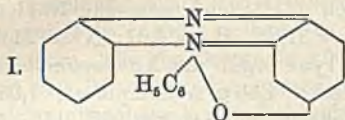
die mit HNO_3 angesäuerte alkal. Lsg. der S. mit überschüssigem $AgNO_3$ versetzt wird. — *2-Äthylmerkpto-5-phosphoryldichloramino-6-chlorpyrimidin*, $C_8H_7ON_3SCl_2P$ (III, R = $NHPOCl_2$). Kristallinische M., die sich bei ca. 247—250° zers., unl. in den gebräuchl. organ. Lösungsmitteln u. in NH_3 . Durch NaOH wird es allmählich unter B. einer grünen Lsg. zers. Bei 3-stündigem Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 160—165° wird *2-Äthylmerkpto-5-phosphoryltri-amino-6-chlorpyrimidin*, $C_8H_{11}ON_3SClP$ [III, R = $NHPO(NH_2)_2$], gebildet. M. von grünlich metallischem Aussehen, beginnt bei 258° zu sintern und zers. sich bei 290—300°, unl. in W. und den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln.

Na-Salz der α -Benzoylamino- β -pseudoäthylharnstoffakrylsäure, $C_{13}H_{14}O_3N_3SNa \cdot H_2O$ (II, R = $NHCOC_6H_5$), entsteht, wenn 2-Äthylmerkpto-5-benzoylamino-6-oxypyrimidin (JOHNSON u. CLAPP, l. c.) mit NaOH gekocht wird. Nadeln (aus A.), F. 124 bis 125° unter Aufbrausen. Wird bei Einw. von SS. in das Pyrimidin zurückverwandelt. — *2-Äthylmerkpto-5-benzalamino-6-oxypyrimidin*, $C_{13}H_{13}ON_3S$ (I, R = $N:CHC_6H_5$). B. Äquimolekulare Mengen des 5-Aminopyrimidins u. Benzaldehyd werden auf 160—180° erhitzt. Rhombische Platten (aus Bzl.), F. 185—187°. Bei andauerndem Kochen mit W. oder verd. A. wird Benzaldehyd abgespalten u. das Aminopyrimidin unverändert zurückerhalten. — *2-Thio-5-benzoylamino-6-oxypyrimidin*, $C_{11}H_9O_2N_3S$ (V.). B. durch Einw. von Thioharnstoff auf das Na-Salz des Formylhippursäureesters (vgl. JOHNSON u. CLAPP, l. c.). Platten (aus Eg.), F. 300 bis 310°, unl. in W. u. A., l. in Alkali. Wird beim Kochen mit HCl unter Entw. von H_2S zers. — *2-Äthylmerkpto-5,6- μ -phenyloxalinyrimidin* (mit S. H. Clapp), $C_{13}H_{11}N_3OS$ (VI.), entsteht, wenn 2-Äthylmerkpto-5-benzoylamino-6-oxypyrimidin mit $POCl_3$ gekocht wird. Kristallinische M. (aus A.), F. 108—109°, unl. in NaOH, und kann, ohne zers. zu werden, mit Alkali gekocht werden. Bei kurzem Kochen mit HCl wird es in das 5-Benzoylaminopyrimidin zurückverwandelt. Wird es in Bzl. suspendiert u. das Bzl. mit trockenem HCl gesättigt, so wird ein Hydrochlorid (F. 147° unter heftigem Aufbrausen) gebildet. Dieses Hydrochlorid wird beim Kochen mit W. unter Rückbildung des Oxazolins dissociiert. Auch beim Erhitzen des Hydrochlorids mit alkoh. NH_3 wird unverändertes Oxazolin zurückerhalten. (Amer. Chem. J. 34. 191—204. Sept. [6/5.] New-Haven, Conn., SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

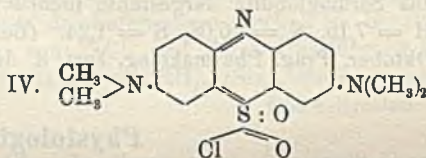
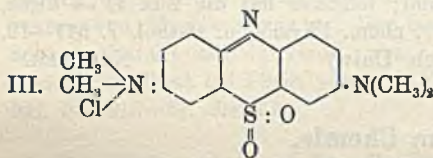
Otto Fischer und Eduard Hepp, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Aposafuranone*. Wie KEHRMANN und DE GOTTRAU (S. 637) gezeigt haben, ist das „Naphthophenoxazonoxim“ der Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1807; C. 1903. II. 205) in Wirklichkeit ein *Aminonaphthophenoxazon*. — Die Vff. erkennen diesen

Nachweis als zutreffend an und fügen hinzu, daß auch die Eiwirkungsprodd. von Hydroxylamin auf *Aposafra non*, *Isorosindon* und *ms-Äthylisorosindon* keine Oxime, sondern die isomeren Aminoaposafrane sind. — Bei der B. aller dieser Verbb. handelt es sich um eine spezifische Wrkg. des Hydroxylamins, das z. B. beim Aposafra non (I.) schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht reagiert, während bei Anwendung von Ammoniak erst nach 5-stdg. Erhitzen auf 140° einigermaßen glatte Umsetzung zu erzielen ist. — Das entstehende *2-Aminoaposafranon* (II.) kristalli-



siert aus A. in dunkelroten, grünlich schimmernden Spiessen, deren dichroitische Lsgg. in konz. H₂SO₄ oder HCl im auffallenden Licht grün, im durchfallenden schmutzigrot erscheinen. — Durch 2-stdg. Erhitzen mit 75%ig. H₂SO₄ entsteht das analoge *2-Oxyaposafranon*; orangerote Nadeln aus Bzl.-A.; F. des Methyläthers 247°; mithin identisch mit dem Einwirkungsprod. von KOH auf Aposafra non und von H₂SO₄ auf Anilinoaposafranon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2287; **29**. 365).

Auf die Bemerkungen KEHRMANN'S (S. 638 und 1351) erwidern die Vff., daß auch sie bereits mehrfach die Zusammengehörigkeit von Safraninen und Indazinen betont haben. — Verbb. mit der Gruppe : N(R)(R)·Cl sind z. B. im Azopheninchlorhydrat anzunehmen. — Wenn auch ein Parallelismus in den Eigenschaften der Safranine, Thionine u. Oxazine zweifellos vorhanden ist, so versagt die Azthioniumtheorie doch z. B. in folgendem Fall: Nimmt man im Methylenblau mit KEHRMANN 4-wertigen Schwefel an, so muß die BERTHSENSCHE Formel III. des *Methylenazins*



durch IV. ersetzt werden, in welcher ein 8-wertig fungierendes Schwefelatom vorkommt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3435—38. 21/10. [7/10.]) STELZNER.

Ernst Laqueur, *Über das Kasein als Säure und seine Unterschiede gegen das durch Lab veränderte Kasein. (Parakasein.) Theorie der Labwirkung.* Sowohl durch Best. der Leitfähigkeit wie der inneren Reibung ergibt sich, daß kein merklicher Unterschied zwischen neutralen u. sauren Kaseinsalzen besteht, indem sämtliche Kaseinsalze ein Gemisch von Kaseinionen mit ungespaltenem Kasein bilden. Durch allmählichen Zusatz von Laugen lassen sich keine scharfen Punkte ermitteln, so daß die Bezeichnung Mono-, Di- und Tri-kasein keine Berechtigung hat. Die Existenz eines sekundären, angeblich allein zur Rk. mit Lab befähigten Salzes, ist nicht nachzuweisen. — Als sicherstes Unterscheidungsmittel von Kasein u. Parakasein gilt, daß letzteres durch geringere Mengen CaCl₂ gefällt wird; Vf. findet das Gleiche für Ammoniumsulfat. Durch den schnelleren Eintritt der oberen Fällungsgrenze mit (NH₄)₂SO₄ läßt sich auch ohne Zusatz von Kalksalzen die Umwandlung von Kasein durch Lab erkennen. Parakasein zeigt die gleiche Acidität, aber eine 2,17 % höhere spezifische Leitfähigkeit u. eine 14—24 % stärkere innere Reibung. Die Umwandlung des Kaseins in Parakasein durch Lab hört mit abnehmender Acidität auf. Die Labwrkg. ist sicher ein zweiphasiger Vorgang; Lab wirkt auf Kasein ohne Ggw. von Calciumsalzen. Mit den Ergebnissen der physikalischen

Messungen stimmt am besten HAMMARSTENS Theorie, nach der das Lab spaltend auf das Kaseinmolekül wirkt; vermutlich findet nur die Loslösung eines kleinen Komplexes statt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 273—97. Oktober. Breslau. Chem. Lab. des physiolog. Inst.)
NEUBERG.

John A. Mandel u. P. A. Levene, *Darstellung und Analyse einiger Nucleinsäuren. XI. Mitteilung. Über die Nucleinsäure der Kuhmilchdrüse.* Nach dem von LEVENE (S. 1266) angegebenen Verf. läßt sich aus Milchdrüsen eine Nucleinsäure gewinnen, deren Kupfersalz die Zus. $C = 31,34$, $H = 4,07$, $N = 14,65$, $P = 8,48$, $Cu = 7,00\%$ besitzt. — Die Hydrolyse ergab die Anwesenheit von Lävulinsäure und einer Pentose, sowie in 100 Teilen 4,56 g Adeninpicrat, 1,05 g Guanin, 5 g Thymin, 10 g Cytosinpicrat. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 155—58. 12/10. [18/8.] New-York. Chem. Lab. d. Univ. u. Bellevue-Hospital. Medical Coll. u. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)
NEUBERG.

Katsuji Inouye und Y. Kotake, *Über die Darmnucleinsäure.* Die nach den Angaben von ARAKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 38. 98; C. 1903. I. 1424) dargestellte Darmnucleinsäure ist dextrorgr und hat die Zus. $C_{40}H_{66}N_{14}P_4O_{28}$, die bekanntlich auch der Salmonucleinsäure zukommt. Die Hydrolyse ergab Lävulinsäure, Cytosin u. Thymin, sowie in 100 g nucleinsauerm Natrium: 1,1020 g Guanin, 1,9823 g Adenin, 0,1560 g Xanthin und 0,3726 g Hypoxanthin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 201—5. 12/10. [23/8.] Kyoto. Medizinisch-chem. Inst.)
NEUBERG.

Leopold Moll, *Zur künstlichen Umwandlung von Albumin in Globulin.* Vf. zeigt an der Hand der Analysen, daß natürliches Serumglobulin und das künstlich aus Serumglobulin dargestellte identisch sind; letzteres hat die Zus. $C = 51,62$, $H = 7,15$, $N = 16,08$, $S = 1,24$. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 311—12. Oktober. Prag. Pharmakolog. Inst. d. deutsch. Univ.)
NEUBERG.

Physiologische Chemie.

L. Maquenne, *Über das absolute Trocknen der pflanzlichen Substanzen.* Auf Grund einschlägiger Verss. kommt Vf. zu nachstehenden Schlusfolgerungen. Die Gewichtskonstanz einer pflanzlichen Substanz u. wahrscheinlich auch vieler anorgan. u. organ. Verbb. kann, nachdem die Substanz eine gewisse Zeitlang im Trockenschrank in gewöhnlicher Luft gestanden hat, bei keiner Temperatur als sicheres Kriterium einer vollständigen Austrocknung gelten. Die Verwendung eines gewöhnlichen Trockenschrankes ist daher bei einer genauen Analyse stark hygroskopischer Körper, wie Stärke, Mehl oder ganzer Samen, durchaus unstatthaft. Das absolute Austrocknen dieser Substanzen kann selbst bei hoher Temperatur nur dann erreicht werden, wenn die Luft frei von Wasserdampf ist; dieses ist bei 120° nach einstündigem, bei 100° nach zweistündigem Erhitzen in einem Thermostat der Fall, wenn durch den App. gleichzeitig ein trockner Luftstrom, etwa 1 l pro Stunde, geleitet wird. Unter diesen Bedingungen bleibt die Substanz unverändert; der Wassergehalt wird um ca. 1% höher gefunden, als bei den gewöhnlichen Verff. nach viel längerer Zeit. Die Wägung hat natürlich in einem Wägegläschen mit Glasstöpsel zu erfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 609—12. [16/10.])

DÜSTERBEHN.

Alfredo Quartaroli, *Über die Verteilung der Basen, die in den Pflanzen an Phosphate gebunden sind.* Experimentelle Studie. Über die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit ist bereits nach anderer Quelle (S. 1221) berichtet worden.

Entgegen BERTHELOT ist es danach ausgeschlossen, daß in den Pflanzen sich unl. Doppelposphate von Calcium u. Alkalimetallen durch Einw. von Alkali auf Monocalciumphosphat bilden können. In Übereinstimmung hiermit steht, daß sich in einzelnen Teilen der Pflanze, z. B. in dem Samen, Phosphor anhäufen kann, ohne daß größere Mengen von Ca sich finden, während gleichzeitig K und Mg sich anhäufen (vgl. Vf., Staz. sperim. agrar. ital. **38**, 83; C. 1905. I. 1609). Nur ganz geringe Menge von Phosphorsäure fixiert sich; der Rest der Phosphorsäure, mindestens $\frac{2}{3}$ derselben, bleibt als Alkaliphosphat oder vielleicht auch als Alkalimagnesiumdoppelalz in l. Form u. kann in andere Teile der Pflanze, wie z. B. in den Samen gelangen. Die Mg-Phosphate können, in die Monometallverb. übergeführt, ebenfalls von der Pflanze aufgenommen werden. Die notwendige Umwandlung des Monocalciumphosphats in Alkaliphosphat vollzieht sich in der Pflanze mit möglichst großer Ersparnis an Alkali und Phosphorsäure, indem nur etwa $\frac{1}{3}$ der Phosphorsäure unl. wird, u. das Alkali gel. bleibt. Nur Baryt (das sich in Pflanzen kaum findet) ist im Stande, Alkali bei Ggw. von Phosphorsäure in unl. Form zu halten. Die Absorption der Phosphorsäure aus dem Boden hört auf, wenn die Blüte beginnt; die Pflanze fährt aber fort, Alkali zu absorbieren, das dann z. T. zur Umwandlung des Monocalciumphosphats in die im Samen sich findenden Phosphate dient. (Staz. sperim. agrar. ital. **38**, 639—57. [16/6.] Pisa.)

ROTH-Breslau.

Siro Grimaldi, *Über die Verbreitung von Salicylsäure im Pflanzenreich. Weichselkirschen* enthalten pro kg Frucht 0,1 bis höchstens 0,45—0,5 mg Salicylsäure, die höchstwahrscheinlich durch Einw. eines Fermentes auf ein Glucosid als Salicylsäuremethylester entsteht; Ferment u. Glucosid befinden sich offenbar in verschiedenen Zellen lokalisiert. — Weiter fand Vf. Salicylsäure in den Trauben von *Vitis Labrusca* Linn. u. in den Beeren von *Rubus idaeus* Linn., speziell den Himbeeren von Monte Amiata. Der Nachweis der Salicylsäure geschah im Benzinder Ä.-Extrakt mittels verd. wss. Lsgg. von FeCl_3 und durch Überführung in Ammoniumpikrat bei Einw. von w. HNO_3 u. darauf von NH_3 . (Staz. sperim. agrar. ital. **38**, 618—21. Siena.)

ROTH-Breslau.

Em. Bourquelot und Em. Danjou, *Über das Sambunigrin, ein neues Cyanwasserstoff lieferndes Glucosid aus den Blättern des schwarzen Holunders*. (Kurzes Ref. nach J. Pharm. Chim. s. S. 1268.) Nachzutragen ist folgendes. Darst. aus frischen Blättern: Man zerreibt 10 kg frischer Blätter, trägt den Brei in 12 l sd., mit etwas CaCO_3 versetzten, dest. W. ein, presst ab u. konz. die Fl. im Vakuum auf 1 l. Den Rückstand versetzt man mit 4 l 90%ig. Ä., filtriert den entstehenden Nd. ab, dampft das Filtrat auf 350 ccm ein, setzt von neuem 4 Vol. 95%ig. Ä. hinzu, filtriert und engt das Filtrat im Vakuum zur Extraktstärke ein. Man zieht das Extrakt mit sd., wasserhaltigem Essigester aus, engt die äth. Auszüge ein, nimmt den Rückstand in 100 ccm W. auf, schüttelt die Lsg. mit 40 ccm Ä. aus, dampft die wss. Lsg. ein, nimmt den Rückstand mit wasserhaltigem Essigester auf, destilliert das Lösungsmittel ab und überläßt den Rückstand der freiwilligen Kristallisation. — Reinigung des Sambunigrins: 10 g des rohen Glucosids behandelt man mit 50 ccm sd. wasserfreiem Essigesters, filtriert h., läßt kristallisieren, wäscht die Kristalle zunächst mit einem Gemisch aus wasserfreiem Essigester und Ä., darauf mit etwas Ä., trocknet im Vakuum und kristallisiert aus einem sd. Gemisch von wasserfreiem Essigester und Toluol um. — Das Sambunigrin ist nahezu unl. in Ä., $[\alpha]_D = -76,3^\circ$ (0,1736 g gel. in 15 ccm), liefert bei der Hydrolyse mittels Emulsin 61,28% Glucose, 8,61% HCN und Benzaldehyd. Das Sambunigrin ist isomer mit dem Amygdonitril, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$, von E. FISCHER. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**, 598—600. [9/10.*].)

DÜSTERBEHN.

L. Van Itallie, *Über das Vorkommen einer Cyanwasserstoff liefernden Verbindung in Thalictrum aquilegifolium.* (J. Pharm. Chim. [6] 22. 337—38. 16/10. — C. 1905. II. 1454.) LEIMBACH.

Francesco Todaro, *Beobachtungen über die Dauer der Keimkraft in den Samen einiger angebauter Krautpflanzen.* Diesbezügliche Verss. mit Samen von Hedysarum coronarium (3 Proben), Medicago lupulina (3), M. sativa (4), Onobrychis sativa und Lotus corniculatus (3), Trifolium hybridum, Tr. incarnatum, Tr. pratense und repens (9), Wiesengräsern (17), Cannabis sativa (3), Getreidearten (6) und Beta vulgaris (3 Proben) ergaben, dafs, mit Ausnahme der Samen der drei zuerst genannten Pflanzen und der von Hafer, die Pflanzensamen ihr Keimungsvermögen im Verlaufe von 10 Jahren fast vollständig aufgebraucht hatten. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 610—17.) ROTH-Breslau.

H. Micheels u. P. De Heen, *Beitrag zum Studium des Einflusses der Elektrode auf keimende Körner.* Aus einer grösseren Anzahl Verss. (vgl. auch S. 1270) unter Verwendung von Elektroden aus Retortenkohle, Au, Al, Zn, Sn, Pb und Ni, von denen besonders Al die Keimung sehr fördert, bei einem Strom aus 12 Daniellelementen mit 1 : 11 verd. SACHSScher Nährfl., in der Ferrophosphat durch Ca-Phosphat ersetzt war, ziehen Vf. den Schluss, dafs die Keimung von seiten der Kathode günstiger beeinflusst wird als von seiten der Anode. Dieses Resultat bestätigt mit ähnlichen von anderen Autoren gewonnenen die Theorie von DE HEEN, wonach die Elektrizität so wenig wie das Licht als eine erste Ursache betrachtet werden darf, sondern nur als eine Wrkg. Auch ohne Produktion eines elektrischen Stromes ist die Kathode der Sitz einer Anziehung, die Anode einer Abstofsung. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 394—99. [5/8.*] Lüttich. Inst. de physique de l'Univ.) LEIMBACH.

H. Micheels u. P. De Heen, *Vergleich zwischen Aluminium, Zink und Retortenkohle im Hinblick auf ihre Wirkung als Elektroden bei der Keimung.* Vom 13. Jan. bis 3. Februar 1905 keimten mit Al-Elektroden unter dem Einflufs des elektrischen Stromes 80% Weizenkörner mit einem Gewicht von 0,204 g, mit Zn-Elektroden 80% mit 0,192 g, mit C-Elektroden 56% mit 0,179 g, vom 22. Dezember 1904 bis 11. Januar 1905 bei Al 80% mit 0,212 g, bei Zn 92% mit 0,193%, bei C 80% mit 0,129 g. Danach übt Zn eine weniger günstige Wrkg. als Al auf die Keimung aus, nichtsdestoweniger ist die Wrkg. aber beträchtlich. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 400—2. [5/8.*] Lüttich. Inst. de physique de l'Univ.) LEIMBACH.

Aristides Kanitz, *Über den Einflufs der Temperatur auf die Kohlendioxyd-assimilation.* GABRIELLE L. C. MATTHAEI untersuchte an Kirschlorbeerblättern den Einflufs der Temperatur auf die Kohlendioxydassimilation (Phil. transact. of the Royal Soc. 197, Serie B, 47—105.). Bei Ggw. von genügendem CO₂ und von genug Licht gibt es nach diesen Verss. für jede Temperatur ein Maximum der CO₂-Menge, die in der Zeiteinheit assimiliert werden kann. Ein Blatt von 50 qcm Oberfläche assimilierte innerhalb einer Stunde bei 0° 1,75 mg, bei 37° 23,8 mg CO₂. Vf. berechnet hieraus mit Hilfe der von VAN'T HOFF verwendeten Formeln $\log k_1 = a + bt_1$, und $\log k_2 = a + bt_2$ (k_1 und k_2 sind hier die assimilierten CO₂-Mengen bei den Temperaturen t_1 und t_2) den Quotienten, der angibt, wie viel mal mehr CO₂ durch die Temperaturerhöhung um 10° assimiliert wird; er erhält die Zahl 2,06. — Entnimmt Vf. die bei 10, 20 und 30° assimilierten CO₂-Mengen der Kurve, die nach den Daten der vorher zitierten Arbeit gezeichnet ist, und dividiert er bei den Intervallen 0° bis 10°, 10° und 20° und 20° bis 30°, die bei der höheren

Temperatur assimilierte Menge durch die bei 10° niedrigerer Temperatur assimilierte, so erhält er die Quotienten beziehungsweise 2,40, 2,12, 1,76. Im Intervall von 30—37° betrug der nach VAN'T HOFF bestimmte Quotient 1,81. Dagegen war der nach dem Kurventeil von 0—6° berechnete Quotient 28,7. — Innerhalb 0—37° steigt jedenfalls die Geschwindigkeit, mit der die Umwandlung der CO₂ in den grünen Blättern erfolgt, in demselben Verhältnis, wie es vielfach in der unbelebten Natur beobachtet worden ist. (Z. f. Elektrochemie 11. 689—90. 26/10. [11/8.] Leipzig.)
RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hugo Fischer, *Über den Zustand der lebenden Substanz. Zur Entgegnung an Herrn Prof. E. Buchner.* Vf. verteidigt seine Anschauung vom „Leben“ der Enzyme, will jedoch den Ausdruck nur in erweitertem Sinne gebrauchen. Ferner wendet sich Vf. gegen BUCHNERS Auffassung (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 227; C. 1905. I. 1607), daß der „feste Zustand“, sowie „Assimilation und Vermehrung“ Charakteristika des Lebens seien, da das Protoplasma fl. ist und Zellen auch ohne Zeichen der Assimilation und Vermehrung leben können. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 206—8. 12/10. [10/8.] Bonn.)
NEUBERG.

Jean Effront, *Über die Entwicklung der Amylase während der Keimung der Getreidekörner.* Die zuckerbildende und die stärkelösende Fähigkeit der Amylase (Diasatase) entwickeln sich ungleich während der Keimung des Getreidekorns. Die erstere nimmt während der Keimung bis zu einem Maximum unregelmäßig zu und nimmt dann allmählich ab; die Entwicklung der letzteren ist langsamer, aber regelmäßiger, und sie verharret ziemlich lange auf ihrem Maximum. Die stärkeauflösende Kraft des Gerstenkorns ist bei der Keimung im Sonnenlicht maximal, während die zuckerbildende bis auf 40—50% reduziert ist. Im Dunklen entwickeltes und dann dem Sonnenlicht ausgesetztes Malz behält sehr lange die lösende, verliert jedoch von seiner zuckerbildenden Kraft. Das Maximum der diastatischen Wrkg. wurde bei der Keimung bei 15° nach 10 oder 11 Tagen gefunden. — Phosphate, Kalkwasser, Kupfersulfat (0,5 g im Liter W.) begünstigen die Keimung. Xylol (1 cem im Liter W.) begünstigt sowohl die Keimung als die zuckerbildende Fähigkeit. Ammoniumchlorid vergrößert die stärkelösende Kraft. Milchsäure (2 g im Liter W.), Pflanzenpepton, Calciumhypochlorit befördern die Keimung und die beiden anderen Wrkgg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 626—28. [16/10.*]) RONA.

Eduard Buchner und Wilhelm Antoni, *Existiert ein Coenzym für die Zymase?* HARDEN u. YOUNG haben angegeben (Journ. of Physiol. 32. Nr. 1), daß die Gärwirkung von Hefepresssaft durch Zugabe von gekochtem, an sich nicht mehr gärkräftigem Hefepresssaft wesentlich erhöht werden kann; sie schieben dieses Verhalten der Gegenwart eines „Cofementes“ zu. BUCHNER und seine Mitarbeiter haben schon früher eine Steigerung der Gärkraft durch Zugabe von kleinen Mengen As₂O₃, K₂CO₃ u. Na₂HPO₄ erreicht. Es ergab sich, daß die Ggw. von Phosphaten im Kochsaft und die mit steigendem Zusatz sinkende Zucker- u. A.-Konzentration hauptsächlich die Wrkg. des Kochsaftes bedingen; organische P-Verbb. wie Lecithin wirken gleichfalls günstig, ohne Einfluß sind MnSO₄, FeSO₄, CoSO₄, Al₂(SO₄)₃, sowie Aminosäuren, Purinbasen und Harnstoff. Durch Dialyse fast wirkungslos gewordener Presssaft oder durch ungenügende Fällung mit Aceton erhaltene, schwach wirkende Zymase gewinnen durch Zugabe des phosphorsäurehaltigen Kochsaftes an Gärkraft. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 136—54. 12/10. [18/8.] Berlin. Chem. Lab. der landw. Hochschule.)
NEUBERG.

Paul Lindner, nach Verss. von **Rülke** und **H. Hoffmann**, *Die Assimilierbarkeit der Selbstverdauungsprodukte der Bierhefe durch verschiedene Heferasen und Pilze*. Die Arbeit von **KUTSCHER** (Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 159. 313; C. 1904. II. 591. 799; vgl. auch **SCHENCK**, Wchschr. f. Brauerei **22**. 221; C. 1905. I. 1570) gab Veranlassung zu der Frage, welche von den bei der Selbstverdauung der Hefe sich bildenden Stoffen von den verschiedenen Hefen wieder assimiliert werden. Von den untersuchten Organismen hat sich die *Endoblasterma salmonicolor* den Selbstverdauungsprodd. der Hefe gegenüber als die am kräftigsten assimilierende erwiesen. Im allgemeinen wurden die Stoffe der Bierhefeautolyse am besten von den luftliebenden, wenig oder gar nicht Gärung erregenden Pilzen assimiliert, weiterhin insbesondere von den Nachgärungshefen und der Kulturbierhefe selbst. Hefen, welche kräftige Gärungserreger sind und dementsprechend auch den Luftabschluss vertragen können, wie der als biertäubende Art bekannte *Saccharomyc. turbidans* (Sacch. ellipsoid. II) sind verhältnismäßig gut befähigt, die Mehrzahl jener Stoffe zu assimilieren. Die Unterss. werden fortgesetzt und sollen sich auch auf andere N-haltige Stoffe, wie die bisher benutzten [Tyrosin, Leucin, Adenin, Hypoxanthin, Histidin, Uracil, Asparagin, Asparaginsäure, Arginin, Guanidin, Lysin, Thymin, KNO_3 , $(NH_4)_2SO_4$], erstrecken. (Wchschr. f. Brauerei **22**. 528. 7/10. Berlin.)

PROSKAUER.

Max Silberberg, *Triebkraftbestimmung der Hefe*. **J. METZLER** (Amer. Brev. Rev.) bestimmt die Triebkraft der Hefe in der Weise, daß 100 g Mehl mit 60 g destillierten W. und der zu untersuchenden Hefe zu einem zylindrischen Teig geformt in einen Papierzylinder gebracht werden, der in einen 500 ccm Meßzylinder genau hineinpaßt. Die bei 30° stattfindende Volumenzunahme des Teiges wird von 1/2 zu 1/2 Stunde notiert. Vf. bezeichnet im Gegensatz zu **METZLER** den praktischen Backvers. mit Volumenbest. der Gebäcke als zur Best. der Triebkraft einer Hefe für allein maßgebend, was er durch Verss. festgestellt hat. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie **28**. 388—89. 12/10. Chem. Lab. d. Wiener Brot- u. Gebäckfabr. H. u. F. **MENDL**.)

PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Albert Atterberg, *Über die Korngröße der Dünensande*. **KEILHACK** hat S. 692 Vfs. Bezeichnung „Dyne“ für Sande der Korngröße 0,6—0,2 mm bemängelt, da wohl Stranddünen diese Korngröße hätten, nicht aber Binnenlandsdünen. **KEILHACK** übersetzt „Dyne“ mit „Dünen- oder Flugsand“. Diese beiden Begriffe sind nicht gleichbedeutend. Der Dünenrücken zeigt die größten Sandkörner, und nur diese hat Vf. gemeint. Zwischen den Dünenrücken lagern sich gern feinere Sande. Nach den Angaben von **SABBAN** bestehen die Dünen der südwestlichen Heide von Mecklenburg zum größten Teil aus den Korngrößen von 0,6—0,2 mm. (Chem.-Ztg. **29**. 1074. 7/10. Kalmar.)

WOY.

Riccardo de Polo, *Calciumcarbonat in einigen Böden von Valpantena (Verona)*. Analysen. Um Anhaltspunkte über die Beschaffenheit der Böden von Valpantena in Verona behufs Anbau amerikanischer Weinreben zu gewinnen, hat Vf. nach der Methode von **SESTINI** (Staz. sperim. agrar. ital. **29**. 286; C. **96**. II. 206) den Gehalt an $CaCO_3$ bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

30 Proben aus der Eocän-	Alluvial-	Kreideperiode
Minimum 14,12	23,40	32,36% $CaCO_3$
Maximum 29,60	49,80	74,80 „ „
Mittel 22,18	33,25	50,65 „ „

(Staz. sperim. agrar. ital. **38**. 622—28.)

ROTH-Breslau.

A. Vivien, *Der Stallmist.* Vf. hat die Einw. verschiedener Substanzen auf die Umwandlung der N-Verbb. des Stallmistes verfolgt. Gute Durchschnittsproben wurden 3 Monate lang in Gefäßen unter leichtem Druck und zeitweiligem Anfeuchten aufbewahrt. Die Verluste an Trockensubstanz (18,22—38,13% der ursprünglichen) wurden durch Gips (2%), Kreide (2%) und Scheideschlamm (3%) am meisten eingeschränkt. Am erheblichsten verloren der reine und der mit Stärke (2%) versetzte *Mist*. Die Wrkg. des Formols (0,5%) war gleich Null. An NH_3 -N hatte der unvermischte Mist am meisten verloren, sodann der mit Scheideschlamm und Kreide vermischte. Superphosphat (2%), Eisensulfat (1%) und H_2SO_4 (0,5%) zeigten nicht die erwartete konservierende Wrkg. Die geringsten Verluste (81,4% des anfänglichen NH_3 -N) wurden bei dem mit Gips versetzten Mist beobachtet. Den Verlusten an NH_3 -N stand eine durchgängige Zunahme an organischen, schwer zersetzbaren N-Verbb. gegenüber, die jedoch in keinem Falle die Verluste an NH_3 aufwog. Bei dem reinen Mist, sowie dem mit einem Gemisch von Pyritasche und Mineralphosphat, mit H_2SO_4 , mit roher Pottasche, Stärke und Formol gemischten Mist hatten sich erhebliche Mengen von Nitrat-N gebildet. In den mit Superphosphat, Eisensulfat, Gips, Kreide und Scheideschlamm versetzten Proben waren dagegen nur Spuren vorhanden, und in der mit Natronsalpeter (1%) versetzten war ein starker Verlust eingetreten. Der Denitrifikation waren die Versuchsbedingungen zweifellos sehr günstig. Die Verluste an Gesamt-N bewegten sich zwischen 12,07 bis 23,72%, nur bei dem mit NaNO_3 versetzten Mist erreichten sie 31,21%. Auch bei Anwendung saurer Substanzen waren die N-Verluste keineswegs niedriger; der von ihnen gebundene NH_3 -N wird sehr leicht nitrifiziert und später denitrifiziert. Ihre Anwendung würde nur dann von Vorteil sein, wenn es gelänge, die Nitrifikation hintan zu halten. Vf. bespricht die Mafsnahmen, die für die Einschränkung der N-Verluste in Frage kommen, und fordert unter speziellen Vorschlägen zu Verss. in dieser Richtung auf. (Mon. scient. [4] 19. II. 773—79. Okt.) MACH.

Renato Perotti, *Über die Umwandlungsprozesse von Calciumcyanamid in der landwirtschaftlichen Praxis.* Bei Fortführung seiner Verss. (vgl. Staz. sperim. agrar. ital. 37. 787; C. 1905. I. 117) ist Vf. zu folgenden Ergebnissen gelangt: Bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck erleidet das Calciumcyanamid in wss. Lsg. eine hydrolytische Spaltung in ammoniakal. Verbb. wie Ammoniak, Harnstoff etc., die keine schädliche Wrkg. auf die Vegetation ausüben. Diese Umwandlung tritt in verd. oder konz. wss. Lsg. nur sehr langsam ein, wobei aber große Verluste an l. N auftreten. Im Boden wird Calciumcyanamid rascher zers., wohl infolge seines Humusgehaltes, und auch die Verluste sind, wohl wegen der Absorptionskraft des Bodens, weit geringer als in wss. Lsg. Besonders geeignet hat sich die Anwendung von *Torf* (vgl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 174; C. 1905. I. 1181) erwiesen, da darin Calciumcyanamid sich sehr rasch ohne nennenswerte Verluste an N zers. Wie am praktischsten eine Vermischung des Calciumcyanamids mit Torf zu geschehen hat, ist noch durch Verss. festzustellen. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 581—609. [April] Rom.) ROTH-Breslau.

H. Pellet, *Die Erschöpfung des Bodens durch reiche und arme Rüben.* Vf. beschäftigt sich eingehend mit kürzlich veröffentlichten Unterss. von VUAFLART (Bull. de la Stat. agron. d. Pas de Calais 1903/05), aus denen sich unter Berücksichtigung älterer Arbeiten folgende Schlüsse ziehen lassen: 1. Man kann von 1 ha ebensoviel *Zucker* in Form zuckerreicher Rüben erzielen, wie in Form von Halbzuckerrüben oder armen Rüben. — 2. Die dem Boden entzogenen Nährstoffmengen (N, P_2O_5 und K_2O) sind pro 100 kg Zucker um so größer, je zuckerärmer die Rübe ist. — 3. Die Nährstoffausfuhr steht in fast umgekehrt proportionaler Beziehung

zum Zuckergehalt der Rübe. — 4. Das zu transportierende Gewicht der Ernte ist ebenso umgekehrt proportional dem Zuckergehalt der Rübe. — 5. Die Beobachtungen VUAFLARTS bestätigen frühere Unterss. von CHAMPION und PELLET, daß die von beliebigen Böden stammenden Rüben (wie auch Zuckerrohr) eine relativ feststehende Zus. zeigen, insofern als das Verhältnis von Zucker zu N, P_2O_5 , bezw. K_2O bei annähernd gleichem Zuckergehalt nur wenig schwankt. — 6. Die Reinheit der Säfte ist um so höher, je höher der Gehalt der Rübe ist; man findet indessen für den gleichen Zuckergehalt zuweilen etwas verschiedene Reinheiten, und zwar scheinen die weniger reinen Säfte einen etwas höheren Anteil an N, zuweilen auch an K_2O zu besitzen. — 7. Allgemein gültige Koeffizienten, um von dem Gehalt des Prefsaftes zum Zuckergehalt der Rübe zu gelangen, lassen sich nicht aufstellen. Für die Rübenbauern, wie für die Fabrikanten ist nach allem die reiche Rübe die beste. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 23. 298—311. September.)
MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Pierre Weiss, *Magnetische Eigenschaften des Pyrrhotins*. (Forts. von S. 507.) Die Abhandlung bringt ausführliche Messungen über die Magnetisierungs- und Hysteresiskurven verschiedener Pyrrhotine und ihre molekulartheoretische Deutung. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 20. 213—30. 15/9.)
SACKUR.

S. L. Penfield und G. S. Jamieson, *Tychit, ein neues Mineral vom Boraxsee (Californien), seine künstliche Darstellung und seine Beziehungen zum Northupit*. Mit dem von FOOTE beschriebenen und Northupit genannten chlorhaltigen Calciumnatriumcarbonat, das in Oktaedern kristallisiert, kommt in ganz gleicher Gestalt ein SO_4 führendes Mineral vor, und zwar wurden mittels der Silbernitratprobe von dem gesamten Material nur 3 Kristalle chlorfrei befunden. Da die Analyse verunglückte, wurde versucht, das neue Mineral entsprechend SCHULTENS künstlichem Northupit synthetisch darzustellen. Zu der Lsg. von 8 g Na_2CO_3 und 34 g Na_2SO_4 in 120 ccm W. wurden 1,4 g $MgSO_4$ gebracht und das Gauze auf dem Wasserbade erhitzt, worauf nach 5 Tagen erst sich Oktaeder auszuscheiden begannen. Dieselben hatten D. 2,588, Härte 3,5—4, die Zus. $2MgCO_3 \cdot 2Na_2CO_3 \cdot Na_2SO_4$ u. waren isotrop. So weit der Vergleich möglich war, glichen sie völlig dem spärlichen natürlichen Material. Der Northupit hat D. 2,38, die Formel $2MgCO_3 \cdot 2Na_2CO_3 \cdot 2NaCl$ und entsteht nach 7stündigem Erhitzen der entsprechenden Lsg. Beide Mineralien haben demnach die langsame Entstehung gemeinsam, unterscheiden sich aber dadurch, daß der Northupit in k. W. langsam l. ist und von kochendem W. rasch zers. wird, während der Tychit als feines Pulver selbst in kochendem W. fast unl. ist. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 217—24.)
ETZOLD.

E. B. Voorhees, *Die Phosphat- und Kalisalzlager und deren Ausbeutung*. Vf. gibt einen kurzen Bericht über die Phosphatvorkommnisse in Canada, Süd-Carolina, Florida und Tennessee, beschreibt die Gewinnungsmethoden und bespricht schließ- lich ganz kurz die Stafsfurter Kalisalzlagerstätten. (Journ. Franklin Inst. 160. 211 bis 214. 20/9.)
ETZOLD.

M. Dittrich, *Chemisch-geologische Untersuchungen über „Absorptionserscheinungen“ bei zersetzten Gesteinen*. (Z. f. anorg. Ch. 47. 151—62. — C. 1905. I. 1612.)
MEUSSER.

R. A. Daly, *Sekundärer Ursprung gewisser Granite*. Vf. beschreibt verschiedene

amerikanische Vorkommnisse, an denen übereinstimmend der Gabbrokern lakolithischer Gebilde einen granitisch entwickelten Mantel trägt. Seine Überzeugung geht dahin, daß hier eine tiefgreifende magmatische Assimilation stattgefunden hat. Der Gabbro drang in alte normale oder feldspatreiche Sandsteine sowie Tonschiefer ein, welche allesamt saurer waren als der Gabbro. Aus der Assimilation resultierte stets ein Granit mit Übergängen in Granophyr, indem auf die Assimilation eine magmatische Differenzierung hauptsächlich nach der D. folgte. Wegen der Art, wie Vf. seine Ansicht chemisch und physikalisch (hinsichtlich der DD.) begründet, muß auf das Original verwiesen werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 185 bis 216.) ETZOLD.

James M. Petrie, *Das Mineralöl aus dem Torbanit von Neu-Süd-Wales*. Torbanit, der in Torbane, Schottland, in Autun, Frankreich, und in Neu-Süd-Wales in der Kohle u. Permkohle vorkommt, ist gebildet: 1. aus Humussubstanz, 2. als besonders charakteristisch aus gelatinösen Körpern mikroskopischer Algen und ihrem ausgeschiedenen Öl, was zusammen etwa 90% aller organischen Substanz des Minerals ausmacht, 3. aus Sporen und Pollenkörnern, pflanzlichen Überresten u. selten einigen fossilen Farnen, 4. aus dunkelbrauner, bituminöser Substanz, die als sekundärer Bestandteil anzusehen ist. Nach einer Analyse von W. A. DIXON ist die Elementarzus. des Torbanits: 75,32% C, 12,05% H, 5,49% O, 0,28% N, 0,31% S, 6,55% Asche. Der Schwefel stammt wahrscheinlich von Pyrit. Die Asche hatte folgende Zus.: 77,12% SiO₂, 20,14% Al₂O₃, 0,76% Fe₂O₃, 0,30% CaO, 0,45% MgO, 0,65% P₂O₅, 0,01% V₂O₅. Die D. des Minerals ist im Mittel 1,2, für das ölreichste Muster 1,008. Die Extraktion des gepulverten Minerals mit Bzl. führte zu keinem zuverlässigen Resultat. Bei der Dest. zeigte es sich, daß eine molekulare Anlagerung des Benzols an die Bestandteile des Öles stattgefunden haben mußte. Es gingen über 600 ccm = 80% bei 79–85°, 35 ccm bei 85–90°, beide Fraktionen mit scharf saurem Geruch, 25 ccm bei 90–100°, 60 ccm 100–110°, 20 ccm bei 110 bis 115°, 10 ccm bei 115–130°, 4 ccm bei 130–150°, 0,5 ccm bei 150–170°, die letzte Fraktion unter Zers. Die Extraktion mit Ä., der wieder leicht abzudestillieren war, lieferte ein gutes Resultat. Es wurden 0,3% natürliches Öl von Vaselinekonsistenz erhalten, das bei rötlichbrauner Farbe dunkelgrün fluoreszierte u. einen sehr schwachen Geruch hatte. Allmählich erhitzt, beginnt es bei 160° sich zu verflüchtigen, wird plötzlich schwarz und zers. sich, bei 30° wird es fest. D₂₀⁴. 0,9516. n₂₀ = 1,5338. Zus. 85,27% C, 11,62% H, 3,11% wahrscheinlich S, N und O. Konz. H₂SO₄ bringt kalt keine Schwärzung u. keinen Geruch hervor, sondern färbt nach einiger Zeit nur schwach dunkelbraun, beim Kp. der S. aber verkohlt das Öl langsam. Brom bildet keine Additionsprodd., zur Substitution werden aber für 100 g Öl 7 g Brom verbraucht. Danach besteht das Öl aus gesättigten KW-stoffen von hohem Kp. mit geringen Mengen anderer Verbb. mit hoher D. und hohem N, die Bromsubstitutionsderivate bilden.

Die besten Qualitäten des Torbanits werden zur Gasgewinnung exportiert und nur geringere Ware auf Öl, Paraffinwachs u. Ammoniak verarbeitet. Das Rohöl des Handels wird zur Zeit durch Dest. in Torbane, 130 Meilen von Sidney, jenseits der blauen Berge gewonnen, ist dunkelbraun, zeigt in reflektiertem Licht trübgrünliche Farben und ist durchsetzt mit schwarzen Partikelchen. D₂₀⁴. 0,9035. Die Ausdehnung für 1° beträgt 0,0007616. Bei 28° werden die ersten Kristalle beobachtet, bei 22° ist das Öl fest. 20 g des Öles, das sich unter seinem Kp. ohne Zers. verflüchtigt, verliert bei 100° in 16 Stdn. 27%, nach 8 Tagen weitere 12,65% u. bei mehrtägigem Erhitzen auf 150° bis zur Gewichtskonstanz noch 18%. Der Rückstand, 42,35%, ist hart aber nicht brüchig, schwarz und glänzend, asphaltähnlich, teilweise l. in CS₂. 1 g des Öles liefert 9400 kal. Heizwert. Beim Kochen mit

dem gleichen Volumen W. wurde eine orangerote Lsg. mit kreosotähnlichem Geruch erhalten, aus der ein rötlicher Nd. ausfällt. Die Lsg. war neutral u. enthielt Schwefelverb. 100 g Öl absorbieren 42,6 g Brom, 12 g zur Addition, 15,3 g zur Substitution. Mit 1% H_2SO_4 bei 50° behandelt, verliert das Öl 14% seines Volumens und wird rein dunkelgrün mit einer D. 0,8875. Bei der Vereinigung mit einer Mischung von H_2SO_4 u. HNO_3 tritt heftige Verbrennung ein, bei vorsichtigem Zufügen wird eine braune, bienenwachsähnliche Masse erhalten. 20%ig. NaOH-Lsg. reduziert die D. auf 0,8889. Zus.: 86,93% C, 11,96% H, im Mittel 0,58% N, 0,373% S, 0,042% Asche.

Von der weiteren Unters. des Öles können hier nur die Endergebnisse angeführt werden. Die niedrigst sd. Teile des Öles bestehen zu 70% aus Olefinen, die zwischen 30 und 280° sd., was zwischen 280 u. 400° übergeht, sind in der Hauptsache Paraffine. Das *Naphta* bildet 9% des Rohöles u. besteht aus etwa gleichen Teilen Paraffinen (Pentan bis Undekan) und den korrespondierenden Olefinen mit Kp. 30—200° u. D. 0,660—0,800. Das Leichtöl, 54% des Rohöles, Kp. 200—270°, D. 0,800—0,870, enthält 50% Paraffine, Dodekane, in dem leichtesten Teil, steigt aber bis zu einem Gehalt von 80% Paraffinen, von den Dodekanen bis zu den Pentadekanen, in den höchst sd. Teilen. Das Schweröl, 17% des Rohöles, beginnt unter 270° zu sd., wenn sich im Kühler die ersten Kristalle zeigen. D. steigt von 0,870 an aufwärts. Zwischen 270 und 300° treten die letzten Spuren Olefine auf, Penta- und Hexadekane, von 300° aufwärts, bilden die Paraffine $C_{17}H_{36}$ bis $C_{30}H_{62}$ allein die glänzend smaragdgrün fluoreszierende, bei gewöhnlicher Temperatur feste M. des Schweröles. In den höchst sd. Teilen des Schweröles tritt *Chrysen* auf.

In den bei ca. 150° sd. Anteilen des Rohöles wurden geringe Mengen Bzl. mit Homologen aufgefunden, Phenol ist in bemerkbarer Menge anwesend, Thiophen nur in Spuren. Fast alle Rohdestillate enthielten Pyrrol. Bemerkenswert ist auch der Gehalt des Öles an Naphtenen, die durch ihre hohe D. charakterisiert sind. Zum Schluss seien noch die hauptsächlichsten anwesenden KW-stoffe mit ihren angehärteten Beträgen (in %) angegeben:

Naphta:	1 C_8H_{14}	4 C_7H_{16}	11 C_8H_{18}	19 C_9H_{20}	12 $C_{10}H_{22}$	2 $C_{11}H_{24}$
	1 C_9H_{12}	4 C_7H_{14}	13 C_8H_{18}	14 C_9H_{18}	15 $C_{10}H_{20}$	4 $C_{11}H_{22}$
Leichtöl:	7 $C_{10}H_{22}$	6 $C_{11}H_{24}$	6 $C_{12}H_{26}$	15 $C_{13}H_{28}$	11 $C_{14}H_{30}$	8 $C_{15}H_{32}$
	7,5 $C_{10}H_{20}$	4,0 $C_{11}H_{22}$	4,4 $C_{12}H_{24}$	6,7 $C_{13}H_{26}$	5,0 $C_{14}H_{28}$	2,4 $C_{15}H_{30}$
Schweröl:	22,8 $C_{14}H_{30}$	12,1 $C_{15}H_{32}$	12,1 $C_{16}H_{34}$	20,5 $C_{17}H_{36}$	9,0 $C_{18}H_{38}$	bis $C_{30}H_{62}$
	2,2 $C_{14}H_{32}$	0,6 $C_{15}H_{30}$	0,66 $C_{16}H_{32}$			

(J. Soc. Chem. Ind. 24. 996—1002. 16/10. Sidney. Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

G. Quincke, *Über Eisbildung und Gletscherkorn*. (Vgl. S. 1120.) Von den Resultaten des Vfs. sei folgendes hervorgehoben. Eine konz. wss. Salzlsg. kann an der Grenze mit W. oder einer verd. Salzlsg. eine Oberflächenspannung zeigen, öllartig sein. Lässt man reines oder salzhaltiges W. verschieden schnell frieren und langsam unter wechselnden Bedingungen schmelzen, so zeigen die verschiedenen Schichten der Eisprismen dieselben Erscheinungen in ähnlicher Reihenfolge, wie Lsgg. von Kieselsäure, Leim und anderen Kolloiden, wenn diese zu Gallerten oder Lamellen eintrocknen und Sprünge bilden. Eis ist eine fl. Gallerte mit Schaumwänden aus fl., öllartiger, wasserarmer Salzlsg., welche Schaumkammern mit zähfl., doppeltbrechendem, reinem oder salzarmem W. einschließen. Mit sinkender Temperatur sinkt die Plastizität des Eises. Die Gletscherkörner sind Schaumkammern, die durch Schaumwände von öllartiger Salzlsg. voneinander getrennt sind. Die Regelation und ähnliche Erscheinungen haben bei Kieselsäure- oder Leimgallerten ihre Analoga. Auch das reinste W. enthält noch Salzpuren. Eiskristalle und

ölartige Mutterlaugen scheiden sich periodisch ab, ebenso die Luft aus lufthaltigem W. und Eis. Die an Luftblasen reichsten, weissen Eisstellen sind auch die salzreichsten. Die salzhaltigen Stellen des Eises schmelzen zuerst. (Furchenbildung, FORELSche Streifen, FORBESSche Schmutzbänder etc.) Dabei zeigt sich die Struktur des Eises, Figuren mit 90 und 120° Neigungswinkel, die durch das Aneinanderlagern der Schaumwände entstanden sind. Die sechsseitigen Säulchen oder Schaumkammern sind um so gröfser, je reineres W. gefroren ist, und je langsamer es gefriert. Die Haarspalten im klaren Gletschereis sind die feinen Schaumwände aus ölartiger Salzlg. Das weisse Gletschereis ist das salzhaltigste. Die Vorgänge beim Abschmelzen von künstlichem und Gletschereis werden ausführlich beschrieben. Sehr verd. Lsgg. (3—6 Millionstel %) verschiedener Salze geben, unter ähnlichen Bedingungen langsam gefroren, ölartige Lamellen mit verschiedener Viskosität und Oberflächenspannung. Durch wiederholtes fraktioniertes Gefrieren und Schmelzen der Eiskristalle erhält man reineres Eis mit immer gröfseren Schaumkammern oder Gletscherkörnern. Eis ohne solche konnte nicht erhalten werden. Das künstliche Eis ist um so klarer und fester und läfst sich um so schwerer mit dem Messer schneiden, je langsamer es gefroren, und je salzärmer es ist. Die Eiskristalle bestehen aus doppeltbrechender, klebriger Fl. und stehen in der Mitte zwischen den weichen Kristallen von Serumalbumin und den gewöhnlichen Kristallen von Quarz, Feldspat usw. Die blauen Bänder des Gletschereises bestehen aus fast reinem Eis, die weissen aus salzhaltigem mit Luftblasen. Sie entstehen durch periodische Wärmestrahlung der Sonne und wechselnden Druck. (Ann. der Physik [4] 18. 1—80. 12/10. [20/5.] Heidelberg.)
W. A. ROTH-Berlin.

A. Astruc u. J. Delorme, *Über einige Mineralwässer von Fumades*. Von den 10 Quellen von Fumades sind die wichtigsten die Romaine- und Zoéquelle. Die Analyse dieser beiden WW. ergab pro l folgendes Resultat:

	Romaine	Zoé		Romaine	Zoé
CO ₂ als Dicarbonat	0,0921	0,1616	CaSO ₄ ·2H ₂ O	2,2074	0,2675
CO ₂ , frei	0,2629	0,1644	NaCl	0,0102	0,0039
H ₂ S, frei	0,0216	0,00107	KCl	0,0076	0,0031
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	0,0154	0,0023	SiO ₂	0,0490	0,0160
CaH ₂ (CO ₃) ₂	0,1649	0,2956	Al ₂ O ₃	0,0045	0,0020
FeH ₂ (CO ₃) ₂	0,0050	0,0022	Li ₂ O	Spur	—
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	0,0410	0,0519	Organ. Substanz	0,1600	0,0600
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,4454	0,1087			

Die beiden Quellen enthalten also ungleiche Mengen von freiem H₂S, dagegen keine Sulfide. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 998—1000. 5/9.) DÜSTERBEHN.

M. Reinhard, *Petrographisches Studium zweier Muster atmosphärischen Staubes*.
1. Staub von Sulina. Rotbraune Farbe, sehr fein. Enthält mehrere Mineralien, von denen der Quarz am meisten vertreten ist. Ferner Mica (weiss und braun); Hämatit (rot); Orthoklas (der einzige Feldspat, der bemerkt werden konnte); Epidot (gelbliche Körnchen); Rutil (braungelbe Körnchen); Granat (manchmal in Dodekaedern); kohlen saure Salze sind selten. Man bemerkt auch kleine Kristalle, welche wahrscheinlich einer organ. Verb. angehören. — 2. Staub aus dem Kreis Botoschani. Auch rotbraun. Enthält Fibren. Ferner viele weisse Körnchen mit einem Diameter bis zu 2 mm und runder Form. In jedem Körnchen, welches aus kohlen saurem Kalk besteht, findet sich Quarz, welcher in grosser Menge in diesem Staub vertreten ist, ausserdem Hämatit, Turmalin und Körnchen eines organ. Körpers. Diese zwei Muster bilden den typischen Staub der Pusta. Er ist möglicherweise durch den Wind

aus Süd-Russland mitgebracht worden. (Bull. Soc. des Sciences de Bucarest 14. 387—88. Mai-August.) BLOCH.

Analytische Chemie.

H. M. Gordin, *Eine Vereinigung von Perkolator und Schüttelröhre für die Prüfung alkaloidhaltiger Drogen.* Um das Umfüllen einer Droge, die nacheinander mit zwei verschiedenen Fl. ausgeschüttelt werden soll, zu vermeiden, bedient sich Vf. zum Ausschütteln einer Glasröhre von 1 mm Wandstärke, die in ihrem weiten Teil bei einem Durchmesser von 25 mm 200 mm lang sich einerseits mit einem Kork verschliessen läßt und andererseits zu einer engern Röhre ausgezogen ist. An der Mündung der engen in die weitere Röhre kann durch drei Vertiefungen im Glas ein Wattestück, in Leinwand eingeschlagen, festgehalten werden, während der übrige Teil der engen Röhre mit Watte gefüllt, zum Schluss aber mit einem Kork verschlossen wird, durch den ein dünner Glashahn geht. (Chem.-Ztg. 29. 1129; Amer. Journ. Pharm. 77. 463—65. Oktober. [Sept.*] Northwestern Univ. School of Pharmacy.) LEIMBACH.

Droste, *Über die Beurteilung von Brunnen- und Quellwasser nach dem chemischen Befunde.* Vf. gibt eine gedrängte Zusammenstellung aller Momente, die für die Beurteilung von Trinkwasser nach dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft von Bedeutung sind. (Apoth.-Ztg. 20. 843—45. 18/10. Posen.) WOY.

Edmund Knecht u. Eva Hibbert, *Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse. II. Mitteilung.* In der ersten Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1549; C. 1903. II. 145) haben die Vff. die Best. von Ferriverbb., von Azo-, Nitro- und Nitrosokörpern mittels *Titantrichlorids* beschrieben. Die Methode ist jetzt auf die Best. von Farbstoffen, welche farblose Leukoverbb. bilden, ferner auf die Best. von Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniumpersulfat und Zinn ausgedehnt worden. Bei der *Best. von Farbstoffen* wird das Ende der Rk. am Farbloswerden der Lsg. erkannt. Doch muss wegen der Oxydierbarkeit der Leukokörper im CO₂-Strome titriert werden. *Indigo* wird zunächst durch Erhitzen mit konz. H₂SO₄ auf 90—95° sulfoniert, und die mit W. verd. Disulfosäure in Ggw. von überschüssigem Seignettesalz mit eingestellter TiCl₃-Lsg. titriert, bis das Blau plötzlich in Orange gelb umschlägt. Schlechtere Qualitäten von natürlichem Indigo müssen nach den Angaben von GROSSMANN (J. Soc. Chem. Ind. 24. 308; C. 1905. I. 1484) durch Lösen in konz. H₂SO₄ und Neutralisieren der verd. Lsg. mit CaCO₃ von Verunreinigungen befreit werden. Künstliche Indigosorten liefern, wenn sie ein rotes Nebenprod. enthalten, nach der Titanmethode zu hohe Werte; doch ist in den neueren Fabrikaten diese Verunreinigung gering oder garnicht vorhanden. Die Abhandlung enthält ferner Beschreibung und Resultate der Analyse von Eosin, Rhodanin, Parosanilinchlorhydrat und -Trisulfosäure, Malachitgrün, Kristallviolett, Toluframin, Indoin und Methylenblau. Auramin und Thioflavin lassen sich dagegen nach der Titanmethode nicht analysieren.

Wasserstoffsuperoxyd gibt beim Hinzufügen von TiCl₃ zunächst die bekannte orange gelbe Färbung; bei weiterem Zusatz von TiCl₃ nimmt die Farbe allmählich wieder ab und verschwindet gänzlich, sobald die Reduktion des H₂O₂, bezw. die Oxydation des TiCl₃ eine vollständige ist. Die Best. von *Ammoniumpersulfat* geschieht durch Zugabe eines Überschusses von TiCl₃ und Zurücktitrieren mit Ferrisalz. *Zinn* wird ebenfalls indirekt titriert. Man löst das Metall unter Luftabschluss durch Erwärmen mit HCl, läßt in eine bekannte (überschüssige) Menge h. Eisenaunlg. fließen und titriert nach dem Erkalten das überschüssige Eisenoxyd mit

TiCl₃ zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3318—26. 21/10. [1/10.] Manchester. Munic. School of Technol.) PRAGER.

John Albert Newton Friend, *Bestimmung von Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Kaliumpersulfat*. Vf. hat früher (S. 273 und 354) gezeigt, daß die gewöhnliche Permanganattitration bei Ggw. von Kaliumpersulfat falsche Resultate liefert. Dies rührt wahrscheinlich daher, daß Peroxyd und Persulfat nach folgender Gleichung miteinander reagieren: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$, und daß diese Rk. katalytisch beschleunigt wird, wenn Manganoxyd zugegen ist. Man muß also, um gute Resultate zu erhalten, möglichst schnell titrieren, möglichst kleine Volumina zur Titration bringen u. die Konzentration an H_2SO_4 möglichst erhöhen. Aus demselben Grunde ist es nötig, frisch bereitete Permanganatlsg. zu verwenden, weil alte Lsgg. vermutlich etwas Manganoxyd enthalten. (J. Chem. Soc. London 87. 1367—70. September. Watford. Grammar School.) POSNER.

Gregory Paul Baxter und Roger Castle Griffin, *Die Bestimmung von Phosphorsäure mittels Ammoniumphosphomolybdat*. (2. Mitteilung.) In der 1. Mitteilung (Amer. Chem. J. 28. 298; C. 1902. II. 1342) hat BAXTER gezeigt, daß bei der Fällung von Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat die Zus. des Nd. mit wechselnden Fällungsbedingungen schwankt. Aus dem Umstande, daß die Menge der mitgerissenen Substanz mit steigender Konzentration der NH_4 -Salze u. fallender Säurekonzentration wächst, hatte Vf. geschlossen, daß die mitgerissene Substanz Ammoniummolybdat und nicht Molybdänsäure sei. Da bei der PEMBERTONSchen Methode zur Best. von P_2O_5 , die auf der Titration von Ammoniumphosphomolybdat mit n. Alkali beruht, die Art der eingeschlossenen Substanz von erheblicher Wichtigkeit ist, haben Vff. weitere Unters. über diesen Gegenstand ausgeführt, die zu den folgenden Resultaten führten:

Die früher ermittelte Tatsache, daß es möglich ist, Ammoniumphosphomolybdat von konstanter Zus. u. in für die Wägung geeigneter Form zu erhalten, wurde von neuem bestätigt gefunden. Die Zus. des Nd. variiert mit dem Überschufs an Molybdänsäure, der Überschufs an Fällungsmittel muß deshalb bekannt sein. Die Zus. des Nd. unter verschiedenen Fällungsbedingungen ist aus dem in der 1. Mitteilung enthaltenen Diagramm zu ersehen. Die Fällung muß durch Eingießen der Phosphatlsg. in die Molybdänsäurelsg. vorgenommen werden. Wird in umgekehrter Weise verfahren, so schwankt die Zus. des Nd. beträchtlich. Die Temperatur der Lsgg. darf bei der Fällung nicht höher als 15° sein, bei höherer Temperatur steigt die Menge der eingeschlossenen Substanz. — Im Nd. kann NH_4 leicht durch K ersetzt werden, wenn die Lsg. beträchtliche Mengen von K-Salzen enthält, doch findet der umgekehrte Ersatz statt, wenn Kaliumphosphomolybdat mit konz. NH_4 -Salzlsg. behandelt wird. — Der Ammoniumphosphomolybdatnd. ist das Diammoniumsalz. Beim Erhitzen mit Ammoniumnitrat auf höhere Temp. wird das Diammoniumsalz fast vollkommen in das Triammoniumphosphomolybdat umgewandelt. — Die vom Ammoniumphosphomolybdat mitgerissene Substanz besteht aus Gemischen von Molybdänsäure u. Ammoniummolybdat in Mengenverhältnissen, die mit den Versuchsbedingungen schwanken. — Die PEMBERTONSche Methode zur Best. von P_2O_5 durch Titration von Ammoniumphosphomolybdat mit n. KOH kann keine genauen Resultate geben, weil 1. zur Neutralisation von 1 Mol. Ammoniumphosphomolybdat 24, und nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, 23 Mol. Alkali erforderlich sind, 2. Ammoniumphosphomolybdat wechselnde Mengen Molybdänsäure einschließt, und 3. die Titration mit Phenolphthalein bei Ggw. von NH_3 immer ungenaue Resultate gibt. — Keine Methode zur Best. von Phosphorsäure, die auf Ermittlung des Molybdänsäuregehaltes im Ammoniumphosphomolybdatnd. beruht, ist genau, wenn

nicht darauf Rücksicht genommen wird, daß bei der Fällung Ammoniummolybdat und Molybdänsäure mitgerissen werden. (Amer. Chem. J. 34. 204—17. Sept. [26/4.] Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD College.)

ALEXANDER.

M. Fritzsche, *Über den Nachweis der Borsäure durch G. Fendler*. Vf. entnimmt aus den Ausführungen FENDLERS (S. 1286), daß nach dessen Auffassung in zweifelhaften Fällen nur dann eine Beanstandung borsäurehaltigen Fleisches stattzufinden habe, wenn aus der ermittelten Borsäuremenge ersichtlich sei, ob es sich um einen absichtlichen Zusatz oder einen zufälligen handelt. Diese Auffassung sei im Sinne des l. c. erwähnten Gesetzes nicht richtig. Die Borsäure sei nicht quantitativ, sondern nur qualitativ zu ermitteln u. bei der Zubereitung von Fleisch durch Verwendung völlig borsäurefreier Ingredienzien gänzlich fernzuhalten. (Apoth.-Ztg. 20. 856. 21/10.)

DÜSTERBEHN.

G. Fendler, *Zum Borsäurenachweis*. Erwiderung auf die vorst. Ausführungen von M. FRITZSCHE. Vf. präzisiert nochmals seinen Standpunkt und sagt, daß sich schon im eigenen Interesse des Experten eine schätzungsweise Best. der Borsäuremenge wenigstens in solchen Fällen nicht umgehen lasse, in denen die qualitativen Rkk. nicht absolut sicher und eindeutig ausfallen. Es könnten Spuren von Borsäure in das Fleisch gelangen, ohne daß man sagen könne, daß dieses absichtlich oder in fahrlässiger Weise geschehen sei, zumal es zweifelhaft erscheine, ob es völlig borsäurefreies Kochsalz überhaupt gäbe. (Apoth.-Ztg. 20. 868—69. 25/10.)

DÜSTERBEHN.

D. F. Morgan, *Siliciumbestimmung im Eisen*. Von Eisensorten mit 6—11% Si löst man 0,47 g in 10 ccm H_2SO_4 (1 : 3) unter Zusatz von 15 ccm einer Lsg. von 120 g NaCl und 50 g $KClO_3$ im Liter. Man verdampft bis zum Abrauchen von H_2SO_4 -Dämpfen, kühlt, nimmt mit HCl (1 : 1), auf, kocht, filtriert, wäscht mit HCl und W., verbrennt und wägt. Spritzen wird hierbei vermieden, u. der Kohlenstoff sehr leicht verbrannt. Bei Eisensorten mit 11 und mehr % Si bringt man 0,235 g der Probe mit 2 g Kupferchlorür und 7 g Chlorammonium in ein Becherglas, löst in 20 ccm H_2SO_4 (1 : 3), setzt 15 ccm HCl (1 : 1) und 15 ccm W. zu, dampft ab bis zum Auftreten von H_2SO_4 , nimmt mit verd. HCl (1 : 1) auf, kocht und dekantiert die Kupferlsg. so vollständig wie möglich vom Nd., gibt 2 g Oxalsäure und 50 ccm verd. HCl in das Becherglas u. kocht auf. Auch auf das Filter bringt man einige Kristalle Oxalsäure und wäscht mit HCl alles Kupfer aus. Dann bringt man den Becherglasinhalt auf das Filter, wäscht wieder mit Oxalsäure, HCl und W., verbrennt und wägt. Das Gewicht des Glührückstandes, mit 0,467 multipliziert, gibt direkt den Prozentgehalt an Si an. (Eng. and Min. J. 79. 756; Stahl u. Eisen 25. 1194. 15/10.)

ROTH-Breslau.

Eduard Jordis und W. Ludewig, *Silikatanalyse II*. Fortsetzung von S. 513. Nach Beobachtungen LUDEWIGS bei Unterss. kristallisierter Erdalkalisilikate wurde die Kieselsäure bei der Analyse folgendermaßen behandelt. Die dreimal mit konz. HCl abgerauchten Proben wurden noch zweimal mit reinem W. aufgenommen und zur Trockne gebracht, um alle Mineralsäure zu entfernen. Die Platinschalen mit dem SiO_2 -Rückstand blieben 2 Stunden lang bei 140° statt 1 Stunde bei 120° , weil dann der Rückstand leichter daraus entfernt werden konnte. Die abgekühlte M. wurde dann mit lauwarmem W. zuerst durchfeuchtet, wobei wegen eines bemerkbaren Aufbrausens ein Uhrglas übergedeckt wurde. Es empfiehlt sich ferner, die durchfeuchtete M. nur allmählich zu erwärmen. Die aufs Filter gespülte Kieselsäure wurde durch 12maliges Bedecken mit h. W. vom Cl befreit. Die „durchgelaufene“ Kieselsäure war bei diesen Verss. beträchtlich, bei reinen Ba-Silikaten

gering, bei Sr-Silikaten betrug sie 0,5, bei Ca-Silikaten 12%, des angewandten Silikats. Noch gröfser ist sie in Ggw. von Alkalien. Entfernt man die S. soweit wie möglich, wobei die Alkalien als Chloride vorhanden bleiben, so steigt die Löslichkeit auffälliger Weise beträchtlich. Dabei sind die Filtrate klar, trotzdem sie doch durch die Elektrolyte koaguliert werden sollten. Um die verschiedenen Einwirkungen der Basen zu verstehen, mufs die Annahme gemacht werden, dafs aus kristallisierten Verb. eine Kieselsäure mit anderen Eigenschaften entsteht als aus amorphen Silikaten. Die Annahme von FLÜRSCHHEIM, seine Filtrate seien frei von SiO_2 gewesen, mufs bezweifelt werden.

Die Vf. schieden aus den Filtraten die Basen als BaSO_4 und SrSO_4 ab. SiO_2 fiel dabei weder beim Ansäuern, noch beim Erwärmen mit A. In ammoniakalischer Lsg. wurde jedoch eine Trübung und Gallertbildung kurz vor dem Sieden beobachtet. Dieses Gel löste sich in HCl , ohne auf erneute Zusätze von NH_3 wieder zu kommen.

Die Filtrate, welche noch SiO_2 enthielten, dampft man auf dem Wasserbade in breiten Bechergläsern ein. Man beobachtet bei genügender Einengung an der Oberfläche eine Trübung, die nach unten fortschreitet. Der trockene Rückstand wird wie vorher behandelt. In einer Tabelle sind die Resultate von 236 solchen Analysen zusammengestellt, aus denen hervorgeht, dafs die Mittelwerte gegen 100% nur wenig negativ abweichen.

An einigen besonderen Best. wird schliesslich gezeigt, dafs KEHRMANN'S Behauptung von der Flüchtigkeit der Kieselsäure nicht zutrifft. (Z. f. anorg. Ch. 47. 180—87. 20/10. [16/8.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)
MEUSSER.

H. Pellet u. Ch. Fribourg, *Die Frage nach dem Vorkommen der Tonerde in Pflanzen*. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 373—76. 15/10. — C. 1905. II. 1187.)
Woy.

H. Pellet u. Ch. Fribourg, *Prüfung verschiedener Verfahren zur Bestimmung der Tonerde in Pflanzenaschen*. Vf. geben das analytische Material, auf Grund dessen sie die Methode CARNOT als besonders geeignet zur Best. von Al_2O_3 in Pflanzenaschen empfohlen haben (S. 1187). Will man aus dem erhaltenen Nd. vom Al-Phosphat die Tonerde in Substanz abscheiden, so empfiehlt sich die Trennung durch Molybdänsäure. Über den störenden Einfluss des Titans bei der CARNOTSchen Methode werden Vf. später berichten. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 376—81. 15/10.)
Woy.

W. Funk, *Die Trennung des Eisens von Zink durch Ammoniak*. Infolge des bekannten Mitreißens von zweiwertigem Hydroxyd durch $\text{Fe}(\text{OH})_2$ findet die Trennung des Fe von Co, Ni, Mn, Fe in der analytischen Praxis nur noch bei der SCHAFFNERSchen und GALETTISchen Zn-Probe statt. Die Vorschriften, die das mitgerissene $\text{Zn}(\text{OH})_2$ verringern sollen, sind sehr verschiedenartig und häufig nicht scharf genug definiert. Vf. stellt exakte Verss. darüber an, ob man Zn und Fe bei zweimaliger Fällung mit Ammoniak und NH_4Cl wirklich trennen kann. Bei geringem Ammoniaküberschufs ist es nicht möglich, wohl aber bei grossem Überschufs und Waschen mit 5%ig. heifser NH_4Cl -Lsg. Die Verdünnung ist kaum von Einfluss. Man wird daher nicht verdünnter fällen, als zum Absitzen des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nötig ist. Dann bleibt bei Verwendung von mehr Fe als Zn nur ca. 0,1—0,2% Zn im $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Die Ammoniakmenge kann 20—30mal so grofs sein, als zur Fällung nötig ist. Der Nd. wird bis auf 70—80° erwärmt, filtriert, mit NH_4Cl -Lsg. gewaschen, in verd. w. HCl gel. und nochmals gefällt. Das Zn wird dann in den Filtraten titrimetrisch bestimmt. Das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ist durch NH_4Cl und infolge der grofsen Ammoniakmenge durch Kieselsäure verunreinigt. Der Fe-Nd. eignet sich also nicht zur schnellen gewichtsanalytischen Best.

Die Acetatmethode gibt bei richtiger Handhabung bei einmaliger Ausführung genaue Resultate. Neue Verss. über das Acetatverf. sind im Gang. (Z. f. angew. Ch. 18. 1687—90. 27/10. [11/7.] Chem. Lab. Kgl. Bergakad. Freiberg i. S.)
W. A. ROTH-Berlin.

Technische Chemie.

Carl Jung, *Kammerschlichter von dreieckigem Querschnitt*. Es wird ein Dreikantschlichter beschrieben, der nach oben blofs eine Kante gerichtet hat, auf welcher Ablagerungen von Gemengestaub absolut ausgeschlossen sind. Die Gemengestaubteilchen gleiten die schrägen Flächen entlang nach abwärts u. sammeln sich im Gas- oder Luftkanal, von wo sie durch Auskrücken entfernt werden. Der Abzug ist dadurch bedeutend erleichtert, man kann mit schwächerem Kaminzug arbeiten, und ein Verlegen der Kammern ist völlig ausgeschlossen. Die Δ -Steine bieten eine um 30% gröfsere wirksame Oberfläche als die \square -Steine, dadurch wird ein bedeutenderer Wärmeaustausch erzielt, man kann die Ausschlichtung dichter vornehmen; die bessere Wärmeabsorption wird durch den Kaminzug noch befördert (DRGM.). (Chem.-Ztg. 29. 1128. 25/10.)
BLOCH.

Adalbert Segin, *Zur Konservierung der Abwässer*. Zum Konservieren von Abwässern läfst sich Formalin nicht verwenden, da 20 mg CH_2O auf 1 l Abwasser noch keine Sterilität erzeugt, diese Menge dagegen den Verbrauch an KMnO_4 um etwa 100 mg zu erhöhen vermag. Dagegen ist der von PROSKAUER vorgeschlagene Zusatz von Chlf. zu empfehlen; 2—3 ccm Chlf. pro Liter Abwasser beeinflussen bei konz. Abwasser mit hohem KMnO_4 -Verbrauch diesen Wert nur ganz unerheblich. (Nach den Angaben PROSKAUERS eignet sich für die Abwasserprobe, die zur Best. der Oxydierbarkeit und des N nach KJELDAHL dienen soll, am besten das Ansäuern mit H_2SO_4 bis zur eben deutlich sauren Rk., für die Best. der anderen Abwasserbestandteile der Zusatz von 3 ccm reinen Chlf. pro Liter des betr. W.) (Pharm. Centr.-H. 46. 809—13. 19/10. [Sept.] Chemnitz. Chem. Unters.-Amt.) PROSKAUER.

F. Winteler, *Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses*. Als Fortsetzung von S. 1294 bespricht Vf. die englischen Patente von THORNTHWAITTE, TRUEMANN, SCHMERSAHL und BOUCK aus den 50er Jahren, von DEACON vom Jahre 1871 und schliesst die ältere Literatur über die Darst. der H_2SO_4 nach dem Kontaktverf. mit der Arbeit von CLEMENS WINKLER aus dem Jahre 1875 über die Einw. von platinierem Asbest auf Gemenge von SO_2 , O und Luft und mit einem französischen Patente von LANGE und GÖPNER von 1878. (Z. f. angew. Ch. 18. 1654—56. 20/10. [27/7.])
WOY.

E. Jordis, *Über die Wasseraufnahme und die Erhärtung der Zemente*. Trotz vielfacher Unterss. ist der Mechanismus der Erhärtung und der Wasseraufnahme der Zemente noch keineswegs aufgeklärt. Sicher ist nur, dafs die Kieselsäure der Silikate, die Tonerde der Aluminate und die Eisenoxyde der Ferrate gewisse Veränderungen erleiden. Das W. spielt möglicherweise eine hydrolysierende Rolle. LE CHATELIER hat nachgewiesen, dafs ein Teil des kaustischen Kalkes sich kristallinisch abscheidet. Zweifellos kommen auch die Löslichkeiten der Komponenten des Zementes für die Wasseraufnahme in Betracht. Ob die entstehenden Stoffe gleich kristallinisch auftreten oder erst aus einem amorphen Magma allmählich entstehen, ist ebenfalls noch nicht sicher. Es ist auferordentlich schwer, mit Hilfe anderweitig gesammelter Erfahrungen Analogieschlüsse auf die komplizierten Verhältnisse des Zementes zu ziehen; zum Unterschied von dem Erhärten des Stahles

sind die Vorgänge hier irreversibel. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1029—32. 5/10.) SACKUR.

H. Braune, *Untersuchung von prähistorischem Eisen*. Vf. berichtet über zwei Gräberfunde im Dorfe Castaneda in Süd-Graubünden. Die äußere Hülle eines Messers bestand aus Eisenoxydhydrat, dann folgte Eisenoxyd, das nach dem Kern zu mit Oxydul vermengt war. Metallisches Eisen war nicht mehr vorhanden. Im Rost fanden sich 0,022% N und 0,184% P, offenbar von außen hinzugekommen, da der innere Kern nur 0,002% N u. 0,062% P enthielt. Die Analyse des anderen Eisenstückchens, eines Eisenstäbchens, in dünnem Bronzeblech eingeschlossen, von der oberen Kante eines Wassereimers, ergab 0,14—0,18% C, 0,005—0,08% Si, 0,012% S, 0,057% P u. 0,008% N. Die Schwankungen im C- und Si-Gehalt sind auf eine ungleichmäßige Beschaffenheit des Eisens, d. h. einen Wechsel zwischen hartem u. weichem Eisen zurückzuführen, wie Ätzproben ergaben. Das Eisen ist also offenbar aus Eisenschwamm direkt gebildet worden, und die Kohlung hat nur an einzelnen Punkten stattgefunden; beim Ausschmieden entstand dann die faserige Struktur. Das Eisen ist wahrscheinlich aus Elbaerz mit einem nur ganz schwachen Gebläse hergestellt worden. (Stahl u. Eisen 25. 1195. 15/10.) ROTH-Breslau.

H. Braune, *Einwirkung des Stickstoffs auf die physikalischen Eigenschaften des Eisens*. *Eisendraht* mit 0,08% C und 0,027% N wurde mit trockenem NH_3 -Gas nitriert und enthielt dann 0,267% N. Der ursprüngliche Draht vertrug 15—16 Biegungen, nachher nur 2—3; der Leitungswiderstandskoeffizient betrug erst 0,000010837, nachher 0,00001434; für je 0,01% N steigt der Widerstand um 3,23%. Auf die magnetischen Eigenschaften wirkt N ähnlich wie Einführung von C, die Sättigung wird kleiner, der remanente Magnetismus größer. Daher können auch bei der Dünnblechfabrikation trotz gleicher Analyse die Hysteresiswerte weit auseinander liegen. Bei Schweißeseisen wird durch N die Zugfestigkeit erhöht, u. zwar ungefähr proportional der Zunahme an N, die Dehnung dagegen verringert, aber bedeutender, als der Zunahme an N entspricht. Die Qualität (Prod. aus Dehnung u. Zugfestigkeit) sinkt durch N-Aufnahme, u. zwar bei Flußeisen bedeutend mehr als bei Schweißeseisen. (Stahl u. Eisen 25. 1195. 15/10.) ROTH-Breslau.

Oskar Simmersbach, *Hochfengase zum Reduzieren von Eisenerz für die neueren Herdofenstahlprozesse*. Die Reduktion von Eisenerz kann durch festen C oder durch CO-Gas erfolgen; letzteres stellt sich, wie thermochemische Betrachtungen zeigen (vgl. VON JÜRNER, Grundzüge der Siderologie, 3. I. Abt. 26), billiger. Im Hochofen werden einzelne Erzsarten durch CO vollständig reduziert, so daß der Hochofen mit vollem Recht bisher als der billigste Reduktionsofen gilt. Aber die sich bei der Reduktion bildende CO_2 wird durch den Koks kohlenstoff zu CO wieder zurückgeführt, wodurch Verluste an C entstehen, und die Reduktion der Eisenerze mittels CO bei Ggw. von Koks verteuert wird. Durch die Rückbildung der CO_2 durch C zu CO wird jedoch andererseits wieder bewirkt, daß das Hochfengichtgas fast dieselbe Zus. hat wie das Hochfengas der Reduktionszone und daher auch eine ähnliche Reduktionskraft wie dieses bezüglich von Eisenerzen besitzen wird. Man wird demnach mit alleiniger Benutzung von *Gichtgas* das Eisenerz in besonderen Öfen, ganz abgesehen von dem relativen Wert des Gichtgases, billiger reduzieren können als im Hochofen. Die Eisenwerke, welche mit flüssigem Roheisen nach den neueren Verff. Herdofenstahl erzeugen, haben also in ihrem überschüssigen Hochfengichtgas ein billiges Reduktionsmittel an der Hand. Vf. beschreibt ein Reduktionsverf., das auf der Verwendung von Hochfengichtgas beruht, und bezüglich dessen auf das Original verwiesen sei. Statt der Hochofen-

gase kann man natürlich auch andere CO-haltige Gase, wie *Generatorgas* oder dergl., verwenden. (Stahl u. Eisen 25. 1187—89. 15/10. Düsseldorf.) ROTH-Breslau.

Kurt Pietrusky, *Die Industrie der stahlhärtenden Metalle*. Bericht über Fortschritte in den letzten Jahren, insbesondere in den Vereinigten Staaten von Amerika. (Chem. Ztschr. 4. 217—19. 15/5. und 241—45. 1/6. Chicago.) WOX.

A. Aulard, *Industrielle, chemische und technische Resultate, die bei der Verarbeitung von Halbzuckerrüben in einer modernen Zuckerfabrik erhalten wurden*. Von der Annahme ausgehend, daß mit Hilfe der „Halbzuckerrüben“ von der gleichen Anbaufläche eine größere Menge Zucker zu gewinnen sein würde, hat Vf. versucht, derartige Rüben in größerem Maßstabe technisch zu verarbeiten. Nach den hierbei gemachten Beobachtungen, auf deren Einzelheiten nicht näher eingegangen werden kann, erscheint eine alleinige Verarbeitung der Halbzuckerrüben mit gewöhnlicher Diffusion besonders in Rücksicht auf die ungünstige Zus. der Diffusionsäfte und dem hohen Gehalt an Nichtzucker (N-Verbb.) aussichtslos. Doch wäre es möglich, daß ihre Verarbeitung im Gemisch mit Zuckerrüben zu wesentlich besseren Resultaten führen könnte. Auch das Auslaugeverf. von STEFFEN wäre zu berücksichtigen. Geeigneter als Halbzuckerrüben würden auch die Brennereirüben sein. Nach allem dürfte in der vorliegenden Frage das letzte Wort noch nicht gesprochen sein. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 194—204. September; Vortr., geh. auf d. internat. Kongr. f. Zuckerfabr. u. Brennerei zu Lüttich am 6/7.)

MACH.

Jules Besson, *Saure Diffusion oder neutrale Diffusion*. Um zu ermitteln, ob gewisse SS. im Stande sind, den Nichtzucker unl. zu machen, hat Vf. Diffusionsverss. im Kleinen durchgeführt, bei denen pro 1 l W. 0,5—1 g verschiedener mineralischer und organischer SS. zugesetzt wurden. Im allgemeinen waren die angesäuerten Diffusionsäfte etwas weniger gefärbt und enthielten wenig mehr reduzierende Substanzen als die gewöhnlichen. Da bei den fertig saturierten Säften nur wenig ins Gewicht fallende Änderungen eintraten, kommt der Ansäuerung des Diffusionsw. eine praktische Bedeutung nicht zu. Zu günstigeren Resultaten führte eine Herabsetzung der natürlichen Acidität der Diffusionsäfte. Pb- und Mg-Carbonat wirkten nicht günstig, dagegen wurde durch ZnO in einer den Rohsaft nicht völlig neutralisierenden Menge Abnahme der reduzierenden Verbb., der Ca-Salze und der Farbe, sowie eine Zunahme des Reinheitsquotienten hervorgerufen. Das Gleiche, wenn auch in schwächerem Grade, wurde durch gemahlene Calciumcarbonat bewirkt, auch NaHCO₃ zeigte eine günstige, doch nicht immer regelmäßige Einw. Daß ZnO besser wirkte als CaCO₃, läßt sich auf das bei letzterem frei werdende CO₂ zurückführen. Für die Praxis dürfte eine Herabsetzung der Acidität des Diffusionsaftes besonders bei beschädigten Rüben von Vorteil sein. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 205—8. September; Vortrag, geh. auf d. internat. Kongr. f. Zuckerfabr. u. Brennerei in Lüttich am 6/7.)

MACH.

Jean Krutwig, *Über die Ursache der Bildung der sogenannten färbenden Körper in den Zuckerfabrikssäften*. Aus dem Verhalten frischer und älterer, oberflächlich etwas zersetzter Rübenschnitte in Luft, O₂ bzw. CO₂ mit und ohne Ggw. von Furfurol folgert Vf., daß die auftretende Färbung auf lokale Fermentation und nicht auf eine Oxydation chromogener Körper zurückzuführen ist. Zuckerlsgg. werden bei 85° in Glas- oder Metallgefäßen in Ggw. von Zn-, Cu- oder Fe-Streifen nicht gefärbt, dagegen entsteht nach kurzer Zeit eine Gelbfärbung, wenn man der Fl. einige hundertstel Tle. von Alkalien oder Erdalkalien zusetzt; die Fl. wird um so dunkler, wenn vorher Lävulose oder Dextrose zugefügt werden. Auch reine Lsgg.

von Glucose, Lävulose und Invertzucker färben sich unter der Einw. der Basen schon bei niedriger Temperatur und werden bei höheren völlig zers. Durch Eindampfen eines Gemisches von W. und Saccharose, dem geringe Mengen Lävulose, Glucose, Raffinose, CaO, K_2SO_4 und KCl beigemischt waren, gelang es, nach Abscheidung des kristallisierbaren Zuckers eine Fl. zu gewinnen, die in Konsistenz, Farbe und Geruch der natürlichen *Melasse* sehr ähnlich war. Die natürliche und die künstliche Melasse besitzen nur in sehr schwachem Maße die färbenden Eigenschaften der echten Farbkörper. Weitere Verss. haben gezeigt, daß die bei der Zers. der Zucker entstehenden färbenden Körper kolloidale Lsgg. geben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 232—38. September. Lüttich. Lab. d. Univ. f. angew. Chem.) MACH.

A. Herzfeld und Günther, *Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten der staatlichen Kommission zur Prüfung der Reinigungsverfahren von Zuckerfabrikabwässern in der Kampagne 1901/1902*. Als Prüfungsstationen dienten die Zuckerfabriken Brehna u. Ochtmersleben für das PROSKOWETZsche Verf., die Zuckerfabrik Groß-Osterhausen für das HEINOLDSche Verf.; ferner die Zuckerfabrik Stendal für ein kombiniertes Verf. unter der Anwendung von Schwanzfängern nach RIENSCH, Angärung der WW., darauf folgende Kalkklärung und Bodenfiltration, endlich die Zuckerfabrik Rosenthal für das MÖLLER-FÖLSCHESche Verf. der Vergärung der Abwässer in Teichen. Die Kommission beobachtete daneben das Elsässer Rieselverf. in Rautheim, u. außerdem fand eine Besichtigung der PROSKOWETZschen Anlage in Sokolnitz statt, die seit der Besichtigung durch ROSNOWSKI und PROSKAUER mehrfachen Abänderungen unterworfen worden war.

Bezüglich des PROSKOWETZschen Verf. in Brehna wird anerkannt, daß im Vergleich zum ungereinigten Abwasser eine recht beachtenswerte reinigende Wrkg. erzielt wurde, indem der O-Verbrauch von 15,4 auf 4,3, also um 72%, zurückgegangen war. Die Prüfung des in Ochtmersleben ausgeführten PROSKOWETZschen Verf. gab nur ein mangelhaftes Bild von der Wirksamkeit desselben, da dort das Verf. nicht in allen seinen Teilen vorschriftsmäßig zur Verwendung gelangte. Beachtenswert ist die von anderer Seite bereits festgestellte u. hier wieder empfohlene Maßnahme, die überschüssigen Abwässer von Zuckerfabriken nicht kontinuierlich, sondern stofsweise, intermittierend, in die Vorflut abzuleiten, weil bei kontinuierlichem Ableiten auch den sog. Zuckeralgen die Nährstoffe stets gleichmäßig zugeführt werden, u. diese Algen sich deshalb üppiger entwickeln, als wenn das Flußbett, wie dies in Ochtmersleben der Fall ist, durch Nachspülen mit reinem W. während der ganzen Woche von dem plötzlich zugeführten Fabrikabwasser wieder befreit wird. Eine momentane Verschmutzung wird häufig nicht so schädlich sein, als eine viel geringere, welche dauernd ohne Unterbrechung stattfindet. Betreffs Sokolnitz hat sich ergeben, daß die Wirksamkeit infolge Zurückgehens der Bodenporosität nachgelassen hat. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 16. Suppl. 54; C. 99. I. 135.)

Das HEINOLDSche Verf. in Groß-Osterhausen gab zwar gute Resultate, doch wird auch hier vor Abgabe eines definitiven Urteils darüber eine längere Beobachtung für erforderlich erachtet; das gleiche gilt für das RIENSCHsche und das MÖLLER-FÖLSCHESche Verf. in Stendal, bezw. Rosenthal. Das alte Elsässer-Verf. hatte sich wieder unter den geprüften Verff. als das beste erwiesen. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 30. 343—50. Oktober. Berlin.) PROSKAUER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 22a. Nr. 163645 vom 5/10. 1904. [14/10. 1905].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung brauner, nachchromierbarer Monoazofarbstoffe*. Zur Darst. brauner, nachchromierbarer Monoazofarbstoffe aus o-Diazophenolderivaten und Derivaten des 1 : 2 : 4- u. 1 : 2 : 6-Triaminobenzols, welche sich vor den analogen braunen, nachchromierbaren Monoazofarbstoffen aus m-Diaminen durch erheblich bessere Kupferchtheit auszeichnen, werden erhalten, indem man die Derivate der beiden genannten

Triaminobenzole der allgemeinen Formel: $R \cdot NH \cdot C_6H_2 \begin{matrix} \cdot X \\ | \\ NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ (wobei R ein Radikal

der Benzol- oder Naphtalinreihe u. X = Wasserstoff, SO_3H oder $COOH$ bedeutet) mit o-Diazophenolderivaten in mineral-saurer, besser in essigsaurer oder sodaalkal. Lsg. kombiniert. Die in Frage kommenden Triaminoderivate sind leicht zugänglich, indem man z. B. 1 : 3 : 4-Dinitrochlorbenzol, dessen Sulfosäure ($NO_2 : NO_2 : Cl : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 5$), ferner 2 : 6-Dinitro-1-chlorbenzol-4-sulfosäure, bezw. Dinitrochlorbenzoesäuren mit Basen der Benzol- und Naphtalinreihe, sowie deren Sulfo- und Carbonsäuren etc. kondensiert und die entstandenen Kondensationsprodukte reduziert. Die Kondensation der Dinitrochlorbenzole oder deren Derivate mit Aminen, bezw. deren Sulfo- u. Carbonsäuren erfolgt entweder durch Kochen ihrer wss. Lsg., bezw. Suspension bei Ggw. von Natriumacetat am Rückflusskühler oder durch Erhitzen unter Druck unter Verwendung von Magnesia. Behufs Überführung der erhaltenen Dinitroderivate in die entsprechenden Aminosäuren werden dieselben in üblicher Weise mit Reduktionsmitteln, wie Eisen und Essigsäure, Zinkstaub und dergl., behandelt. Die durch Umsetzen mit Soda erhältlichen Lsgg. der Natriumsalze der Diaminosäuren können entweder direkt zur Farbstoffdarstellung verwendet oder auf die SS., sei es in Form ihrer Natriumsalze oder der freien SS., verarbeitet werden. Die Natriumsalze kristallisieren aus konz. Lsg. in Form feiner Blättchen oder auch dicker Kristalllinsen aus. Dieselben sind in h. W. leicht, in k. dagegen zwl. und bilden in reinem Zustande weisse Pulver, färben sich jedoch an der Luft, namentlich beim Trocknen infolge von Oxydation rasch grau bis violettgrau. Die freien SS. können aus den Lsgg. der Natriumsalze durch Zusatz von Mineralsäuren abgeschieden werden. Dieselben bilden nach dem Trocknen graue bis grauviolette Pulver und sind zum Teil schwer, zum Teil zll. in W. Bisher dargestellt und zur Farbstoffdarstellung als geeignet befunden wurden die Diaminoderivate aus den Kondensationsprodd. von 1 : 3 : 4-Dinitrochlorbenzol u. Metanilsäure, Sulfanilsäure, Naphtylaminsulfosäure 1 : 4, 1 : 6 und 1 : 8, 2 : 6-Dinitro-1-chlorbenzol-4-sulfosäure, bezw. 1 : 3-Dinitro-4-chlorbenzol-5-sulfosäure und Anilin, α - und β -Naphtylamin, Anthranilsäure, doch lassen sich auch die Homologen des Anilins und deren Sulfosäuren, sowie andere α - und β -Naphtylaminsulfosäuren mit demselben Erfolge verwenden. Die Patentschrift zählt eine Reihe dieser Farbstoffe, welche durch Kuppelung der Diazverb. der *Pikraminsäure*, des *Nitro-o-aminophenols* und der *o-Aminophenolsulfosäure* mit den *Diaminodiphenylaminsulfosäuren* u. den *Diaminophenylnaphtionsäuren* erhalten werden, auf.

Schluß der Redaktion: den 30. Oktober 1905.