

Apparate.

Alexander Müller, *Nichtrostender Sandbadbrenner*. Das Sandbad wird mit Einlochspecksteinbrennern geheizt, welche zweireihig auf zwei Brenneröhrren angebracht sind. Jede derselben trägt einen Präzisionshahn zur Regulierung von aussen. Das Heizgestell ist durch Asbestplatten vor Wärmeverlust geschützt. Der App. wird von H. LABBÉ & Co., St. Johann-Saarbrücken, angefertigt. (Z. f. angew. Ch. 19. 1857—58. 2/11.)

FRANZ.

W. Lenz, *Einfache Vorrichtung zur Kühlung mit Wasser von bestimmtem Wärme- grade*. Die von zahlreichen Forschern vorgeschlagenen und einzeln aufgezählten Modifikationen der Küh-

lung der Alkyljodid- dämpfe bei der Alkoxy- bestimmung sind sehr mannigfaltig. Der Vf. benutzt die in Fig. 73 abgebildete Vorrichtung, welche die Anwendung von 80—90° heissem Kühl- wasser gestattet u. leicht mit Hilfe einer Dampf- kanne, wie sie zu Wasser- dampfdest. verwandt wird, und deren Wasser- standrohr und Steigrohr entfernt sind, zusammen- zusetzen ist. Der oberste Rohrstützen der Dampf- kanne dient bei etwaigem

plötzlichen Wasserzufsufs als Überlaufrohr. Durch die oberste Öffnung der Dampf- kanne läfst sich ein Thermoregulator einführen, doch kann man die Temperatur auch ohne einen solchen durch die Heizflamme und den Wasserzufsufs genau genug regulieren. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 279—81. Nov. [27/8.] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.)

HAHN.

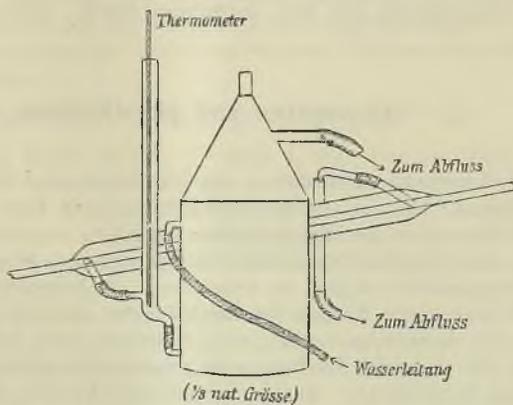


Fig. 73.

Georg Lockemann, *Ein Apparat zur Demonstration der Verbrennungsprodukte einer Kerze*. Der im Original abgebildete App. soll die Vorzüge des von H. KOLBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 2. 630; C. 70. 1) und des von V. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 9. 1666; C. 77. 2) konstruierten in sich vereinen und nicht blofs die Gewichts- zunahme zeigen, sondern auch die Verbrennungsprodd. sichtbar machen. Die Kerze brennt in einem weiten Glasrohr, welches, oben verengt und seitlich gebogen, in eine nach unten führende Rohrspirale ausläuft. An diese schliesft sich ein

kleiner Rundkolben, in welchem das kondensierte W. aufgenommen wird, sowie eine Waschflasche und ein U-Rohr, in denen die CO_2 absorbiert wird. Durch den ganzen App., der sich auf einer Tariervage aufstellen und -hängen läßt, wird getrocknete und von CO_2 befreite Luft gesaugt. In dem Rundkolben befindet sich 0,1–0,2 g entwässertes, weißes CuSO_4 , welches das W. blau färbt; die Waschflasche enthält *Barytkalilauge*, in welcher die CO_2 eine Fällung von BaCO_3 hervorruft; das U-Rohr ist zu $\frac{2}{3}$ mit Natronkalk und zu $\frac{1}{3}$ mit CaCl_2 gefüllt, um den Rest von CO_2 und mit gerissenes W. zurückzuhalten. Die Barytkalilauge, welche die CO_2 viel stärker absorbiert als $\text{Ba}(\text{OH})_2$ allein, wird, da sie bei längerem Stehen Kristallflitter von $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ausscheidet, kurz vor dem Vers. hergestellt, indem man warme Kalilauge (100 g KOH auf 200 W.) mit 25 g kristallisiertem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ öfters schüttelt, bis alle CO_2 gefällt und der überschüssige Baryt gelöst ist, und dann direkt in die Waschflasche filtriert. Betreffs Ausführung des Demonstrationsvers. muß auf das Original verwiesen werden. Der App. ist von OTTO PRESSLER in Leipzig, Brüderstr. 39, zu beziehen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 721–23. 1/11. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HAHN.

Franz Hirschson, *Registrierende Galvanometer für pyrometrische Zwecke*. Vf. beschreibt einen einfachen App., welcher selbsttätig eine Aufzeichnung des Temperaturverlaufs während irgend eines Prozesses vornimmt. Der App. kann für jede Art Thermoelemente passend geeicht werden; die Firma P. BRAUN & Co., Berlin N. 58, hat sich den App. patentieren lassen. (Chem.-Ztg. 30. 1093–94; 3/11.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. Lehmann, *Erweiterung des Existenzbereiches flüssiger Kristalle durch Beimischungen*. Ist eine enantiotrope Substanz mit einer anderen isomorphen oder nicht isomorphen zu Mischkristallen vereinigt, so sind die Umwandlungstemperaturen, also auch die Existenzbereiche der einzelnen Modifikationen andere; die Umwandlungsgeschwindigkeit ist vermindert, die Lebensdauer vergrößert. Ähnliches gilt für monotrope Körper, die durch Zusätze enantiotrop werden können. Das ist z. B. bei Ammoniumoleaten, noch deutlicher aber bei *Cholesterylsalzen* der Fall (cf. S. 858 etc.). Die Erscheinungen werden rekapituliert, ferner die bei Paraazykörpern beobachteten. Durch Beimischung fremder Körper wird man noch in vielen Fällen die Existenz fließend kristallinischer Modifikationen aufdecken und die Abhängigkeit der Gleichgewichte von Druck und Temperatur studieren können. Die Existenz der Modifikationen in Lsg. ist vollständig ausgeschlossen. (Ann. d. Physik [4] 21. 181–92. 25/10. [10/8.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Greifswald.

B. Kurilow, *Über den Übergang von kristallinischen zu kolloidalen Körpern*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 820–49. 12/11. — C. 1906. I. 1312.) v. ZAWIDZKI.

Arthur W. Vining, *Beitrag zur Untersuchung der elektrokapillaren Erscheinungen* (cf. GOUY, S. 996 u. 1546). Vf. untersucht, wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn man das Hg durch ein anderes Metall ersetzt. Er benutzt eine bei 53° schmelzende Legierung (9 Tle. der DARSELSchen Legierung, 1 Tl. Hg) und Zinn. Durch elektrische Heizung werden die Metalle fl. gehalten. Man findet geringere Meniskusänderungen als beim Hg. Für die Legierung werden wss. Lsgg., für das Sn wird geschm. ZnCl_2 als Fl. verwendet; doch erlaubt letztere Kombination

keine sicheren Messungen. Für die Legierung gelten die von LIPPMANN für Hg aufgestellten Gesetze.

Ferner studiert Vf. die Wrkg. der Wärme auf das System Hg— angesäuertes W.—Hg, wobei nur die kleine Hg-Elektrode geheizt wird. Sobald die Temperaturdifferenz größer als 24° ist, nimmt die Spannung, mit der man kompensieren muß, um den Meniskus zu fixieren, linear mit der Temperatur zu. Die maximale Oberflächenspannung nimmt mit steigender Temperatur ab. Erwärmt man die große Hg-Oberfläche, so beobachtet man das Umgekehrte wie beim Erwärmen der kleinen, doch decken sich die Kurven nicht genau, was ausführlich diskutiert wird. (Ann. Chim. Phys. [8] 9. 272—88. Okt.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. B. Denison und B. D. Steele, *Über eine Methode zur genauen Messung von Überführungszahlen.* (Z. f. physik. Ch. 57. 110—27. — C. 1906. I. 305.) BRILL.

K. G. Falk, *Die Explosionstemperatur von Wasserstoff-Sauerstoffgemischen.* Die Explosionstemperatur von Knallgas ist schon mehrfach untersucht worden, doch weichen die Resultate verschiedener Forscher sehr beträchtlich voneinander ab. In der Literatur finden sich Angaben zwischen 550 und 845°. Deswegen schien eine Neubest. wichtig. Dem Vf. ist von NERNST folgende Theorie des Explosionsvorgangs gegeben worden: Die Explosionstemperatur ist diejenige Temperatur, bei welcher ein abgeschlossenes Gasgemisch sich entzündet, wenn es eine Zeitlang sich selbst überlassen bleibt. Sieht man von katalytischen Einflüssen der Gefäßwand ab, so erwärmt sich im Inneren das Gas entsprechend der Reaktionswärme u. kühlt sich durch Leitung und Strahlung ab. Die entsprechenden Wärmemengen sind in bekannter Bezeichnungsweise:

$$Q_1 = q \cdot k \cdot c_1^{r_1} \cdot c_2^{r_2} \quad \text{und:} \quad Q_2 = \alpha(T - T_0) + \beta(T - T_0)^4$$

(cf. NERNST, Physikalische Ztschr. 5. 777; C. 1905. I. 62). Bei der Explosionstemperatur wird $Q_1 > Q_2$. Je größer das Volumen des Gases ist, um so kleiner ist Q_2 u. um so niedriger daher die Explosionstemperatur. Q_1 wächst mit steigender Temperatur rascher als Q_2 , daher ist bei einer kleinen Gasmenge der erniedrigende Einfluß der Volumenvergrößerung nur gering. Die vom Vf. ausgeführten Verss. bestätigen diese Theorie vollständig.

Die zur Erhitzung erforderliche Wärmemenge wurde dem Gase durch adiabatische Kompression zugeführt. Zur Verwendung kamen zwei Stahleylinder verschiedener Größe mit luftdicht schließendem Stempel, die mit den elektrolytisch entwickelten Knallgasgemischen ($4\text{H}_2 + \text{O}_2$, $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, $\text{H}_2 + \text{O}_2$, $\text{H}_2 + 2\text{O}_2$, $\text{H}_2 + 4\text{O}_2$) gefüllt wurden. Temperatur und Druck bei Beginn der Explosion wurden nach dem bekannten Gesetz für adiabatische Kompression berechnet. Für

$k = \frac{c_p}{c_v}$ für Knallgas wurde der Wert 1,4 angenommen. Auf diese Weise wurden für die Explosionstemperaturen folgende Zahlen gefunden:

Gasgemisch	kleiner App.	großer App.
$4\text{H}_2 + \text{O}_2$	874° abs.	893° abs.
$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	811° "	819° "
$\text{H}_2 + \text{O}_2$	786° "	796° "
$\text{H}_2 + 2\text{O}_2$	—	808° "
$\text{H}_2 + 4\text{O}_2$	—	849° "

Die Drucke, bei denen diese Temperaturen erreicht wurden, überstiegen durchweg 39 Atmosphären. Es läßt sich zeigen, daß bei größeren Drucken die Explosionstemperatur unabhängig vom Druck wird; demnach müßten die in beiden App.

erhaltenen Werte übereinstimmen. Ihre Differenzen sind tatsächlich sehr gering, wahrscheinlich sind die im größeren App. erhaltenen Werte die genaueren. Das Gemisch von der Zus. $H_2 + O_2$ entzündet sich bei weitem am leichtesten. Daraus kann man schließen, daß bei ihrer Vereinigung zunächst H_2O_2 entsteht, wie bereits von MENDELEJEV, M. TRAUBE u. a. angenommen wurde.

Den Schluß der Abhandlung bildet eine Betrachtung, inwieweit die im vorstehenden referierten Verss. zur Prüfung der Theorie der Explosionswellen, wie sie von JOUQUET entwickelt wurde (Journ. mathématique. 1905. 347 und 1906. 5) herangezogen werden können. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1527—34. Nov. [August.] Berlin.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Ernst Beckmann, *Molekulargröße anorganischer Verbindungen in siedendem Chinolin* (nach Verss. gemeinsam mit Werner Gabel) (vgl. auch S. 1636). Veranlaßt durch die guten Erfahrungen, die A. WERNER (Z. f. anorg. Ch. 15. 1; C. 97. II. 461) bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel für anorganische Stoffe gemacht hat, zog Vf. auch das höher sd. Chinolin zu analogen Verss. heran. J, S, Se, As_2O_3 , $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnJ_2 , $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2 , $CoCl_2$, $CoBr_2$, CoJ_2 , $NiCl_2$, $NiBr_2$, $CuCl$, $HgCl_2$, $AuCl_3$, $PtCl_2$, $PtCl_4$, Na_2PtCl_6 und $PdCl_4$ sind in Chinolin genügend löslich. Da jedoch J, As_2O_3 , $FeCl_3$ und $HgCl_2$ zu flüchtig sind, Au-, Pt- und Pd-Verbb. sich beim Kp. des Chinolins zers., S und Se mit ihm unter Abspaltung von H reagieren, so sind nur wenige Salze zu den Siedeverss. verwendbar. Da dem hierzu benutzten „Chinolin KAHLBAUM“ die letzten Spuren W. mittels Durchleitens von trockner Luft erst in 8 Wochen entzogen werden konnten, während mit metallischem Na oberhalb seines P. intensive Rk. unter Schwärzung eintrat, so wurden entweder 200 g Chinolin 3—4 Tage unter Licht- u. Luftabschluss über 30 g gepulvertem KOH oder vorläufig fraktioniertes Chinolin 14 Tage bei Lichtabschluss im Vakuumexsikkator über P_2O_5 stehen gelassen und dann über aktiviertem Al fraktioniert (Kp.₇₅₄. 232—233°).

Die Siedepunktsbestst. geschahen in dem von E. BECKMANN (Z. f. physik. Ch. 53. 130; C. 1905. II. 1076) angegebenen App. Da der Kp. verd. Lsgg. sich leichter genau feststellen läßt als der Kp. des reinen Lösungsmittels, so wurde der Kp. der ersten Lsg. stets als Nullpunkt angesehen. Die molekulare Siedepunktserhöhung für 100 g Chinolin wurde mit Benzil, Benzoin, Anthrachinon und Phenanthrenchinon im Mittel zu 56,1 gefunden. Für $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnJ_2 , $CdCl_2$, $CdBr_2$ und CdJ_2 wurde in sd. Chinolin das normale Mol.-Gew. ermittelt. Mit Eg. gewaschenes Kupferchlorür lieferte Werte, die bei unendlicher Verdünnung dem einfachen Molekül $CuCl$ entsprechen, während mit Zunahme der Konzentration eine Assoziation zu Cu_2Cl_2 stattzufinden scheint. $CoCl_2$ und $CoBr_2$, $NiCl_2$ und $NiBr_2$, die im trocknen CO_2 -Strom entwässert wurden, zeigten das normale Mol.-Gew.; auch in konz. Lsgg. schien nur geringe Assoziation stattzufinden. Mit Vorteil wurden zur Kontrolle die Additionsprodd. herangezogen, die $CoCl_2$ und $CoBr_2$ beim Sd. mit Chinolin bilden. Das schön blau (aus A.) kristallisierende Chinolinkobaltchlorür, $CoCl_2 \cdot 2C_9H_7N$, und das Chinolinkobaltbromür, $CoBr_2 \cdot 2C_9H_7N$, zeigten unter Berücksichtigung ihres Chinolingehaltes ebenfalls das normale Mol.-Gew. Die Additionsprodd. des Chinolins mit $NiCl_2$ und $NiBr_2$ erwiesen sich jedoch gegenüber A. und Ae. so unbeständig, daß von ihrer Verwendung abgesehen werden mußte. (Z. f. auorg. Ch. 51. 236—44. 13/11. [4/8.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HAHN.

H. Zickendraht, *Über die Oberflächenspannung des geschmolzenen Schwefels.*

Vf. arbeitet nach der Methode des Maximaldrucks kleiner Gasblasen, der dem inneren Rohrdurchmesser umgekehrt, der Oberflächenspannung direkt proportional ist. Die Rohre sind dünnwandige, frisch abgeschnittene Glaskapillaren oder Quarzröhrchen von $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ mm innerem Durchmesser. Es wird mit verschiedenen Gasen gearbeitet, deren Drucke an einem Wassermanometer abgelesen werden. Bei steigender und fallender Temperatur erhält man ganz verschiedene Kurven: bei steigender Temperatur geht die Oberflächenspannung (bei 160—170°) durch ein flaches Minimum, um dann bis ca. 290° zu einem deutlichen Maximum anzusteigen; fällt die Temperatur, so steigt der Wert nach jenem Maximum bei ca. 250° auf den doppelten Wert des ersten Maximums rapid an, bleibt über ein kleines Temperaturgebiet konstant und sinkt ebenso schnell zu n. Werten ab. Vf. nennt solchen schon einmal geschmolzenen Schwefel modifiziert. Frisch kristallisierter Schwefel zeigt keinen so starken Anstieg. Durch längeres Kochen wird der Maximalwert verringert.

Beim Abkühlen von geschmolzenem S sind mehrere Haltepunkte beobachtet worden (cf. HOFFMANN und ROTHE, Z. f. physik. Ch. 55. 117; C. 1906. I. 1219). Bei genügend langsamer Temperaturänderung wird der Haltepunkt 160° undeutlicher. Vf. beobachtet einen neuen Haltepunkt über 300°. Die Kurve: Temperatur-Oberflächenspannung bildet daselbst eine Schleife. Ob die Verhältnisse bis ins einzelne jedesmal gleich sind, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, namentlich wo der Vf. nicht rührt.

Da beim Schwefel im Gegensatz zu allen anderen Fl. die Oberflächenspannung mit wachsender Temperatur steigt, müssen im Schofs der Fl. komplizierte Umwandlungen vor sich gehen. Vf. meint, daß die Umwandlung bei 96° (rhombischer α -Schwefel \rightarrow monokliner β -Schwefel) nicht vollständig ist, so daß zwischen 120 und 160° ein Gemisch von α - und β - sowie von amorphem γ -Schwefel vorliegt (Oberflächenspannung 6 mg/mm). Oberhalb 160° bildet sich δ -Schwefel mit der doppelten Oberflächenspannung. Die Klebrigkeit des Schwefels oberhalb 160° ist ein Beweis für seine Inhomogenität. Der Grad derselben hängt von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab. Bei ca. 300° bildet sich geschmolzener γ -Schwefel mit einer Oberflächenspannung von ca. 5 mg/cm. Zwischen 120 und 300° kann der Schwefel nicht einfach als Lsg. zweier Modifikationen ineinander angesprochen werden (cf. SMITH, HOLMES, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 979; C. 1905. II. 949).

Bei langsamem Steigen der Fl. findet man kleinere Oberflächenspannungen als bei raschem Steigen, ebenso, aber in nicht so starkem Maße, wenn man die Blasen langsam aufeinander folgen läßt. Die Geschwindigkeit der B. der freien Oberfläche ist also von Einfluß auf die Oberflächenspannung. (Ann. der Physik [4] 21. 141—54. 25/10. [27/7.] Heidelberg. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Armand Gautier, *Einwirkung von Wasserdampf auf einige Sulfide bei Rotglut. Bildung von gediegenen Metallen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 934—39. 5/11. — C. 1906. II. 403.) DÜSTERBEHN.

Armand Gautier, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf einige Oxyde von Metallen und Metalloiden bei hoher Temperatur. Anwendungen auf die vulkanischen Erscheinungen und den Ursprung der Thermalwässer.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 939—44. 5/11. — C. 1906. II. 586.) DÜSTERBEHN.

T. Ericson-Aurén und Wilh. Palmaer, *Über die Auflösung von Metallen. III.* Die Vf. polemisieren gegen BRUNNER (Z. f. physik. Ch. 51. 95; C. 1905. I. 996). Verarmung an der Kathode kann die EMK. der nach der Meinung der Vff. wirksamen Lokalströme schwächen, aber nicht die Wrkg. von Lokalströmen ausschließen. BRUNNER selbst findet seine Diffusions- und Konvektionstheorie nicht ganz in Ein-

klang mit seinen Verss. Lokalströme und Diffusion wirken zusammen. Die Wichtigkeit von Lokalströmen tritt in bekannten technischen Erfahrungen deutlich hervor (Wrkg. von Pt-haltiger H_2SO_4 auf die Akkumulatoren, Verzinken und Verzinnen des Fe etc.). Der gleiche Einfluss fremder Metalle auf die Auflösung des Fe, Pb und Zn ist durch die Diffusionstheorie nicht zu erklären. Das Leitvermögen der Lsgg. spielt bei der Auflösung erheblich mit: Mg löst sich in reinem W. kaum, wohl aber in Alkalisalzlsgg. Die mitunter beobachtete Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur sowie die Existenz einer Induktionszeit ist durch die Diffusionstheorie nicht zu erklären. Nach der reinen Diffusionstheorie müßten sich Na und Zn in SS. gleichschnell lösen, nach der Theorie der Lokalströme nicht. Zusatz von Salzen verändert die Diffusionsgeschwindigkeit nicht erheblich, wohl aber die Geschwindigkeit der Auflösung und die Ionenkonzentrationen, folglich auch die EMK. der Lokalelemente.

Weitere Hypothesen und Verss. von BRUNNER werden kritisch durchgegangen. Es bleiben wenige Fälle übrig, auf welche die Diffusionstheorie wirklich anwendbar ist. Rkk., bei denen sich Gase oder organische Körper beteiligen, fallen fort. Ob die Diffusion die Geschwindigkeit der Rk. mit Katalyse durch kolloidale Körper bestimmt, ist noch zweifelhaft. Es bleiben also die Rkk. zwischen nichtmetallischen festen Körpern und Lsgg. starker Elektrolyte übrig. (Z. f. physik. Ch. 56. 689—702. 28/9. Stockholm. Elektroch. Lab. der Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Henri Moissan, *Über das Sieden und die Destillation des Nickels, Eisens, Mangans, Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 944 bis 949. 5/11. — C. 1906. I. 992.) DÜSTERBEHN.

A. Coppadoro, *Elektrolyse der Alkalichloride mit Wechselstrom. II.* Der Inhalt der ersten Arbeit (Gaz. chim. ital. 35. II. 604; C. 1906. I. 993) wird rekapituliert. Eine bis zum Maximalgehalt an Hypochlorit elektrolysierte Lsg. von NaCl wurde filtriert und dialysiert. Sie ergab beim Eindampfen einen Rückstand von kolloidalem Pt. Bei höherer Temperatur bildet sich immer mehr Chlorat, wenn die Stromdichte eine bestimmte Grenze überschreitet (ca. 100 Amp. pro 100 qcm). Wenn sich die Elektroden im Verlauf der Elektrolyse platinieren, nimmt die $KClO_3$ -Menge ab, weil damit die Stromdichte abnimmt, und das Reduktionsvermögen des Wasserstoffs steigt. Mit steigender Stromdichte steigt die prozentuale Ausbeute an Chlorat. Doch wird sie selbst im Anfang nie größer als 15% gefunden und nimmt dann ständig ab, wird aber nicht Null, wie beim Hypochlorit.

Wie beim Arbeiten mit Gleichstrom steigt auch hier die Ausbeute, wenn man etwas Chromat oder Bichromat zusetzt, die Ausbeute hält sich dann lange über 10%. Die Elektroden werden korrodiert und überziehen sich teilweise mit Platinschwarz, aber die Lsg. enthielt keines suspendiert. (Gaz. chim. ital. 36. II. 321—28. 3/10. Mai. Mailand. Elektroch. Inst. des Kgl. Polytechn.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. W. Wood, *Fluoreszenz und magnetisches Rotationsspektrum des Natriumdampfes und ihre Analyse.* Vf. setzt seine Unters. (Philos. Mag. [6] 10. 408. 513; C. 1905. II. 1312. 1658) über die optischen Eigenschaften des Natriumdampfes fort in der Absicht, den Molekularmechanismus der Strahlung in diesem besonders günstigen Falle aufzuklären. Als Mittel hierzu dienen die spektrale Unters. des Natriumdampfes hinsichtlich seines Absorptionsvermögens, seines Leuchtens, das durch Kathodenstrahlen, weißes oder monochromatisches Licht hervorgerufen wird, und die selektive magnetische Rotation der Ebene des polarisierten Lichtes. In Bezug auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung u. der Ergebnisse sei auf das Original

verwiesen. Die Resultate sollen in einer späteren Abhandlung theoretisch diskutiert werden. (Philos. Mag. [6] 12. 499—521. Nov.) SACKUR.

Odin T. Christensen, *Über die Ursache der Amethystfarbe des Eisenalauns und Mischkristalle von Eisenalaun und Manganalaun*. 1823 stellte FORCHHAMMER farblosen Eisenalaun dar. Seitdem wird das Salz bald als farblos, bald als gelb, bald als violett oder blau beschrieben. Die Vermutung, daß die Amethystfarbe durch eine Spur Mn hervorgerufen sei, konnte nicht analytisch belegt werden. Ammoniummanganalaun ist rot, so daß für Gemische von Fe- und Mn-Salz Amethystfarbe von vornherein wenig wahrscheinlich ist; doch zeigen schwache Manganisalzlgg. Amethystfarbe, z. B. eine Lsg. von 0,001 mg Mn (als Manganacetat) in 100 ccm konz. H_2SO_4 ; eine gleiche räumliche Konzentration würde im Eisenalaun 0,0006% bedeuten.

Aus 6 kg starkviolettem Eisenalaun stellt Vf. ca. 1700 g grauweißes Salz dar aus den Mutterlaugen fallen immer stärker violette Kristalle aus, in der letzten Fl. läßt sich Mn nachweisen. In dem grauweißen Salz läßt sich nach einigem Fraktionieren ebenfalls die Ggw. von Mn konstatieren. Arbeitet man im Großen und bei stark schwankender Temperatur, so werden die Gefäße leicht durch die Kristalle gesprengt.

Ein deutlich amethystfarbener Alaun enthielt 0,00077% Mn. Das Stärkerwerden der Amethystfarbe mit wachsendem Mn-Gehalt ist deutlich zu verfolgen. Auch gelblichweiße Kristalle können Spuren von Mn enthalten. Verss., vollständig Mn-freien Alaun darzustellen, mißlingen. Selbst aus ganz farblosen Kristallen lassen sich durch Fraktionierung schwach amethystfarbene gewinnen.

Bei noch stärkerem Mn-Gehalt (Mischkristalle) wird die Farbe immer stärker rot (rosenrot, weinrot, granatrot). In diesem Falle ist Manganalaun das färbende Prinzip, in den gewöhnlichen violetten Kristallen nicht, vielleicht färben da Doppelsalze von Ferri- und Manganisulfat, wie ein solches von ÉTARD dargestellt ist; seine Farbe ist grün. Durch Zusatz des grünen Salzes zu farblosem Eisenammoniakalaun erhält man in der Tat violette Kristalle. Reiner Eisenalaun ist sicher farblos, aber farbloser Alaun nicht sicher rein. In den Mutterlaugen läßt sich neben Mn auch Ni und Co nachweisen; auch können bei der Herst. von Eisenalaun neben den höheren Mn-Oxyden auch stark färbende höhere Fe-Oxyde entstehen. (Kgl. Danske Vidsk. Selsk. Förh. 1906. Nr. 4. 173—95. Kopenhagen. Chem. Lab. der Kgl. Veterinär- und Landw. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

S. Tanatar, *Über die Wertigkeit und das Atomgewicht des Berylliums (spezifische Wärme des Berylliumoxyds)*. Für die spez. Wärme des BeO hatte Vf. in dem Temperaturintervall 100—117° als Mittelwert aus 6 Verss. den Wert 0,2898 erhalten. Hieraus folgt als Atomwärme des Berylliums —3,273 ein Wert, welcher von den normalen Atomwärmern allzu stark abweicht. Nimmt man aber das Be als vierwertig an (BeO_2) und verdoppelt dementsprechend sein Atomgewicht, so ergibt sich für seine Atomwärme der normale Wert von 6,546. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 850—54. 12/11. Odessa. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

C. Mc Cheyne Gordon und Friend E. Clark, *Die Polarisationskapazität des Eisens und ihre Bedeutung für die Passivität*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1534—41. Nov. [28/8.]. — C. 1906. II. 1676.) SACKUR.

Gregory Paul Baxter und Robert Arnold Hubbard, *Notiz über die Unlöslichkeit von Eisenhydroxyd in ammoniakalischen Lösungen*. Vor einigen Jahren war von den Vff. die Beobachtung gemacht worden, daß Ferrihydroxyd in einem

Überschufs von käuflichem Ammoniak in beträchtlichem Grade l. ist. Die quantitative Best. des Eisens bereitete aber keine Schwierigkeiten, wenn das überschüssige NH_3 auf dem Wasserbade verdrängt wurde. Diese Beobachtung veranlafte die Vff. zu Verss. über den Grad der Löslichkeit von Ferrihydroxyd in NH_3 und deren Ursachen. Diese Verss. ergaben, dafs der Fehler, der durch überschüssiges NH_3 bei der Fällung des Ferrihydroxyds veranlafst wird, bedeutend geringer ist, als die Fehler, die einer quantitativen Filtration an sich anhaften. Da die Gefahr besteht, dafs infolge der Hydrolyse der Ammoniumsalze ein Teil des Nd. wieder in Lsg. geht, mufs das Verdrängen des NH_3 -Überschusses unterbleiben. Die früher beobachtete Löslichkeit von Ferrihydroxyd in NH_3 war wahrscheinlich durch eine organische Verunreinigung veranlafst worden, deren Vorkommen im Ammoniak ungewöhnlich ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1508—9. Okt. [24/7.] Cambridge Mass. HARVARD Univ.)

ALEXANDER.

F. Giolitti und Battisti, *Über die Natur der Pseudolösungen des Eisenhydroxyds*. II. (cf. S. 1170). Die Vff. bestimmen die Stabilitätsgrenze von verschiedenen dargestellten Eisenhydroxydsuspensionen gegenüber verschiedenen Elektrolyten. Die Stabilitätsgrenzen hängen nicht so sehr von der Gröfse der Teilchen ab als von spezifischen Ursachen, die auf den chemischen Wrkgg. der Elektrolyte auf die Teilchen beruhen. Nach 2 Tagen ist bei HNO_3 eine Stabilitätsgrenze sicher zu bestimmen, bei anderen Substanzen wie NH_4Cl ist längere Zeit nötig, um ein Gleichgewicht zu erhalten. Als Konzentration des Elektrolyten wird die Menge pro Einheit der gemischten Lsg. angegeben. Bei einer nach PÉAN DE ST. GILLES dargestellten Lsg. ändert sich die Stabilitätsgrenze deutlich mit der Konzentration des Eisenhydroxyds. Enthält die Lsg. 0,116% Fe, so ist die Grenze bei 0,735% HNO_3 erreicht; ist die Konzentration nur 0,0103% Fe, so genügen 0,498% HNO_3 . Ein durch Centrifugieren einer Mischung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und starker Essigsäure hergestelltes Eisenhydroxyd ist fast dreimal so beständig gegen HNO_3 . Die anderen Lsgg. sind nicht so wohldefiniert und geben je nach ihrer Herstellungsart schwankende Zahlen. Bei Lsgg. von Wolframsäure läfst sich leicht zeigen, dafs die Stabilitätsgrenze um so höher liegt, je kleiner die suspendierten Teilchen sind; die Abhängigkeit von der Konzentration beim $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aber zeigt, dafs die Gröfse nicht immer das Ausschlaggebende ist. Ferner enthält die haltbarere Eisenlsg., die durch Centrifugieren hergestellt ist, gröfsere Teilchen (7μ) als die nach PÉAN DE ST. GILLES bereitete. Dekantiert man reines $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lange mit k. W., so erhält man schliesslich eine Lsg., in der das Hydroxyd aber stark polymerisiert ist. Überläfst man die Lsg. lange sich selbst, so nähern sich ihre Eigenschaften allmählich denen der anderen Eisenhydroxydlsgg.

Ausflockung und Sedimentation nacheinander beobachtet man nur bei der Fällung des Hydrogels, nicht bei der Fällung des festen Hydrosols. Das trockene Hydrogel ist hart, mit glasig-glänzendem Bruch, während das dunkle Hydrosol einen muscheligen Bruch zeigt. Letzteres als das polymerisierte setzt sich weit rascher ab als das Hydrogel. Die mit HNO_3 abgeschiedenen festen Hydrosole wandeln sich bei langer Berührung mit der Mutterlsg. nie vollständig in das Hydrogel um; auch im getrockneten Zustand behalten sie ihre Eigenschaften lange bei.

Die Vff. schliessen mit einigen Bemerkungen über die magnetische Doppelbrechung ihrer Lsgg. (Gaz. chim. ital. 36. II. 433—43. 7/10. [26/6.] Rom. Chem. Inst. der Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

I. Bellucci und C. Cecchetti, *Über die Salze von Roussin*. (Vgl. BELLUCCI und VENDITORI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 28. 98; Gaz. chim. ital. 35. II. 518; C. 1905. I. 1129; 1906. I. 218.) Vff. benutzten zu ihren Verss. das

Natriumnitrososulfid, $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das leichter l. als das entsprechende K-Salz ist. Zu einer konz. wss. Lsg. dieses Salzes wurde bei 50–60° eine etwas erhitze, durch NaOH schwach alkal. gemachte Lsg. von Hydrazinchlorhydrat in etwas Überschuss gefügt und noch kurze Zeit auf 60° erhitzt. Das dabei gebildete *Nitrosulfidhydrazin*, $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{H}]\text{N}_2\text{H}_4$, aus W. bei 60–70° schwarze Kriställchen, swl. in W., ll. in A. und Ä., unl. in Bzl. und Chlf., liefert mit einem TI-Salz einen Nd. der Formel $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{TI}'$ und analog mit RbCl, CsCl und KCl die entsprechenden *Verbb.* $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{R}'$ (R = Rb, Cs und K), stets wasserfrei, während diese auf anderem Wege erhältlichen Salze sonst Kristallwasser aufweisen. Hydroxylamin liefert ebenfalls, allerdings bei etwas längerem Erhitzen, einfach das *Hydroxylaminnitrososulfid*, $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{H}]\text{NH}_2\text{OH}$, ll. in W., A. und Ä., unl. in Bzl. und Chlf., entwickelt beim Kochen mit Alkali NH_3 . Ganz analog verläuft auch die Rk. bei Abwesenheit von NaOH in saurem Medium. Überschüssiges Phenylhydrazinchlorhydrat gibt *Phenylhydrazinnitrososulfid*, $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{H}]\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, feine Kriställchen, beim Erhitzen sich zers., swl. in W., l. in A. und Ä., unl. in Chlf., wl. in Bzl., während mit Phenylhydrazin allein von Hofmann und Wiede (Z. f. anorg. Ch. 11. 288; C. 96. I. 794) der *Phenyläther*, $\text{Fe}(\text{NO})_5\text{SC}_6\text{H}_5$, erhalten wurde. Von Semicarbazid wurde ebenfalls ein *Nitrososulfid*, $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{H}]\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$, l. in W., A. und Ä., unl. in Bzl. und Chlf., erhalten. — Die B. dieser kristallinischen, schwarzen, höchst beständigen Verbb. beweist den starken Komplexcharakter der Nitrosulfide. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 467–74. 7/10. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

C. Fredenhagen, *Zur Passivitätsfrage. Eine Entgegnung an Herrn Wolf Johannes Müller*. W. J. MÜLLER glaubt die Passivitätstheorie des Vfs. (Z. f. physik. Ch. 43. 1; C. 1903. I. 915), nämlich die Annahme einer schützenden Gasbeladung am Metall, widerlegt zu haben (Z. f. Elektroch. 11. 762; C. 1906. I. 17). Denn die Abscheidung einer solchen Sauerstoffbeladung könnte erst bei einem Potential erfolgen, welches oberhalb der an passiven Zn- u. Mn-Elektroden anfänglich beobachteten Werte liege. Hierbei ist jedoch übersehen worden, daß Sauerstoffabscheidung bis zu einem entsprechenden Partialdruck bei jeder Spannung möglich ist, und daß nur zur sichtbaren Gasentw. die sogen. Zersetzungsspannung erreicht sein muß. Auch die Berufung MÜLLERS auf das Energiegesetz ist nicht stichhaltig, da die Theorie des Vfs. weder gegen dieses, noch gegen den 2. Hauptsatz verstößt. (Z. f. Elektroch. 12. 797–98. 2/11. [9/10.] Leipzig. Theoret.-phys. Inst. d. Univ.)
SACKUR.

Henry M. Goetsch, *Die Absorptionskoeffizienten von Uraniumverbindungen*. Frau CURIE hat zuerst angegeben, daß die Radioaktivität einer Uranverb. eine Eigenschaft des Atoms Uranium ist und daher nur von dem Prozentgehalt an U abhängt. Die scheinbaren Abweichungen von diesem Gesetz wurden von Mc Coy durch die verschieden starke Absorption der Strahlen seitens der Uranverb. aufgeklärt (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 391; C. 1905. I. 1456). Diese Resultate sollten in größerem Umfange bestätigt werden. Die zur Verwendung kommenden U-Präparate wurden durch wiederholte Ausfällung von BaSO_4 völlig von einem etwaigen Ra-Gehalt befreit. Zur Best. des U-Gehaltes wurde eine von Mc Coy angegebene volumetrische Methode ausgearbeitet. Die Uranlg. wurde in verd. H_2SO_4 mit Zn reduziert und dann mit $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlsg. titriert. Die hierbei einzuhaltenden Vorsichtsmaßregeln müssen im Original nachgelesen werden. Die Best. der Radioaktivität wurde ebenfalls nach dem von Mc Coy (l. c.) angegebenen Verf. ausgeführt. Die Resultate sind in Tabellenform wiedergegeben u. bestätigen durchaus die oben ausgesprochene Beziehung zwischen Aktivität und Urangehalt.

Bemerkenswert ist, daß das Absorptionsvermögen der U-Verbb. keineswegs proportional dem Molekulargewicht ist, vielmehr scheint die Absorption ebenso wie die Aktivität eine spezifische Eigenschaft des Atoms zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1541—55. Nov. [Mai.] Kent Chem. Lab. Univ. of Chicago.) SACKUR.

Herbert N. Mc Coy und Henry M. Goettsch, *Die Absorption der α -Strahlen des Uraniums* (cf. vorst. Ref.). Für eine Reihe von Uraniumverbb. ist streng bewiesen worden, daß die Aktivität proportional dem U-Gehalt ist, wenn man den Absorptionskoeffizienten der Verb. für α -Strahlen in Rechnung zieht. Es kann nunmehr der Absorptionskoeffizient aller anderer U-Verbb. berechnet werden, wenn man die Aktivität einer dicken Schicht dieser Verb. kennt. Auf diese Weise wurden die Absorptionskoeffizienten von 26 U-Verbb. ermittelt und tabellarisch zusammengestellt. Es scheint, daß dieser Absorptionskoeffizient eine atomare Eigenschaft der in der Verb. enthaltenen Elemente ist, d. h. daß der Absorptionskoeffizient der Verb. $k_2 = \sum kP$ ist, wenn P den Prozentgehalt eines Elements, k seinen Absorptionskoeffizienten und \sum die Summierung bedeutet. Der Absorptionskoeffizient k jedes Elements ist umgekehrt proportional der Wurzel aus seinem At.-Gew. W , also $k\sqrt{W} = \text{Konst.}$ Die Verss. wurden mit Uranverbb. ausgeführt, welche nicht vom Uran X befreit waren, doch ist der durch dessen β -Strahlung erzeugte Fehler sehr gering. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1555—60. Nov. [4/8.] Kent. Chem. Lab. Univ. of Chicago.) SACKUR.

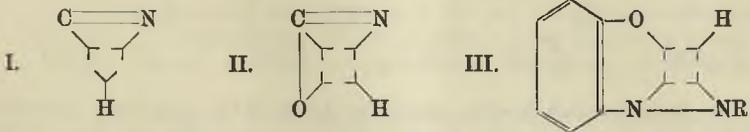
F. Giolitti und G. Liberi, *Über die Gleichgewichtserscheinungen zwischen den Hydraten des Uranosulfats*. III. *Hexahydrat, Pentahydrat und basische Sulfate* (cf. Gaz. chim. ital. 35. II. 151; C. 1905. II. 1226). Lsgg. von Uranylsulfat werden mit A. und H_2SO_4 versetzt und in der Wärme dem Sonnenlicht ausgesetzt. Je nach der Zus. der Lsgg. erhalten die Vff. ein Hexa- oder ein Pentahydrat oder Gemische von neutralem und basischem Sulfat. Ist die Lsg. kälter, so kann sich ein Oktohydrat abscheiden. Ferner werden drei basische Salze gefunden: $3UO(SO_4)U(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$; $3UO(SO_4)U(SO_4)_2 \cdot 20H_2O$; $3UO(SO_4)U(SO_4)_2 \cdot 32H_2O$. Das Uranosulfat neigt zur B. von Komplexionen, daher die Mannigfaltigkeit der Verhältnisse. Häufig haben ganz verschieden aussehende Hydrate die gleiche Zus. Mit der B. von Komplexionen hängt auch die starke Verzögerung zusammen, die die Fällung von $BaSO_4$ aus Lsgg. von Uranosulfat erfährt. (Gaz. chim. ital. 36. II. 443—50. 3/10. Rom. Chem. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Chas. Baskerville, *Notiz über die Färbung von Didymglas durch Radiumchlorid*. Nach sechsmonatlicher Aufbewahrung von 0,6 g Radiumchlorid, 7000 Aktivität, in einem kleinen zugeschmolzenen Röhrchen aus Didymglas hatte das ursprünglich farblose Glas eine schöne Rosafärbung angenommen. Bei der Analyse erwies sich das Glas als manganhaltig. Eine Veränderung des Absorptionsspektrums wurde nach der Einw. nicht beobachtet. Beim Öffnen des Rohres waren keinerlei elektrische oder Funkeneffekte bemerkt worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1511. Oktober.) ALEXANDER.

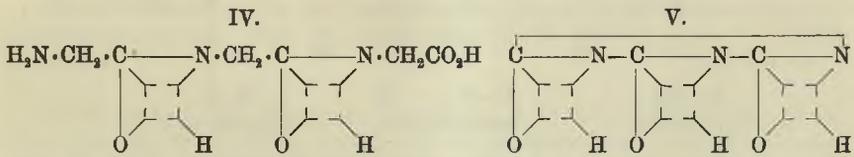
Henri Moissan, *Über die Destillation des Titans und über die Temperatur der Sonne*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 950—53. 5/11. — C. 1906. I. 1405.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

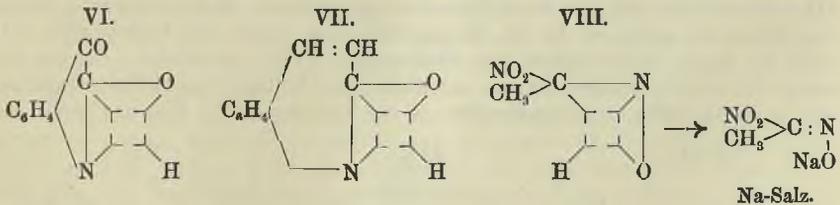
Giuseppe Oddo, *Über Mesohydrie*. (Vergl. Vf. und PUXEDDU, S. 1191.) Vf. geht bei seiner Theorie von der Annahme aus, daß ein H, der zwei mehrwertigen Elemente benachbart ist, an sie seine Valenz verteilt u. eine mittlere Stellung eines stabilen Gleichgewichtes annimmt. Voraussetzung jedoch ist, daß zwischen den zwei mehrwertigen Elementen eine doppelte oder dreifache Bindung besteht. Es ergeben sich so folgende mesohydrische ($\mu\acute{\epsilon}\sigma\sigma\varsigma$ = Mitte und hydrogen. = H) Formeln für *Blausäure* (I.), für *Cyansäure* (II.) und für *o-Oxyazoverbb.* (Formel III.),



lauter Verbb., die bei ein und derselben Ursprungssubstanz verschiedene Derivate zu liefern vermögen. In dieser Weise lassen sich nun alle sogen. Tautomeren, Pseudomeren und Allelotropien erklären. Vf. teilt dieselben in drei Gruppen ein, die 2-, 3- oder mehrwertige Atome enthalten. In Gruppe I., die durch das Wechseln der Valenz charakterisiert ist, macht die Formel I. die indifferente Natur der HCN verständlich. Der mesohydrische Charakter der Formel II. findet sich in vielen sogen. tautomeren Verbb. wieder (Gruppe II.). So ist wohl auch zu erklären, daß E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 530; C. 1906. I. 1263) bei den Polypeptiden immer nur eine einzige kristallisierte Form erhielt, indem man z. B. für *Dihylylglycin* als stabil die mesohydrische Formel IV. annimmt. Für *Cyanursäure* stellt Vf. die mesohydrische Formel V., für *Isatin* und *Carbostyryl*



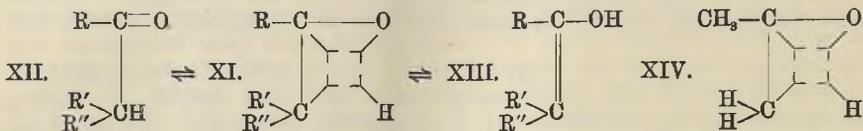
die Formeln VI. und VII. auf. Auch weist Vf. auf die Zweckmäßigkeit mesohydrischer Formeln für *Äthylnitrosäure* (VIII.) u. für *Isonitrosodiketohydrinden* (IX.)



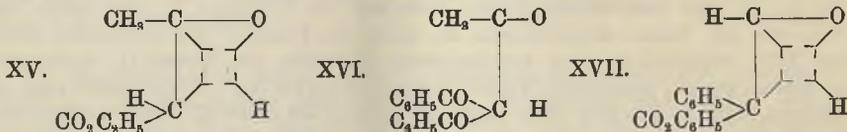
behufs Erklärung ihres Verhaltens, ihrer Salze u. Derivate hin (vgl. HANTZSCH, BARTH,



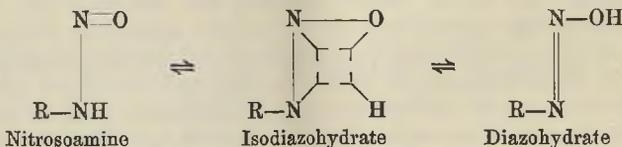
Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 210; C. 1902. I. 393). Für die *aliphatischen Nitroverbb.* würde sich die Formel X. mit einem fünfwertigen N ergeben, die allen bisher bekannten Tatsachen (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 600. 607. 628; C. 99. I. 869) genügen dürfte. Vf. folgert, dafs, je komplizierter das Radikal R in den Nitrokohlenwasserstoffen ist, um so gröfseren Einflufs es auf den mesohydrischen Kern ausübt; um so leichter tritt eine Ringöffnung unter B. um so beständigerer desmotropischer Verbb. ein. — Auch die *Ketoenolformen* lassen sich durch die mesohydrische Formel XI. veranschaulichen, die in die beiden desmotropischen Formen, die *on-Form* (XII.) und *ol-Form* (XIII.), übergehen kann.



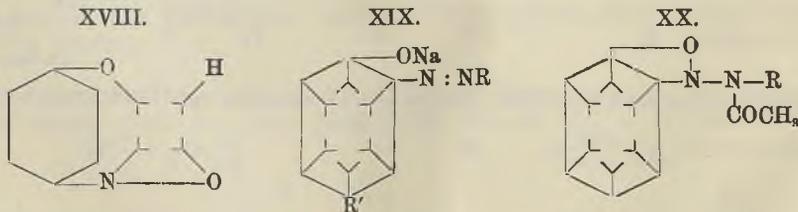
Wenn die Radikale einfach sind, wie beim *Aceton* (XIV.) und beim *Acetessigester* (XV.), hat man es nur mit einer einzigen Substanz, also nicht mit einem Gemisch von on- und ol-Formen, zu tun. Der mesohydrische Ring öffnet sich um so eher, je komplizierter die Radikale sind, unter B. der desmotropischen Verbb. So existieren z. B. *Dibenzoylaceton* (XVI.) und *Formylphenylessigester* (XVII.) im freien



Zustande in zwei Formen. Natürlich kann es auch mesohydrische Ringe ohne Kohlenstoff, z. B. entsprechend dem Schema:

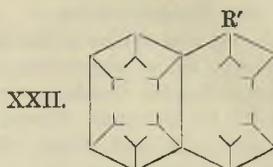
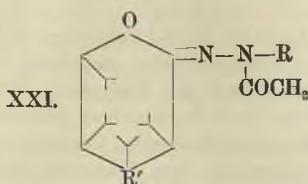


geben. Die tetragonalen mesohydrischen Kerne der beschriebenen Gruppe II. sind besonders dadurch charakterisiert, dafs im Gegensatz zur Gruppe I. die Valenz der Elemente bei Öffnung des Kernes sich nicht ändert. Von der nächsten Gruppe III. unterscheiden sich die beschriebenen Körper dadurch, dafs sie nur zwei Reihen von Derivaten geben. — In der Gruppe III. sind ausser den *Oxyazoverbb.* (III.) noch die sogen. *Nitrosophenole* oder *Chinonoxime* (XVIII.) zu nennen. Bei der Öffnung des mesohydrischen Ringes entstehen drei Reihen verschiedener Derivate, wie z. B. im Falle der *Oxyazoverbb.* es die Formeln XIX., XX. und XXI. ver-



anschaulichen. Vf. hat auch im *Benzolkern* „gespaltene“ Valenzen angenommen,

weil man so leichter den Mechanismus der Umwandlung in Derivate der Formel XXI. verstehen kann. Wie der Benzolkern wäre auch der *Naphthalinring* (XXII.)



zu formulieren. Man würde so noch am besten verstehen, warum nur der eine Ring aromatischen Charakter zeigt, und z. B. bei der Reduktionskontaktmethode nach SABATIER nur Tetrahydronaphthalin entsteht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 438—47. 7/10. Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTHE-Cöthen.

Frederick H. Getman, *Viskosität von Systemen aus zwei flüssigen Bestandteilen*. Bei dem System *Methylalkohol-Wasser* ist die Viskosität 50%ig. Mischungen beträchtlich größer als nach der Mischungsregel berechnet, obwohl sie kleiner sein sollte, da nach JONES u. MURRAY (Amer. Chem. J. 30. 193; C. 1903. II. 927) die Association einer Fl. durch die Ggw. einer anderen associierten Fl. vermindert wird. Die Systeme Bzl.-Toluol, Ä.-Bzl., Ä.-Toluol, A.-Bzl. folgen der Mischungsregel nicht streng, obwohl diese Fl. nicht als associiert betrachtet werden. Die molekulare Komplexität (vgl. DUNSTAN, Proceedings Chem. Soc. 20. 117; 22. 89; C. 1904. II. 579; 1906. I. 1592) ist daher nicht die einzige Ursache für die bei der Viskosität flüssiger Mischungen beobachteten Anomalien. Mit zunehmender Temperatur nähern sich die Werte den von der Mischungsregel verlangten. (Journal de Chimie Physique 4. 386—404. 27/10. [10/5.] Stamford Conn. U. S. A. Hochsch.) GROSCHUFF.

Marcel Descudé, *Über die Darstellung des symmetrischen Dichlormethoxyds (Methylenoxydichlorid)*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 953—57. 5/11. — C. 1906. II. 226.)
DÜSTERBEHN.

J. Marcusson, *Zur Theorie der Verseifung*. Nach LEWKOWITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 89; C. 1900. I. 402) soll die *Verseifung der Fette* „stufenweise“ verlaufen, indem sich Di- und Monoglyceride als Zwischenprodd. bilden, die durch hohe Acetylzahlen (vgl. dagegen BALBIANO, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1571; C. 1903. II. 225) in dem unvollkommen verseiften Fett nachweisbar wären. Vf. nahm LEWKOWITSCHS Verss. in abgeänderter Weise wieder auf, indem er Oliven- und Cottonöl (50 bez. 100 g) mit überschüssigen, sowie mit unzureichenden Mengen siedender wss. 5—12%ig. Natronlauge 3—20 Stunden partiell verseift, die M. mit HCl ansäuerte und sowohl das Gemisch von noch unverseiftem Neutralfett + freien Fettsäuren, als auch das Neutralfett und die freien Fettsäuren je für sich abschied, acetylierte und von ihnen die Acetylzahl und die Acetylverseifungszahl bestimmte. Doch konnte in keinem Falle ein Anwachsen der Acetylzahl beim Neutralfett, worin sich die Mono- und Diglyceride mit hätten befinden müssen, beobachtet werden, während das Gemisch von Fett und SS. meistens noch höhere Acetylzahlen als das Neutralfett allein, die freien SS. für sich teils gleich hohe, teils höhere Acetylzahlen aufwiesen. Dieses Ansteigen beruht demnach nicht auf der Ggw. von Di- und Monoglyceriden, sondern auf gewissen Veränderungen der Fettsäuren, da die Acetylzahl eines an der Luft stehenden Gemisches von Neutralfett + Fettsäuren in drei Wochen von 22,3 auf 38,3 stieg, während die des Neutralfettes und die der SS. allein je nur um einige Einheiten niedriger war. — Die 6-stündige Verseifung

von 50 g Olivenöl in der Kälte mit konz. wss. NaOH (D. 1,32) in verschlossener Flasche auf der Schüttelmaschine zeigte ebenfalls keinerlei Hindeutung auf die B. von Di- oder Monoglyceriden.

Auch das viel milder wirkende enzymatische Fettspaltungsverf. wurde herangezogen, indem entschälter, gemahlener, völlig ölfreier und daher wohl viel langsamer wirkender Ricinussamen mit Olivenöl und mit Essigsäure eben angesäuertem W. bei 25° unter öfterem Umschütteln 2—4 Tage stehen gelassen wurde. In dem mit sehr verd. H_2SO_4 freigemachten und isolierten Gemisch von noch unverseiftem Neutralfett + freien Fettsäuren sowie in dem Neutralfett und in den SS. allein wurde die Acetylzahl und die Acetylverseifungszahl bestimmt. Die Acetylzahl wurde nicht sehr hoch gefunden (im Maximum zu 28,6). Zwar war sie beim Neutralfett höher als beim Gemisch von Neutralfett + Fettsäuren sowie bei den SS. allein. Da aber die Differenz nur wenige Einheiten betrug, scheinen keine Di- und Monoglyceride vorzuliegen, sondern die höheren Zahlen durch Anreicherung oxysäurehaltiger Fettbestandteile oder durch Eiweißzersetzungsprodd. (aus dem Ricinussamen) bedingt zu sein. Da Diolein die Acetylzahl 84,7, Monoolein die Acetylzahl 255 hat, so können auch im günstigsten Falle nur außerordentlich geringe Mengen von Di- oder Monoglyceriden gebildet sein.

Da die Hydrolyse beim Ranzigwerden der Fette am langsamsten verläuft, so wurden auch ranzige Fette auf die Ggw. von Di- und Monoglyceriden hin untersucht. Das bisher als einziges Diglycerid in altem Rüböl aufgefundene Dierucin (REIMER und WILL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 3320), kommt nur in den mittels H_2SO_4 raffinierten Ölen (vgl. MUSPRATT 1891. [3] 650), nicht aber im Rohöl vor und kann aus verschiedenen Gründen nicht als Beweis für die stufenweise Hydrolyse gelten. Vf. untersucht, wie oben angegeben, einen mehrere Jahre alten Hammeltalg, der merkbliche Mengen in PAe. unl. Oxyssäuren enthielt (Säurezahl 55,8, Acetylzahl 94,2). Da die Summe aus der Acetylzahl der unl. Fettsäuren (26,8) und der analog bestimmten Sättigungszahl der lösl. Fettsäuren (16,2) beinahe die Acetylzahl des Neutralfettes (51,1) erreichte, so konnten auch hier kaum Di- oder Monoglyceride vorgelegen haben. Ganz ähnliche Verhältnisse zeigte ein stark ranziges Olivenöl.

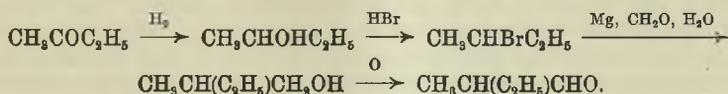
Da nun aber nach KREMANN (vgl. S. 1391) die Hydrolyse der Fette tatsächlich stufenweise verläuft, so scheint der Prozess so schnell vor sich zu gehen, daß es fast unmöglich ist, die Zwischenprodukte zu fassen. Jedenfalls ist durch LEWKOWITSCHS Verss. das V. von Di- und Monoglyceriden in partiell verseiften Fetten nicht erwiesen. Vielmehr dürften die von ihm erhaltenen hohen Acetylzahlen wie oben auf Veränderungen der Fettsäuren (Aufnahme von O, Anhydridbildung etc.) beruhen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3466—74. 20/10. [8/10.] Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West).
HAHN.

Marcel Descudé, *Über die Reihenfolge der Wasserstoffsubstitution durch das Chlor im Methylal.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 957—62. 5/11. — C. 1906. II. 226.)
DÜSTERBEHN.

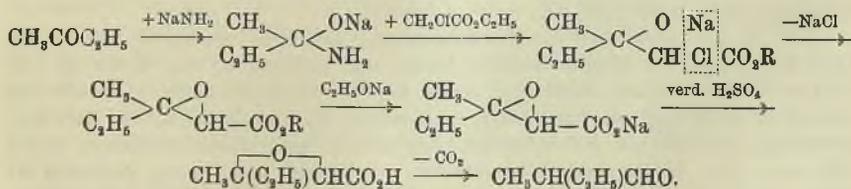
J. E. Enklaar, *Neue Untersuchungen über die Wirkung von Basen auf das Chloralhydrat.* Wie Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 419; C. 1905. II. 1168 $Ca(OH)_2$, so hat Vf. jetzt $Ba(OH)_2$ auf Chloralhydrat wirken lassen und faßt die Ergebnisse der vorliegenden und früheren Unters. dahin zusammen: 1. Die Rk. von Chloralhydrat mit den Basen ist monomolekular. 2. Es bildet sich ein Salz zwischen dem Chloralhydrat und den Basen. 3. Die Umwandlung dieses Salzes in Formiat unter B. von $CHCl_3$ ist die Rk., deren Geschwindigkeit man mißt. 4. Diese Umwandlung vollzieht sich in verd. Lsgg. langsam, vielleicht nur unter dem Einfluß der

freien Base, die hinzugefügt ist oder sich durch hydrolytische Dissociation bildet. Die Geschwindigkeit der Rk. hängt von dem Überschuss der freien Base ab. 5. Neutrale Salze wie das Nitrat, Chlorid, Acetat, Propionat, Valerianat des Ba beschleunigen die Rk. Die Beschleunigung durch die verschiedenen Salze in äquivalenten Mengen ist von derselben Größenordnung. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 297—310. Oktober. [Juni.] Utrecht) LEIMBACH.

Viktor Neustädter, *Über Methyläthylacetaldehyd und einige Kondensationsprodukte desselben.* LIEBEN (Monatshefte f. Chemie 22. 299; C. 1901. I. 1266) hat die Aldehyde ihrer Kondensierbarkeit nach in drei Gruppen geteilt, welche durch die Zahl der H, die mit dem der Aldehydgruppe benachbarten C verbunden sind, gekennzeichnet sind. Aus der zweiten Gruppe (—CH—CHO) ist bisher nur der Isobutyraldehyd (cf. BRAUCHBAR, KOHN, Monatshefte f. Chemie 19. 16; C. 98. II. 416) studiert worden; die vorliegenden Unterss. zeigen, daß sich das nächst höhere Homologe analog verhält u. nur schwerer kondensierbar ist. Diese Kondensationen sind nun als Nebenrkk. bei den Verss. mit Valeral (cf. MORGENSTERN, Monatshefte f. Chemie 24. 579; C. 1903. II. 870), das durch Oxydation des käuflichen Amylalkohols erhalten wurde, bereits beobachtet worden; sie werden durch das Verhalten des einheitlichen Ausgangsmaterials bestätigt. — *Darstellung des Methyläthylacetaldehyds.* I. *Oxydation des Methyläthylcarbinols.* Ausgehend vom Methyläthylketon wird folgender Weg gewählt:



Die Reduktion wird nach NORRIS u. GREEN (Amer. Chem. J. 26. 293; C. 1901. II. 1113) in Ä., der mit W. unterschichtet ist, u. Na ausgeführt. Der Butylalkohol (Kp. 98—99°) wird dann durch Erhitzen unter Druck auf 105—110° mit dem fünf-fachen Überschuss bei 0° gesättigter HBr-Lsg. in das Bromid (Kp. 89°) umgewandelt, das nach entsprechenden Angaben von RAINER (Monatshefte f. Chemie 25. 1037; C. 1904. II. 1599) in das sekundäre Butylcarbinol übergeführt wird. Die Oxydation desselben zum Aldehyd erfolgt nach LIEBEN, ZEISEL (Monatshefte f. Chemie 4. 14). Diese Methode und ebenso II. nach BODROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 700; C. 1904. II. 21) geben keine guten Resultate, so daß III. die inzwischen von CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 707; C. 1905. I. 801) beschriebene Methode angewendet wird. Der Arbeitsgang wird in folgendem Schema wiedergegeben:

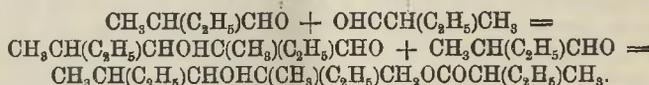


Aus Methyläthylketon (2 Mol.), Chloressigester (etwas weniger als 2 Mol.) und Natriumamid (etwas mehr als 2 Mol.) wird der β -Methyläthylglycidsäureester mit 40% Ausbeute als farbloses Öl vom Kp_{11} . 83—84° dargestellt. Die berechnete Menge Na (1 Atom) wird in A. gelöst und der Ester hinzugefügt; hierzu gibt man tropfenweise die berechnete Menge H_2O , wobei sich das Na-Salz als kristallinischer Nd. abscheidet. Durch Umkristallisieren aus 90%igem A. wird es rein erhalten.

Mit der berechneten Menge 10%ig. H_2SO_4 wird die S. aus dem Salz frei gemacht und durch Kochen mit der Mutterlauge unter CO_2 -Abspaltung in den Aldehyd übergeführt. Da die Ausbeute dieser Umwandlung nur gering war, wurde die wss. Lsg. genauer untersucht u. hierbei festgestellt, daß sehr wahrscheinlich ein großer Teil der Glycidsäure durch H_2O -Aufnahme in die entsprechende *Dioxyssäure*, $CH_3COH(C_2H_5)CHOHCO_2H$, übergeht, welche durch Ä. im Schacherlapp. extrahiert werden kann und eine dickflüssige, grünlichgelbe M. bildet. Bei der Dest. zerfällt sie in Aldehyd, H_2O u. CO_2 . So können zusammen ca. 85% Ausbeute an Methyläthylacetaldehyd aus dem Na-Salz gewonnen werden.

Zur Reinigung wurde der durch Wasserdampfdest., Trocknen mit Natriumsulfat und Dest. isolierte Aldehyd mit Hilfe einiger Blasen trockenen HCl polymerisiert. Nach 12-stünd. Stehen wird mit verd. Na_2CO_3 sorgfältig neutralisiert, mit W. gewaschen und getrocknet. Der *polymere* Körper ist eine leicht bewegliche Fl., Kp_{23} , 133°, welche langsam kristallisiert (F. 20°). Eine Mol.-Gew.-Best. nach BLEIER und KOHN ergibt 255,6, ber. für $(C_6H_{10}O)_3$ 258. Nach Erwärmen mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 erhält man die einfache Verb. als farblose, charakteristisch riechende Fl. vom Kp. 91°. Der Konstitutionsbeweis wurde durch Oxydation zu Methyläthyl-essigsäure, welche durch die Löslichkeit ihres Ag-Salzes (SEDLITZKY, Monatshefte f. Chemie 8. 572; C. 87. 1343) nach CONRAD u. BISCHOFF (LIEBIGS Ann. 204. 156) identifiziert wurde, geführt.

Glykolkondensation. Die Kondensation mit alkoh. KOH führt, wenn auch unvollständig, zum *Glykol*, $C_{10}H_{22}O_2$, und zu Methyläthyl-essigsäure. Der Verlauf der Rk. (cf. BRAUCHBAR und KOHN) kann so gedeutet werden, daß zunächst 2 Mol. Methyläthylacetaldehyd das Aldol bilden, das mit einem 3. Mol. des Aldehyds den Methyläthyl-essigsäureester des Glykols erzeugt, der nun durch KOH verseift wird:



Zur Isolierung des Glykols wird das Gemisch von 7 g Methyläthylacetaldehyd und 50 ccm einer annähernd n. alkoh. KOH (unter Eiskühlung zusammengegeben) nach 15-stünd. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade und Abdestillieren des A. mit A. extrahiert, wobei das K-Salz der Methyläthyl-essigsäure zurückbleibt. Die S. wurde wie oben identifiziert. Das Glykol wird nach dem Abdunsten des Ä. im Vakuum destilliert. Es ist eine farblose, dicke Fl., Kp_{10} , 133°, leichter als W., swl. in W., wl. in wss. A., ll. in A., Ä., Lg. u. Bzl., welche nicht kristallisiert. Analyse u. Mol.-Gew.-Best. (BLEIER, KOHN) bestätigen die Formel $C_{10}H_{22}O_2$.

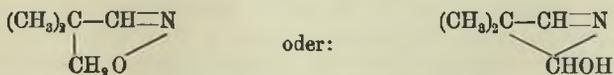
Die B. des dreifachen Kondensationsprod., des oben erwähnten Esters des Glykols $C_{15}H_{30}O_3$ (cf. MORGENSTERN), konnte bei Verwendung von K_2CO_3 (in gesättigter Lsg. oder fest), KOH oder alkoh. KOH als Kondensationsmittel nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Dagegen bewirken Na und $NaOC_2H_5$ die *Esterkondensation*. Metallisches Na verändert den reinen Methyläthylacetaldehyd nicht, läßt man aber die Zimmerluft hinzutreten, so beginnt nach kurzer Zeit eine H-Entw., die Temperatur steigt langsam, bis plötzlich unter Aufwallen die Rk. eintritt. Nach längerem Stehen wird das überschüssige Na entfernt, W. und Ä. hinzugefügt und CO_2 eingeleitet. Der Ä. wird abgehoben, getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert, wobei drei Fraktionen erhalten werden: Kp_{11} , 70—72° (Methyläthyl-essigsäureamylester $C_{10}H_{20}O_2$), 132—136° (Glykol $C_{10}H_{22}O_2$), 162—165° (*Ester* $C_{15}H_{30}O_3$). Letzterer sd. auch bei gewöhnlichem Druck unzers.: Kp_{741} , 272—274°. Analyse u. D.D. ergeben $C_{15}H_{30}O_3$. Die Esternatur wurde durch

eine quantitative Verseifung festgestellt, als Prodd. der Hydrolyse wurde das Glykol, $C_{10}H_{22}O_2$, u. Methyläthyllessigsäure wie oben nachgewiesen. In gleicher Weise wird das Glykol als Körper der zweiten Fraktion erkannt. Der am niedrigsten sd. Körper kann auch bei gewöhnlichem Druck destilliert werden: Kp_{741} . 183—184°. Die quantitative Verseifung und Mol.-Gew.-Best. lassen ihn als Amylester der Methyläthyllessigsäure erscheinen. Eine mögliche Erklärung seiner B. wird nach einer Mitteilung SCHEUBLES gegeben. Danach wirkt H bei der Rk. reduzierend auf den Aldehyd unter B. des Alkohols, welcher nun Amylat unter weiterer H-Entw. bildet, das nun kondensierend wirkt. So entsteht der Ester $C_{10}H_{20}OH \cdot O \cdot COC_4H_9$, welcher ebenfalls von Na angegriffen wird. Die entstehende Na-Verb. $C_{10}H_{20}ONa \cdot O \cdot COC_4H_9$ setzt sich mit dem Amylat um zu: $C_{10}H_{20}(ONa)_2$ und $C_6H_{11}OCOC_4H_9$, d. h. man erhält nach Zusatz von W. das Glykol $C_{10}H_{22}O_2$ und den Methyläthyllessigsäureester des Sekundärbutylcarbinols. Durch eine Reihe von Verss. wird diese Auffassung, welche die B. des Amylates als Bedingung der Kondensation ansieht, gestützt. So kann mit $NaOC_2H_5$ die Kondensation ausgeführt werden, nicht aber mit Na oder NaOH. Ob alkoh. KOH Ester bildet, ist, wie oben gesagt, nicht sicher.

Einige Derivate des Methyläthylacetaldehyds. Aldehyd, in wss. A. gelöst, gibt mit der ber. Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Sodalsg. nach 12-stünd. Stehen und 2-stünd. Kochen auf dem Wasserbade unter Rückfluss das Oxim, das mit Ä. extrahiert wird. Es ist eine leicht bewegliche Fl., Kp_{749} . 149—151°. Bei 3-stünd. Erhitzen im Rohr auf 140° mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid entsteht das Nitril der Methyläthyllessigsäure als farblose Fl. vom Kp . 125°. 2 Mol. des Aldehyds und 1 Molekül Hydrazinhydrat reagieren unter Bildung des Aldazins $CH_3CH(C_2H_5)CH=N \cdot N=CH \cdot CH(C_2H_5)CH_3$. Die beiden Körper werden in Ggw. von Na_2CO_3 etwa 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das Aldazin als Öl abscheidet, das mit Ä. abgehoben wird. Das Aldazin $C_{10}H_{20}N_2$ ist eine leicht bewegliche, äth. riechende Fl. vom Kp . 200—202°. Durch konz. HCl wird das Aldazin in seine Bestandteile zerlegt, die B. eines Pyrazolinderivates war nicht zu beobachten. (Monatshefte f. Chemie 27. 879—934. 31/10. [5/7.*] Wien. K. K. Univ.-Lab. von A. LIEBEN.)

FRANZ.

Rudolf Böhm, *Über die Reduktion des Formisobutyraldols und sein Oxim.* Das von WESSELY (Monatshefte f. Chemie 21. 216; C. 1900. I. 1202) beschriebene Oxim des Formisobutyraldols wird der Dest. unterworfen, wobei ein farbloses Destillat erhalten wird, das sich in zwei Schichten trennt, von denen die schwerere W. ist. Die ölige Schicht wird nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 im Vakuum fraktioniert u. hierbei in 2 Teile zerlegt. Die bei Kp_{24} . 120° sd. Fraktion ist ein farbloses, lauchartig riechendes, nicht erstarrendes Öl von der Zus. C_6H_9NO . Die Verb. ist unter H_2O -Abspaltung aus dem Oxim entstanden und ist das Nitril der α -Dimethylhydrakrylsäure (Oxypivalinsäure) (F. 125°), in welche sie durch Erwärmen mit 15% ig. HCl übergeführt werden kann. Von der S. wurde das Ca-Salz, $Ca(C_5H_7O_2)_2$, dargestellt. Die leichter flüchtige Fraktion ist ein farbloses Öl vom Kp_0 . 57° u. Kp . 137° und dem Nitril isomer. Da die Verb. unter H_2O -Aufnahme in Hydroxylamin und Formisobutyraldol übergeht, kann sie nur eine der beiden Konstitutionen besitzen:



Es wird die zweite ausgewählt, da der Körper mit Na unter H-Entw. und mit Essigsäureanhydrid reagiert. Verss., das Nitril aus dem Oxim durch Einw. von Essigsäureanhydrid zu gewinnen, führten zur Isolierung des Essigsäureesters des Nitrils der α -Dimethylhydrakrylsäure. Beim Zusammengeben der Stoffe in Ggw. von

Natriumacetat tritt Erwärmung ein. Man erhitzt noch 5 Min. unter Rückfluss und gießt das Rk.-Prod. in W. Bei dem Ausäthern erhält man ein farbloses, esterartig riechendes Öl vom Kp_{11} , 91,5°, welches die Formel $C_7H_{11}O_2N$ hat. Durch Verseifung desselben wird immer Oxypropionsäure erhalten. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu einem mit Ä. auszuziehenden, kristallisierenden Körper, F. 56 bis 57°, ll. in W., welcher der Analyse nach die Formel $C_5H_7O_2N$ besitzt, also das Halbnitril der Dimethylmalonsäure sein kann. Derselbe Körper wird auch durch Oxydation des Nitrils durch $KMnO_4$ gewonnen. Spätere Unterss. sollen feststellen, ob tatsächlich Cyanisobuttersäure vorliegt.

Reduktion des Formisobutyraldols. Das Aldol wurde bereits von WESSELY zu Pentaglykol, $C_5H_{12}O_2$, reduziert. Dieses Glykol entsteht auch durch Einw. von Natriumamalgam auf das in W. gel. Aldol. Es bildet seidenglänzende Nadeln, F. 127°, Kp_{740} , 205°. Die Reduktion mit Zink und HCl verläuft anders und hängt in ihren Resultaten von der Form des HCl-Zusatzes und der Temperatur ab. Wird zur wss. Lsg. des Aldols, in der sich die berechnete Menge Zn befindet, sofort die ganze Menge HCl gegeben, so erhält man ein kristallisierendes und ein nur schwer erstarrendes Prod. Nach Maßgabe des verbrauchten Zn tropfenweise erfolgreicher Zusatz der HCl bewirkt nur die B. des zweiten Körpers, der noch nicht näher untersucht werden konnte. Das kristallisierende Prod., durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, besteht aus zwei Substanzen, die durch Auskochen mit W. oder durch fraktionierte Kristallisation aus A. isoliert werden können. Der in W. unl. Körper kristallisiert aus verd. A. in rhombischen (HIMMELBAUER) Nadeln vom F. 137,5° und ist wl. in A., ll. in Bzl., PAe. u. Aceton. Der andere bildet große, tetragonale, spiefsige Prismen vom F. 63,5° u. ist wl. in W. u. ll. in allen anderen Lösungsmitteln. Je höher die Temperatur bei der Reduktion, desto mehr entsteht von dem höher schmelzenden Körper. Bei erhöhter Temperatur konnte noch ein vierter, in Tafeln kristallisierender Körper vom F. 184° in sehr geringer Menge gewonnen werden; er ist noch schwerer in A. l. als der bei 137° schmelzende. Die beiden näher untersuchten Verb. (F. 137,5 u. 63,5°) haben die Zus. $C_{10}H_{20}O_3$ und können vielleicht als H_2O -Abspaltungsprodd. eines hydrobenzoinartigen Derivates des Aldols aufgefasst werden. Die Verss. zur Konstitutionsbest. sind noch nicht beendet. Der bei 137,5° schmelzende Körper bildet mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Natriumacetat ein Diacetylderivat, lange Nadeln aus verd. A., F. 87°. Mol.-Gew.-Best. des Körpers vom F. 137,5° ergab in Ä. (Kp.) einfache Mol., Bzl. (Gefrierpunkt) doppelte Mol., der Körper vom F. 63,5° ist in Bzl. (Gefrierpunkt) monomolekular. Die elektrolytische Reduktion in 30% ig. H_2SO_4 mit Blei als Kathode und Kohle als Anode bei einer Stromstärke von 2 Amp. per qdm Elektrodenoberfläche ergab nur das ölige Prod. Neben diesem wurden auch die beiden kristallisierenden Körper bei 5 Amp. Stromstärke erhalten. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Monatshfte f. Chemie 27. 947—62. 31/10. [12/7.*] Wien. K. K. Univ.-Lab. von A. LIEBEN.)

FRANZ.

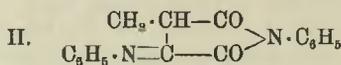
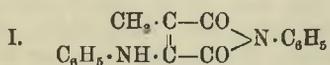
Louis Kahlenberg u. Roland B. Anthony, *Über das spezifische Induktionsvermögen von Lösungen verschiedener Schwermetalloleate.* In einer früheren Arbeit (Trans. Amer. electrochem. Soc. 7. 167) hat Vf. seine Unterss. über das spezifische Induktionsvermögen (bezw. die DE.) der Ölsäure u. ihrer Salze mitgeteilt. In der vorliegenden Arbeit berichtet er über die analogen Unterss., welche sich auf Lsgg. von Schwermetalloleaten in verschiedenen Lösungsmittel beziehen. Die DE. (oder das spez. Induktionsvermögen) von Benzol, 2,26 (bei 19°), Tetrachlorkohlenstoff, 2,18 (20°), Chloroform, 4,78 (19°), Pyridin, 12,00 (24°), Schwefelkohlenstoff, 2,65 (23,5°), Nitrobenzol, 34,00 (22°), Capronitril, 15,50 (18°), Baumwollsamönl, 2,75 (20°), Kerosin, 1,72 (19,5°), wird durch Zusatz von Schwermetalloleaten, wie Magnesium-, Zink-

Aluminium-, Nickel-, Kobalt-, Eisen-, Kadmiumoleat (alle in den erwähnten Lösungsmitteln meist ll., nur das letzte Salz meist wl.) im allgemeinen vermindert u. nur in einigen Fällen vermehrt. Abgesehen von konz. Lsgg. sind diese Änderungen im allgemeinen klein. Sie zeigen weder einen additiven, noch einen von den Metallen herrührenden speziellen Charakter. Die besonderen elektrischen Eigenschaften der verschiedenen Metalle scheinen praktisch maskiert zu werden.

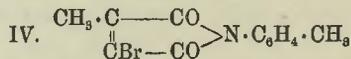
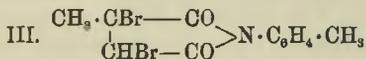
Außerdem wurde die DE. für Mischungen von *Äther* (4,22 bei 23°), bezw. Nitrobenzol mit 10%ig. Lsgg. (13,3 bei 18°) von *Kupferoleat* in Capronsäurenitril und von Nitrobenzol mit Capronitril bestimmt. (Journal de Chimie Physique 4. 358—64. 27/10. [März.] Wisconsin. Madison. Phys.-chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

Fr. Fichter, *Studium an ungesättigten Säuren* (vgl. S. 20 u. 761). Vf untersucht mit seinen Schülern die Wechselwirkung der aus den ungesättigten SS. durch Addition erhaltlichen halogenierten Säuren mit Anilin und Phenylhydrazin, sowie die Einw. von Phenylhydrazin auf *Citrakonsäure*, insbesondere zum Zweck des Studiums der anziehenden Wrkg. von Phenylgruppen und Carboxylgruppen auf die doppelte Bindung.

1. Citradibrombrenzweinsäure und aromatische Amine (von **Ernst Tschudin**). (Vgl. PREISWERK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1626; C. 1902. I. 1273.) Die erhaltenen *Anilidocitrakonane* entsprechen der Formel I, nicht der tautomeren Formel II. — *Citradibrombrenzweinsäure-p-tolil*, $C_{12}H_{11}O_2NBr_2$ (III). Aus Citrakon-



säure-p-tolil durch Addition von Brom in Eg. Kristalle aus Eg. oder A. F. 149°. — *Bromcitrakonsäure-p-tolil*, $C_{12}H_{10}O_2NBr$ (IV). Beim Erwärmen von Mesadibrom-

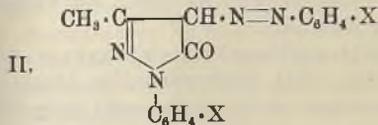
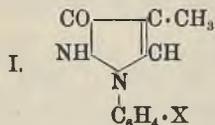


brenzweinsäure in W. mit p-Toluidin. Gelbe Nadelchen aus Alkohol. F. 140°. — *p-Toluidocitrakonsäure-p-tolil*, $C_{19}H_{18}O_2N_2$ (Konstitution analog I.). Aus Citradibrombrenzweinsäure-p-tolil mit geschmolzenem p-Toluidin bei 200°. Gelbe Nadelchen, F. 177°. — *Methyloxalessigsäure-p-tolil*, $C_{13}H_{11}O_3N$. Aus vorstehender Verb. beim Erwärmen mit 60%iger H_2SO_4 . Fast farblose Nadelchen mit CCl_4 , F. 198—200°. — $C_{13}H_{10}O_3NAg$. Gelbe Nadeln. — *p-Toluidobrenzweinsäure-p-tolil*, $C_{19}H_{20}O_2N_2$. Aus p-Toluidocitrakonsäure-p-tolil durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in Ä. Farblose Nadelchen aus A., F. 200°. Die Isolierung des niedriger schmelzenden Isomeren gelang nicht. — *Citrakonsäure-o-tolil*, $C_{12}H_{11}O_2N$. Farblose Tafeln aus Methylalkohol, F. 64°. Mit Wasserdampf flüchtig. — *Citradibrombrenzweinsäure-o-tolil*, $C_{12}H_{11}O_2NBr_2$. Farblose Tafeln aus Eg., F. 84°. — *Bromcitrakonsäure o-tolil*, $C_{12}H_{10}O_2NBr$. Aus vorstehender Verb. mit Toluidin in Ä. beim Stehen. Hellgelbliche Nadeln aus A., F. 119°. — *o-Toluidocitrakonsäure-o-tolil*, $C_{19}H_{18}O_2N_2$. Aus Citradibrombrenzweinsäure-o-tolil mit o-Toluidin bei 200°. Gelbe, körnige Kristalle aus A., F. 138°. — *o-Toluidobrenzweinsäure-o-tolil*, $C_{19}H_{20}O_2N_2$. Farblose, mkr. Nadeln aus verd. Eg., F. 144°.

Citrakonsäure-p-dimethylaminoanil, $C_{13}H_{14}O_2N_2$. Aus den Komponenten beim Kochen in wss. Lsg. Rotgelbe Nadeln aus A., F. 161,5°. — *Bromcitrakonsäure-p-dimethylaminoanil*, $C_{13}H_{13}O_2N_2Br$. Aus Citrakonsäure-p-dimethylaminoanil. Gelbrote Nadelchen aus A., F. 125°. — *p-Dimethylaminoanilidocitrakonsäure-p-dimethylaminoanil*, $C_{21}H_{24}O_2N_4$. Aus Bromcitrakonsäure beim Kochen mit Aminodimethylanilin in wss. Lsg. Braunrote Prismen aus Bzl., F. 263—264°; ll. in SS. ohne Farben-

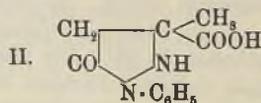
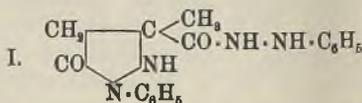
umschlag. — *p*-Dimethylaminoanilidocitrakonsäureanil, $C_{15}H_{16}O_2N_3$. Aus Bromcitrakonsäureanil mit Aminodimethylanilin. Rote Nadeln aus A., F. 163°. — Citradibrombrenzweinsäure- α -naphthil, $C_{15}H_{11}O_3NBr_2$. Farblose, kristallinische M. aus Eg. F. 161,5 bis 162°. — Bromcitrakonsäure- α -naphthil, $C_{15}H_{10}O_2NBr$. Aus Citradibrombrenzweinsäure- α -naphthil mit α -Naphthylamin in Ä. beim Kochen. Goldgelbe Flitter aus A., F. 169°. — Citradibrombrenzweinsäure- β -naphthil, $C_{18}H_{11}O_2NBr_2$. Farblose Kristalle aus Essigester, F. 169,5—170°. — Bromcitrakonsäure- β -naphthil, $C_{18}H_{10}O_2NBr$. Hellgelbe Flitter aus A., F. 185°. — β -Naphthylaminocitrakonsäure- β -naphthil, $C_{26}H_{18}O_2N_2$. Gelbe Nadelchen aus CS₂. F. 203°.

2. Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure und aromatische Hydrazine. (von Reinhard Vortisch). (Vgl. UELLENBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 494; C. 1900. I. 670, u. STOLZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3273; C. 1905. II. 1494.) Bei der Rk. zwischen den genannten Körpern entstehen die entsprechenden 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolone (I.) und die Azoderivate der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolone (II.). — 1-*p*-Tolyl-4-methyl-3-pyrazolon, $C_{11}H_{12}ON_2$. Aus Mesadibrombrenzweinsäure



mit 3 Mol. *p*-Tolylhydrazin beim Erhitzen in wss. Lsg. Derbe Nadeln aus A., F. 217°; l. in NaOH. — 1-*p*-Bromphenyl-4-methyl-3-pyrazolon, $C_{10}H_9ON_2Br$. Aus Citradibrombrenzweinsäure u. *p*-Bromphenylhydrazin. Weiße Nadelchen aus Bzl., F. 245—246°; l. in NaOH. — 1-*p*-Bromphenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-azo-*p*-brombenzol, $C_{18}H_{12}ON_4Br_2$. Rote Nadelchen aus A., F. 229—230°; unl. in NaOH. — 1-*p*-Nitrophenyl-4-methyl-3-pyrazolon, $C_{10}H_9O_3N_3$. Aus Mesadibrombrenzweinsäure u. *p*-Nitrophenylhydrazin. Bräunliche Blättchen aus Eg.; l. in NaOH, F. 266°.

3. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Citrakonsäure (von Gustav Füeg). Äquimolekulare Mengen von Citrakonsäure und Phenylhydrazin liefern Citrakonsäurephenylhydrazid. Erhitzt man aber Citrakonsäure mit 2 Mol. Phenylhydrazin in wss. Lsg., so tritt zunächst Addition von Phenylhydrazin an die doppelte Bindung ein, und unter Beteiligung der einen Carboxylgruppe findet dann Ringschluss statt. Die andere Carboxylgruppe bildet ein Hydrazid. Der entstandene Körper muß also das Phenylhydrazid der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure (I.) aufgefaßt werden. Bei der Verseifung liefert es 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure (II.), die nicht ohne weiteres zum Pyrazolonderivat oxydiert



werden kann, aber mit HNO₃ 4-Isonitroso-1-phenyl-3-methylpyrazolon liefert. In derselben Weise reagiert auch Diazobenzol. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß das Phenylhydrazinbernsteinsäurediphenylhydrazid von DUDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 121) das Phenylhydrazid der 1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure ist.

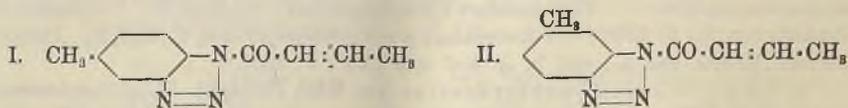
Citradibrombrenzweinsäurephenylhydrazid, $C_{11}H_{10}O_2N_2Br_2$. Gelbliche Nadelchen aus CCl₄, F. 144°. — Bromcitrakonsäurephenylhydrazid, $C_{11}H_9O_2N_2Br$. Aus Citrakonsäurephenylhydrazid u. Brom. Gelbe Kristalle aus CCl₄, F. 136°. — 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäurephenylhydrazid, $C_{17}H_{18}O_2N_4$ (I.). Durch dreistündiges Kochen von 13 g Citrakonsäureanhydrid mit 25 g Phenylhydrazin in 1½ l W. Weiße Blättchen aus A., F. 144°; unl. in W. — 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon-

3-carbonsäure, $C_{11}H_{14}O_5N_2$ (II). Aus voriger Verb. beim Kochen mit Salzsäure. Farblose Nadelchen aus Bzl., F. 139°; ll. in W. und den meisten organ. Lösungsmitteln. Liefert mit $FeCl_3$ Pyrazolblau. — $C_{11}H_{11}O_3N_3$ Ag. Kristallinisch. Scheidet beim Erwärmen einen Silberspiegel ab. — 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon (KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2041). Aus voriger Verb. mit HNO_2 . — Citrakonsäure-p-tolylhydrazid, $C_{13}H_{19}O_3N_2$. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Citrakonsäure und p-Tolylhydrazin in wss. Lsg. Gelbe Kristalle aus A., F. 169°. — 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure-p-tolylhydrazid, $C_{19}H_{22}O_5N_4$. Aus Citrakonsäure und 2 Mol. p-Tolylhydrazin beim Erhitzen in wss. Lsg. Weisse Blättchen aus A., F. 204—206° unter geringer Zers.; ll. in Ä., Bzl. und Chlf. — 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure, $C_{12}H_{14}O_5N_2$. Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Salzsäure. Farblose Nadelchen aus Toluol, F. 148°; wl. in k. W. und Ä.; ll. in h. W., Bzl. und A. Liefert mit HNO_2 1-p-Tolyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon. — Citrakonsäure-2,4-xylylhydrazid, $C_{19}H_{14}O_5N_2$. Orangerote Kristalle aus A., F. 129°. — Citrakonsäure-p-nitrophenylhydrazid, $C_{11}H_9O_4N_3$. Bräunlichrote Nadeln aus A.; unl. in Ä. Bzl. und Chlf.; F. 205°.

4. Überjodierte Phenylhydrazine (von Karl Philipp). 5-Jod-2-acetaminotoluol, $C_9H_{10}ONJ$. Aus Acettoluid mit Chlorjod. Nadeln aus Toluol, F. 168°. Liefert bei der Verseifung 5-Jod-2-aminotoluol, C_7H_8NJ . Farblose Kristalle aus PAe., F. 88°. — 5-Jod-o-tolylhydrazin ($CH_3 : N_2H_5 : J = 1 : 2 : 5$), $C_7H_9N_2J$. Aus diazotiertem 5-Jod-2-aminotoluol mit Kaliumsulfit und Zinnchlorür in Salzsäure. Farblose Tafeln aus PAe., F. 98°. — Benzyliden-4-jodphenylhydrazon, $C_{13}H_{11}N_2J$. Aus Benzaldehyd u. 4-Jodphenylhydrazin. Fast farblose Blättchen aus A., F. 121°. — 4-Jodbenzylidenphenylhydrazon, $C_{13}H_{11}N_2J$. Aus p-Jodbenzaldehyd und Phenylhydrazin. Silberglänzende Blättchen aus A., F. 90°. — Benzyliden-2,4-dijodphenylhydrazon, $C_{13}H_{10}N_2J_2$. Aus 2,4-Dijodphenylhydrazin. Farblose Täfelchen aus A., F. 104°. — Benzyliden-5-jod-o-tolylhydrazon, $C_{14}H_{13}N_2J$. Aus 5-Jod-o-tolylhydrazin. Silberglänzende Täfelchen aus A., F. 102—103°. — II-p-Jodformazylylbenzol, $C_{19}H_{15}N_4J$. Aus Benzyliden-4-jodphenylhydrazon und Diazobenzol. Dunkelrote, grünlich schillernde Nadeln aus A. oder PAe. F. 185—186°. — II-p-Jodformazylylbenzol-I-m-sulfosaures Natrium, $C_{19}H_{14}N_4JSO_3Na$. Aus Diazobenzol u. dem 4-Jodphenylhydrazon der Benzaldehyd-m-sulfosäure. Rotes Kristallpulver aus W. — II-2,4-Dijodformazylylbenzol, $C_{19}H_{14}N_4J_2$. Dunkelrote Nadeln aus PAe. oder Toluol, F. 186°. — II-5-Jod-o-tolylformazylylbenzol, $C_{20}H_{17}N_4J$. Aus Benzyliden-5-jod-o-tolylhydrazon u. Diazobenzol. Schwarze, glänzende Nadeln aus PAe., F. 167°. — 1-p-Jodphenyl-3-methyl-5-pyrazolon, $C_{10}H_9ON_3J$. Aus 4-Jodphenylhydrazin u. Acetessigester. Farblose Nadeln aus A., F. 196°. — 1-p-Jodphenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon, $C_{10}H_9O_3N_3J$. Gelbe Nadeln aus Eg. oder Toluol, F. 189°. — 1-p-Jodphenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (p-Jodantipyridin), $C_{11}H_{11}ON_3J$. Aus p-Jodphenyl-3-methyl-5-pyrazolon durch Methylierung. Farblose Nadeln aus W., F. 126°. — 1-o,p-Dijod-3-methyl-5-pyrazolon, $C_{10}H_9ON_3J_2$. Gelbliche Kristalle aus Toluol, F. 153°. — 1-Jod-o-tolyl-3-methyl-5-pyrazolon, $C_{11}H_{11}ON_3J$. Kristalle aus 50%igem A., F. 194°. — Isonitrosoderivat, $C_{11}H_{10}O_2N_3J$. Goldgelbe Blätter aus A., F. 181°. — p-Jodphenylmethylpyrazolon, $C_{10}H_9ON_3J$. Aus Mesadibrombrenzweinsäure und 4-Jodphenylhydrazin. Silberglänzende Blättchen aus verd. A., F. 126—127°.

5. Über Crotonyltoluylendiamin (von Ernst Preiswerk). Vf. versuchte ohne Erfolg, von der Crotonsäure zu einem Imidazolring zu gelangen. Bei der Nitrierung und Reduktion des Crotonyl-p-toluids entsteht nur 4-Crotonyltoluyl-3,4-diamin und bei höherer Temperatur daneben 3-Crotonyltoluyl-3,4-diamin. Aus diesen beiden Verbb. entstehen mit HNO_2 Crotonylaziminotoluole (I. und II.). Im Gegensatz zur Crotonsäure gibt Zimtsäure mit Toluyl-3,4-diamin ein Imidazol, das schon auf andere Weise dargestellt ist.

Crotonyl-p-toluid, $C_{11}H_{13}ON$. Durch Erhitzen der Komponenten u. Destillation im Vakuum. Kristalle aus Bzl., F. 132°. — β -*p-Toluidobutyryl-p-toluid*, $C_{18}H_{22}ON_2$. Durch Erhitzen von Crotonsäure mit überschüssigem p-Toluidin. Kristalle aus Bzl.-PAe., F. 101°, Kp. höher als der der vorigen Verb. — *Dibrombutyryl-p-toluid*, $C_{11}H_{13}ONBr_2$. Aus Crotonyl-p-toluid und Brom in Chlf. Weiße Nadelchen aus Bzl. oder Eg., F. 171°. — *3-Nitro-4-crotonyltoluid*, $C_{11}H_{12}O_3N_2$. Durch Eintragen von Crotonyl-p-toluid in k. HNO_3 (D. 1,45). Gelbrote Nadeln aus A., F. 111°. — *4-Crotonyltoluylen-3,4-diamin*, $C_{11}H_{14}ON_2$. Aus dem Nitrotoluid durch Reduktion mit Sn u. HCl. Weiße Nadeln aus Bzl., wl. in Ä., F. 148°. — *3-Crotonyltoluylen-3,4-diamin*, $C_{11}H_{14}ON_2$, entsteht bei energischer Reduktion neben voriger Verb. oder aus dieser beim Kochen mit HCl. Derbe Kristalle aus Bzl., F. 182°. — *4-Crotonylaziminotoluol*, $C_{11}H_{11}ON_3$ (I.). Aus 4-Crotonyltoluylendiamin mit HNO_3 . Weiße Nadelchen aus A., F. 148°. — *3-Crotonylaziminotoluol*, $C_{11}H_{11}ON_3$ (II.). Analog



aus dem 3-Crotonyltoluylendiamin. Flache Nadeln aus verd. A., F. 186°. — *Cinnameryltolimidazol (m-Methyl- α -benzylidenmethylbenzimidazol* von BAMBERGER und BERLE, LIEBIGS Ann. 273. 303). Aus 3,4-Toluylendiamin beim Erhitzen mit Zimtsäure und Destillieren im Vakuum. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2HCl$. Grünlichgelb, kristallinisch. Die Base kristallisiert aus gewöhnlichem Toluol mit $\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser. Undeutliche Kristalle, F. 108—110°. Die bei 130° entwässerte Base kristallisiert aus wasserfreiem Toluol ohne Kristallwasser, F. 164—165°. Mit Brom in Chlf. entsteht ein orangefelbes *Perbromid*, das beim Kochen das Bromhydrat eines *Monobromcinnameryltolimidazols*, $C_{16}H_{13}N_2Br$, HBr, liefert. Farblose Nadeln. Die freie Base bildet farblose Kristalle aus Chlf., F. 195°. Die Stellung des Broms ist unbekannt.

6. Über Tolimidazole aus Fettsäuren (von Georg Rosenberger). Wie in vorstehendem Abschnitt angegebenen ist, gelingt es nicht, von den Crotonyltoluylendiaminen zu einem Imidazolring zu gelangen. Um die Ursache dieses Widerstandes aufzuklären, hat Vf. die Imidazolbildung bei verschiedenen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren untersucht. Da Butyryl- u. Isovaleryltoluylendiamin Imidazole bilden, kann die Länge der Kette nicht der Grund sein. Dagegen liefert auch das Derivat der Dimethakrylsäure, $(CH_3)_2C=CH-COOH$, kein Tolimidazol. Da die Zimtsäure wiederum ein Imidazol liefert, scheinen nur die fetten α, β -ungesättigten SS. sich abnorm zu verhalten.

Butyryl-p-toluid, $C_{11}H_{15}ON$. Weiße Nadeln aus W., F. 73—74°. — *3-Nitro-4-butyryltoluid*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 62°. — *4-Butyryltoluylen-3,4-diamin*, $C_{11}H_{16}ON_2$. Weiße Blättchen, F. 140°. — *4-Butyrylaziminotoluol*, $C_{11}H_{18}ON_3$. Aus 4-Butyryltoluylen-3,4-diamin mit HNO_3 , F. 40°. — μ -*Propyltolimidazol*, $C_{11}H_{14}N_2$. Durch Erhitzen und Destillieren aus 4-Butyryltoluylen-3,4-diamin. Weiße, flache Nadeln aus W., F. 156—157°. — *Isovaleryl-p-toluid*, $C_{13}H_{17}ON$. Weiße, flache Nadeln, F. 110°. Liefert beim Nitrieren das schon bekannte Nitrotoluid (HÜBNER, LIEBIGS Ann. 209. 364). — *4-Isovaleryltoluylen-3,4-diamin*, $C_{12}H_{18}ON_2$. Weiße Blättchen, F. 154°. — *4-Isovalerylaziminotoluol*, $C_{12}H_{18}ON_3$. Aus 4-Isovaleryltoluylen-3,4-diamin mit HNO_3 . Perlmutterglänzende Blättchen aus A., F. 54°. — μ -*Isobutyrtolimidazol*, $C_{12}H_{16}N_2$. Aus 4-Isovaleryltoluylen-3,4-diamin durch Erhitzen und Destillieren. Weiße Nadeln aus W., F. 160°. — *Isoamylessigsäure-p-toluid*, $C_{14}H_{21}ON$. Aus Isoamylessigsäurechlorid und p-Toluidin mit NaOH. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 75°. — *3-Nitro-4-isoamylessigsäuretoluid*, $C_{14}H_{20}O_3N_2$.

Gelbe bis farblose Nadeln aus A., F. 62°. — 4-Isoamylacetyltoyluyen-3,4-diamin, $C_{14}H_{20}ON_2$. Weiße Blättchen aus Ä.-PAe., F. 130°. — 4-Isoamylacetylaziminotoluol, $C_{14}H_{19}ON_3$. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 52°. — μ -Isohexyltolimidazol, $C_{14}H_{20}N_2$. Durch Erhitzen und Destillieren von 4-Isoamylacetyltoyluyen-3,4-diamin. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 119°. — Dimethakrylsäure-p-toluid, $C_{12}H_{15}ON$. Weiße, flache Nadeln, F. 102°. — 3-Nitro-4-dimethakrylsäuretoluid, $C_{12}H_{14}O_3N_2$. Gelbrote Nadeln, F. 131°. — 4-Dimethakryltoluyen-3,4-diamin, $C_{12}H_{16}ON_2$. Weiße Blättchen, F. 133°. — 4-Dimethakrylazimidotoluol, $C_{12}H_{13}ON_3$. Lange Nadeln aus A., F. 129°. — 4-Zimtsäure-3-nitrotoluid, $C_{16}H_{14}O_3N_2$. Gelbe Blättchen aus A., F. 147°. — 4-Cinnamoyltoluyen-3,4-diamin, $C_{16}H_{14}ON_2$. Hellgelbe Nadeln, F. 201°. — 4-Cinnamoylaziminotoluol, $C_{16}H_{13}ON_3$. F. 156°. — α -Methyl- β , γ -pentensäure-p-toluid, $C_{13}H_{17}ON$. Weiße Blättchen, F. 73°. — μ -1-Methyl-2-butenyltolimidazol, $C_{13}H_{16}N_2$. Aus α -Methyl- β , γ -pentensäure durch Erhitzen und Destillieren mit 3,4-Toluylen-diamin. Kristalle aus W., F. 145°.

7. Über Diphenylvinylelessigsäure (von Wilhelm Latzko). Die Phenylvinylelessigsäure (Phenylisocrotonsäure) ist die einzige β , γ -ungesättigte S., die sich mit NaOH nicht in das α , β -ungesättigte Isomere umlagert. Da die Vinylelessigsäure das normale Verhalten zeigt, schreibt man die angeführte Anomalie der Anziehung des Phenols am γ -Kohlenstoff zu. Vf. zeigt, daß in der Tat die β , γ -Diphenylvinylelessigsäure, bei der diese Anziehung durch das zweite Phenyl am β -Kohlenstoff aufgehoben ist, wieder das normale Verhalten zeigt. — β , γ -Diphenylvinylelessigsäure, $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$. 21,8 g bei 120° getrocknetes, sehr fein pulverisiertes phenylbernstensaures Natrium werden mit 10,6 g Benzaldehyd und 10,2 g Essigsäureanhydrid werden 15 Stunden auf 125–130° erhitzt. Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 172–173°, ll. in Ä., Bzl., CS₂, Chlf., wl. in W. u. PAe. — $C_{32}H_{20}O_4Ca + 4H_2O$. Nadeln; ll. in W. — $C_{32}H_{20}O_4Ba + \frac{1}{2}H_2O$. Säulenförmige Stäbchen. — β , γ -Diphenylbrombuttersäure, $C_{16}H_{15}O_2Br$. Beim Stehen der Diphenylvinylelessigsäure mit HBr in Eg. Nadeln aus Ä.-PAe., F. 139°. Liefert beim Kochen mit W. Diphenylvinylelessigsäure u. kleine Mengen eines neutralen Körpers. — β , γ -Diphenylcrotonsäure (β -Benzylzimtsäure), $C_{16}H_{14}O_2$. Beim Kochen der β , γ -Diphenylvinylelessigsäure mit 20%ig. Natronlauge. Blättchen mit 2 Mol. W. aus W. Wasserfreie Nadeln aus Ä.-PAe., F. beider Präparate 130–131°. — Allo-Diphenylvinylelessigsäure, $C_{16}H_{14}O_2$. Durch Kondensation von Phenylbernstensäureester u. Benzaldehyd mit Natriumäthylat neben der gewöhnlichen Diphenylvinylelessigsäure. Kristalle aus Ä.-PAe., F. 142°. — $(C_{16}H_{13}O_2)_2Ca + C_{16}H_{14}O_2 + 7H_2O$. Nadeln aus Wasser.

8. Über Benzylcrotonsäure (von Eugen Alber). Dieser Abschnitt beschäftigt sich im Anschluß an den vorhergehenden mit der konkurrierenden Anziehung, welche Phenyl und Carboxyl auf eine Doppelbindung ausüben. Benzyl- β -oxybuttersäure liefert bei langsamer Destillation α -Benzylcrotonsäure u. 1-Phenyl-2-buten: Erstere muß als α , β -ungesättigte S., $CH_3 \cdot CH = C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, stabil sein, da aber die Phenylgruppe anziehend wirkt, läßt sie sich durch gelinde Kalischmelze in Benzalbuttersäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(=CH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, umlagern. Auch das 1-Phenyl-2-buten, $CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, zeigt die Anziehung der Doppelbindung durch die Phenylgruppe indem, es sich quantitativ in 1-Phenyl-1-buten, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$, umlagern läßt. Die Phenyl- α , β -crotonsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot COOH$, lagert sich so leicht in Phenylvinylelessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, daß durch Kondensation von Phenylacetaldehyd mit Malonsäure bei Ggw. von Pyridin fast ausschließlich die letztgenannte S. entsteht.

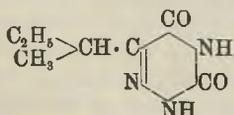
Benzylacetessigester. Aus Acetessigester mit Benzylchlorid u. Natriumäthylat, Kp_{12} . 163–165°. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam α -Benzyl- β -oxybuttersäure, $C_{11}H_{14}O_2$. Nadeln, F. 127° (nicht 152°, EHRlich, Liebigs Ann. 187. 26).

Daneben entsteht durch Ketonspaltung Benzylaceton. — α -Benzylcrotonsäure, $C_{11}H_{13}O_2$. Aus voriger Verb. durch längeres Erhitzen auf den Kp. und Destillation. Nadeln aus W., F. 99°, sl. in organischen Lösungsmitteln., zll. in h. W., wl. in k. W. (0,48 g in 1 l bei 25°). Mg-, Ca- und Ba-Salze sind ll. in W. Das Chlorid der S. hat den Kp₁₂. 139°. — α -Benzylcrotonsäureamid, $C_{11}H_{13}ON$. Aus dem Chlorid mit konz. NH₃. Nadelchen aus A., F. 117—118°. — α -Benzylcrotonsäureamid, $C_{17}H_{17}ON$. Aus dem Chlorid mit Anilin und 10%ig. Natronlauge. Weiße Nadelchen aus A., F. 90—91°. — α -Benzylcrotonsäure-p-toluid, $C_{18}H_{19}ON$. Weiße Nadelchen aus verd. A., F. 107°. — β -Brom- α -benzylbuttersäure, $C_{11}H_{13}O_2Br$. Durch Addition von HBr an α -Benzylcrotonsäure in Eg., F. 52—55°. Gibt beim Kochen mit Sodalsg. 1-Phenyl-2-buten und α -Benzylcrotonsäure.

Schmilzt man 3 g α -Benzylcrotonsäure mit 30 g wasserhaltigem KOH bei 230°, so entsteht hauptsächlich Benzalbuttersäure (Phenylangelikalsäure). Nadelchen aus W., F. 104—105°, wl. in k. W. (0,1 g in 1 l bei 25°). — Benzalbuttersäurechlorid. Gelbes Öl, Kp₁₄. 142°. — Benzalbuttersäureamid. Prismen vom F. 128°. — Benzalbuttersäureanilid, $C_{17}H_{17}ON$. Nadelchen aus verd. A.; F. 128—129°. — Benzalbuttersäure-p-toluid, $C_{18}H_{19}ON$. Weiße Nadelchen aus A., F. 111°. — β -Brom- α -äthyl- β -phenylpropionsäure, $C_{11}H_{13}O_2Br$. Aus Benzalbuttersäure mit HBr-Eg. Blättchen aus CS₂, F. 135—137°. Gibt beim Kochen mit Sodalsg. hauptsächlich 1-Phenyl-1-buten neben etwas Benzalbuttersäure. Es wurden noch folgende Salze der Benzalbuttersäure dargestellt. (Die BEILSTEIN II. 1432 angeführten Salze sind augenscheinlich Salze der isomeren S. vom F. 82°) $(C_{11}H_{11}O_2)_2Mg + 3H_2O$. Sternförmig gruppierte Nadelchen. $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$. Sternförmig gruppierte Nadelchen. $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba + 3H_2O$. Kristalle aus W. — 1-Phenyl-2-buten, Kp₁₂. 70° (Dibromid, Kp₁₂. 165°), geht bei 20-stünd. Kochen mit 20%ig. alkoh. Kalilauge in 1-Phenyl-1-buten über. Kp₁₂. 78° (Dibromid, Prismen aus A., F. 70°). Erhitzt man 13 g Phenylacetaldehyd mit 11,3 g Malonsäure und 8,5 g Pyridin oder mit Malonester und 7 g Eg. auf dem Wasserbade, so entsteht γ -Phenylvinyllessigsäure, $C_{10}H_{10}O_2$. Nadeln aus W., F. 86°. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 297—339. 19/10. [Sept.] Basel. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNEE.

René Locquin. Darstellung der Methyläthylbrenztraubensäure und ihrer Derivate. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. II. 615.) Nachzutragen ist folgendes. Oximino-*sek.*-butyllessigsäureäthylester, D^o. 1,042. Geht bei der Einw. von naszierender HNO₂ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 1145; C. 1904. II. 1706) in Methyläthylbrenztraubensäureäthylester, $C_8H_{14}O_3$, farblose Fl., Kp₁₅. 78—79°, D. 0,988, über. — Semicarbazon des Methyläthylbrenztraubensäureäthylesters, $C_9H_{17}O_3N_3$, Nadeln aus PAe., F. 82—83° (Hg-Bad), ll. in den übrigen organischen Lösungsmitteln, geht bei der Behandlung mit Kalilauge auf dem Wasserbade in das entsprechende



Laktam, $C_7H_{11}O_3N_3$ (s. nebenstehend), Blättchen aus Bzl. + A., F. 206—207° (Hg-Bad), l. in Pottaschelsg., über. — Durch 7—8-stdg. Erhitzen des Methyläthylbrenztraubensäureäthylesters mit W. unter Druck entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute die freie Methyläthylbrenztraubensäure, F. 35°, Kp₁₅. 84°; Semicarbazon, $C_9H_{17}O_3N_3$, Kristalle aus verd. A., F. 165°; Phenylhydrazon, F. entgegen den Angaben von MÉBUS 142°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 962 bis 965. 5/11.)

DÜSTERBEHN.

Theodor Curtius und James Thompson, Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetylglucynerester. (Über Isodiazoacetylaminoessigsäure.) II. Abhandlung. Das Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1383; C. 1906. I. 1873 für eine Triiminoverbindung

$\text{HN} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{matrix} \text{CHCO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CONH}_2$ gehaltene Prod. der Einw. von NH_3 auf Diazoacetyl-glycinester, $\text{N}_2 : \text{CHCO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, hat sich als das NH_4 -Salz eines *Isodiazoacetyl-glycinamids* (*Aziminocetyl-glycinamids*), $\text{NH}_3 \cdot \text{HN} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CONH}_2$,

herausgestellt. Das aus dem NH_4 -Salz über das Ag-Salz darstellbare freie *Isodiazoacetyl-glycinamid* ist eine einbasische S.; kocht man sie mit verd. Alkali, so entweicht 1 Mol. NH_3 , und auf vorsichtigen Zusatz von HCl zur alkal. Fl. fällt die *Isodiazoacetylaminocessigsäure*, $\text{HN} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} \text{CCO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, aus. Diese verhält sich wie

eine kräftige, zweibasische S. und treibt aus Carbonaten CO_2 aus. — Das NH_4 -Salz des *Isodiazoacetyl-glycinamids* spaltet bei der Hydrolyse mit Mineralsäuren niemals Hydrazin ab, beim Kochen mit verd. Mineralsäuren entweicht langsam, mit konzentrierteren schneller 1 Mol. N, während gleichzeitig 2 Mol. NH_3 , Glykolsäure u. Glykokoll entstehen; das *Isodiazoacetyl-glycinamid* verhält sich gegen SS. ebenso wie das NH_4 -Salz, es entsteht dabei nur 1 Mol. NH_3 ; die freie Aminocessigsäure zerfällt glatt in Stickstoff, Glykolsäure und Glykokoll. — Das *Diazoacetyl-glycinamid* ist ein Derivat des Diazomethans $\text{N} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} \text{CH}_2$, das isomere *Aziminocetyl-glycin-*

amid ein Derivat des noch nicht isolierten *Aziminomethans* $\text{HN} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} \text{CH}$; die farblosen

Derivate des letzteren nennen die Vff. einfach *Isodiazo*verb. Entgegen den Körpern von HANTZSCH und LEHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2506; C. 1901. II. 923) und SILBERRAD (J. Chem. Soc. London 81. 603; C. 1902. II. 107), die möglicherweise *Bisdiazomethan*derivate oder *Isomere* derselben sind, spalten diese Verb. bei der Hydrolyse kein Hydrazin, sondern N ab und sind daher als wirkliche *Isodiazo*körper anzusehen. Die *Isodiazo*verb. werden unter dem Einfluss von Mineralsäuren, bevor sie N abspalten, zunächst in die echten *Azomethan*verb., aus denen sie durch Alkalien entstanden sind, übergehen. Den beschriebenen *Aziminomethan*verb. kommt die einfache Molekulargröße zu.

Diazoacetyl-glycinester geht beim Erwärmen mit 2 Mol. 1-n. Alkali in das Alkalisalz der *Isodiazoacetylaminocessigsäure* über; aus dem Amid dieser Säure (und seinem NH_4 -Salz) lassen sich Benzoyl- und Acetyl-derivate gewinnen, welche die Säuregruppe im Amid enthalten müssen, $\text{HN} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} \text{CCO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CONH} \cdot \text{COR}$,

denn aus der freien S. lassen sich keine Acyl-derivate erhalten. — Bei der Einw. von Alkalien auf diese *Isodiazo*verb. bleibt wohl der *Isodiazo*methanring bestehen.

Experimenteller Teil. *Diazoacetyl-glycinamid*, $\text{N}_2 : \text{CHCO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CONH}_2$; zur Darst. suspendiert man 12 g feinzerriebenen *Diazoacetyl-glycinester* in 100 ccm W. und sättigt unter Eiskühlung mit NH_3 ; goldgelbe, glänzende Blättchen. — *Isodiazoacetyl-glycinamidammonium*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_6$; prismatische, stark doppelbrechende (mono- oder trikline?) Säulen mit schräg abgeschnittenen Endflächen, dissociiert in Lsg. stark; wird von Baryt nicht hydrolysiert; gibt mit AgNO_3 -Lsg. das Ag-Salz; weiße Nadeln (aus h. W.), reagiert sauer, entw. mit k. Alkalien NH_3 , verpufft beim Erhitzen schwach; suspendiert man es in W. und leitet H_2S bis zur Sättigung ein, so entsteht das freie *Isodiazoacetyl-glycinamid*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_4$; farblose, hygroskopische, kurze Prismen (aus h. W.), F. 154–155° unter Braunfärbung und Aufschäumen, verpufft bei raschem Erhitzen, ll. in W., zwl. in A., unl. in Ä., Aceton, Chlf. und Essigester; die wss. Lsg. entfärbt Bromwasser unter Abscheidung einer weißen, kristallinischen Substanz und färbt sich mit NaNO_2 direkt tief violett; der entstehende violette Körper ist sil. in W., die wss. Lsg. desselben wird durch Na_2Hg

entfärbt. — *Benzoylisodiazooacetylglycinamid*, $C_{11}H_{10}O_3N_4$; weisse, biegsame, seiden-glänzende Nadeln (aus Aceton), F. 185° unter Braunfärbung u. Zers.; zers. sich bei längerem Erhitzen mit W. oder A. unter Abspaltung von Benzoesäure, bezw. Benzoesäureester; l. in Chlf, weniger l. in Bzl, am schwersten l. in Ä., gibt bei längerem Stehen mit k. NaOH NH_3 ab. — *Acetylisodiazooacetylglycinamid*, $C_8H_8O_2N_4$; weisse Nadeln (aus 30 Thn. sd. A.), F. 158° unter Aufschäumen und Zers., ll. in h. A. u. Aceton, l. in Essigester, kaum l. in Bzl, unl. in Ä. oder Chlf, spaltet mit k. Alkalien NH_3 ab. — *Isodiazooacetylaminooessigsäure*, $C_4H_5O_3N_3$; entsteht aus dem NH_4 -Salz des Amids und 2 Mol. l-n. NaOH bei einstündigem Kochen am Rückflusskühler; zur Darst. kocht man Diazooacetylglycinester mit l-n. NaOH. Anisotrope, rhombische (?) Prismen (aus W.), löschen parallel der Längsrichtung aus; verpufft beim Erhitzen; zers. sich im Schmelzröhrchen gegen 169 – 170° unter Gelbfärbung und Aufschäumen; sl. in w. W., zll. in w. A., sl. in verd. HCl; gibt beim Schmelzen mit konz. KOH KCl u. KCN, das wohl von einer Abspaltung von Glykokoll herrührt (*Glykokoll* gibt bei der gleichen Behandlung reichliche Mengen von KCN); die wss. Lsg. färbt sich mit $NaNO_2$ violett. — Ag-Salz, weifs, kristallinisch. — HCl-Salz, strahlig kristallinisch, F. 151° . (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3398—3409. 20/10. [1/10.] Heidelberg. Chem. Inst d. Univ.)

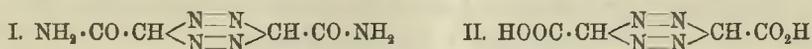
BLOCH.

Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller, *Untersuchungen über das Pseudodiazooacetamid*. Die von CURTIUS und THOMPSON bei der Einw. von NH_3 auf Diazooacetylglycinester und Diazooacetylglycylglycinester erhaltenen Resultate (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1383; C. 1906. I. 1873; vergl. auch das vorstehende Referat) veranlassten die Vff., die Rk. zwischen NH_3 u. aliphatischen Diazoverbb. überhaupt einer erneuten Bearbeitung zu unterziehen. Nach CURTIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 953; J. f. pr. Chem. [2] **38**. 411) liefert Diazooessigester mit NH_3 je nach den Versuchsbedingungen Diazooacetamid, Bisdiazooacetamid oder Pseudodiazooacetamid. Der letztgenannten Verb. hatte CURTIUS früher als Imidazoverb. die Konstitutionsformel $NH : C(CONH_2) \cdot N : N \cdot CH(CONH_2) : N \cdot N(CONH_2) : NH$ zugeschrieben. Die von CURTIUS und THOMPSON (l. c.) erhaltenen Additionsprodd. von NH_3 u. Diazooacetylglycin- u. Diazooacetylglycylglycinester legten die Vermutung nahe, dafs dem NH_4 -Salz des Pseudodiazooacetamid eine ähnliche Konstitution zukomme. — Die Vff. haben zunächst nach einer von Ernst Müller aufgefundenen Methode *Pseudodiazooacetamid* in gröfseren Mengen durch Einw. von fl. NH_3 auf Diazooessigester bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt.

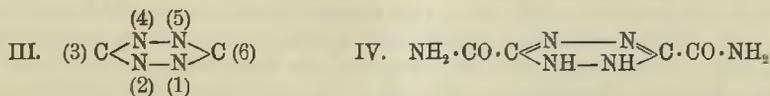
Pseudodiazooacetamid entwickelt beim Erwärmen mit verd. HCl Stickstoff, dessen Menge CURTIUS gelegentlich der ersten Unters. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1292) ermittelt hat. Neue quantitative Verss. über den Verlauf dieser Rk. ergaben, dafs neben N auch beträchtliche Mengen CO_2 gebildet werden; bei Verwendung von reinem W. an Stelle von Mineralsäuren entsteht unter Entfärbung keine Spur CO_2 , sondern reiner N.

Beim Erwärmen von Pseudodiazooacetamid mit W. bis zur Entfärbung und Beendigung der Gasentw. erhält man nach raschem Abkühlen eine gelblichweisse, krist. Substanz der Zus. $C_4H_6O_2N_4$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1289). Sie wurde als *Azin des Glyoxylsäureamids*, $NH_2 \cdot CO \cdot CH : N : N : CH \cdot CO \cdot NH_2$, identifiziert; schon in der Kälte spaltet sie mit SS. quantitativ Hydrazin ab unter B. von Glyoxylsäureamid. Die sechs N-Atome des Pseudodiazooacetamids, $C_4H_6O_2N_6$, werden bei seiner Zers. mit W. demnach zu einem Drittel in freier Form, zu einem Drittel als Hydrazin u. zu einem Drittel als Glyoxylsäureamid erhalten. — Beim längeren Kochen des Glyoxylsäureamidazins mit verd. HCl verschwindet überraschender Weise das zunächst gebildete Hydrazin vollkommen, ohne dafs N frei wird. Es hat sich ergeben, dafs der N in NH_3 umgewandelt wird. Die Rk. ist so zu er-

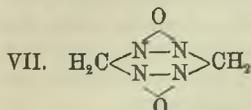
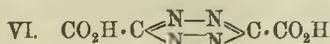
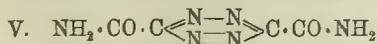
klären, daß beim Kochen von Hydrazinsalzen mit Glyoxylsäure bei Ggw. überschüssiger S. die Glyoxylsäure das Hydrazin zu NH_3 reduziert, wobei sie selbst zu Oxalsäure oxydiert wird. Im Anschlusse daran haben Vff. die Bedingungen aufgesucht, unter denen Hydrazin als NH_3 ohne N-Entw. verschwinden kann. Ein Gemenge von glyoxylsaurem Ba u. Hydrazinsulfat liefert beim Kochen in schwefelsaurer Lsg. ohne N-Entw. unter völligem Verschwinden des Hydrazins NH_3 und Oxalsäure; ebenso läßt sich in einer Mischung von Formaldehyd u. Hydrazinsulfat schon nach kurzem Kochen in wss. Lsg. keine Spur Hydrazin mehr nachweisen. Im Gegensatz zu der alten Beobachtung färbt sich reines Pseudodiazoacetamid mit konz. HNO_3 nicht. Versetzt man dagegen die wss. Lsg. des Ammoniumsalzes mit NaNO_2 und säuert mit Essigsäure an, so entsteht ein swl, um 2 H-Atome ärmeres Oxydationsprod. von blaustichig roter Farbe. Beim Kochen mit W. liefert diese Substanz, wie durch Abbau der entstandenen Verb. nachgewiesen werden konnte, das *Oxaminsäurehydrazon des Glyoxylsäureamids* von der Formel: $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. — Durch vorsichtige Behandlung mit Natronlauge löst sich Pseudodiazoacetamid unter B. eines Na-Salzes zunächst auf. Durch überschüssiges Alkali wird aus der Lsg. nach mehrstündigem Stehen infolge intermediärer Umlagerung *Bisdiazoacetamid* (I.) abgeschieden; die Verb. entsteht auch durch Kochen mit verd. NH_3 . Aus diesem Befund, sowie aus der Tatsache, daß durch Erwärmen des Pseudodiazoacetamids mit stärkerem Alkali unter NH_3 -Abspaltung eine ringförmige Verb., *bisdiazoessigsäures Alkali* (II.), entsteht, folgt, daß das Pseudodiazo-



acetamid denselben *1,2,4,5-Tetrazinring* (III.) enthält, wie *Bisdiazoessigsäure*. Es ist nach den neueren Überlegungen der Vff., besonders wegen seiner Verschiedenheit von dem *Hydrotetrazindicarbonsäureamid* von SILBERBAD, rationell als *Amid der 1,2-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure* (IV.) aufzufassen. Damit sind die

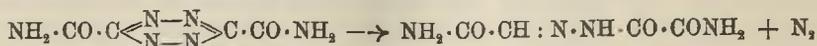


von CURTIUS (vgl. oben) u. SILBERBAD (J. Chem. Soc. London **81**. 598; C. 1902. I. 747) früher aufgestellten Formeln überholt. Die oben erwähnte, durch Oxydation des Pseudodiazoacetamids mit salpetriger S. entstandene Verb., die sich von der Ausgangsverb. nur um den Mindergehalt von 2 H-Atomen unterscheidet, ist gemäß der Formel V. als *Tetrazindicarbonsäureamid* zu bezeichnen. Die Verb. entsteht aber auch durch Oxydation des Bisdiazoacetamids. Diese Beobachtung der B. des Tetrazindicarbonsäureamids, sowie seine intensiv rote Farbe veranlaßten die Vff. zur Unters. der Frage, ob die von CURTIUS entdeckte, u. von HANTZSCH u. LEHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3672; C. 1901. I. 368) näher untersuchte *Bisazoxyessigsäure*, die in gleicher Weise aus Bisdiazoessigsäure mit salpetriger S. entsteht, nicht die obigem Amid (V.) entsprechende *Tetrazindicarbonsäure* (VI.) wäre. Die Unters. hat diese Vermutung bestätigt. Die aus Bisdiazoessigsäure durch Einw. von NaNO_2 in essigsaurer Lsg. oder durch Einw. von roten Gasen (aus As_2O_3 und HNO_3) erhaltenen karminroten Blättchen lieferten bei der Analyse Zahlen, die genau auf wasserfreie Tetrazindicarbonsäure (VI.) stimmten. Wahrscheinlich ist auch das

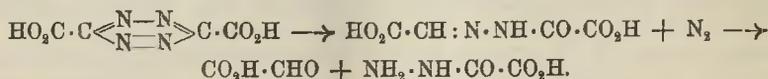


tiefrote sogenannte Bisazoxymethan (VII.) keine Azoxyverb., sondern das O-freie 1,2,4,5-Tetrazin. Nähere Unters. steht noch aus.

Nach den neuen Ergebnissen sind alle Glieder der dreifachen, bimolekularen Reihe des Diazo-, bezw. Isodiazomethans, sowie auch die durch Oxydation daraus hervorgehenden, tiefroten Verb. Abkömmlinge des Tetrazins und stehen somit in Beziehung zu den zuerst von PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2126 u. ff.) aus Imidoäthern u. Hydrazin erhaltenen Hydrotetrazinen, Isodihydrotetrazinen u. deren Oxydationsprodd., den Tetrazinen. Die Analogie zwischen dem aus Pseudodiazoacetamid gewonnenen Azokörper und den PINNERSchen Tetrazinverb. zeigt sich besonders auffallend bei der Hydrolyse. Tetrazindicarbonsäureamid zerfällt nämlich durch Hydrolyse glatt im Sinne der Gleichung:



in N und das Oxaminsäurehydrazon des Glyoxylsäureamids. Diese Rk. bot außerdem Veranlassung, die von HANTZSCH u. LEHMANN (vgl. oben) studierte Hydrolyse der *Bisazoxyessigsäure* (Tetrazindicarbonsäure) in N₂, CO₂ und Hydraziessigsäure nachzuprüfen, weil die Vermutung nahe lag, daß sie in anderem Sinne verlaufe. Die vorläufige Prüfung hat auch ergeben, daß diese Hydrolyse analog dem oben beschriebenen Zerfall des Tetrazindicarbonsäureamids vor sich gehe:



Als Endprod. entsteht nicht Hydraziessigsäure, sondern *Hydrazinooxalsäure*. — Die Farbe der bimolekularen Umwandlungsprodd. des Diazoessigesters steht in Zusammenhang mit der Art, Anzahl und Stellung der im Ring enthaltenen Chromophore. Der Ring des Hydrotetrazins liefert farblose Derivate, da er zweimal das schwache Chromophor —CH—N—, aber getrennt durch je eine NH-Gruppe, enthält. Der Bisdiazomethanring enthält zwei starke Azogruppen; dementsprechend sind seine Abkömmlinge gelb bis orangerot. Im Pseudodiazoacetamid sind dieselben schwachen Chromophore —CH : N—, wie im Hydrotetrazin enthalten, aber unmittelbar miteinander verknüpft, woraus sich die gelbe Farbe erklärt. Die Stammsubstanz der ganzen Gruppe, das tiefkarminrote Tetrazin, enthält drei Chromophore, nämlich zwei —CH : N— und eine Azogruppe in direkter Bindung.

Experimentelles. *Pseudodiazoacetamidammonium*, C₄H₆O₂N₇, wurde durch mehrtägige Behandlung von frisch über Baryt dest. Diazoessigestern mit fl. NH₃ in der VOLHARDSchen Bombe neben Bisdiazoacetamid in 80–85%iger Ausbeute erhalten; die Trennung der beiden Verb. erfolgte auf mechanische Weise durch Aufschlänmen mit k. absol. A., in dem sich die derben Kristalle des Bisdiazoacetamids rasch zu Boden setzen; zeigt keine deutliche Kristallform; F. 154–155°, wird im Sonnenlicht farblos unter gleichzeitiger Sublimation einer weißen, alkal. reagierenden Substanz; durch mehrtägiges Erhitzen im Benzolbade auf 75° tritt Gewichtsverlust, aber keine wesentliche Änderung der Farbe ein. Durch Ansäuern seiner stark gekühlten Lsg. mit Essigsäure entsteht *Pseudodiazoacetamid*, C₄H₆O₂N₆ (IV.); seine Eigenschaften sind schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 1289) beschrieben worden. — *Azin des Glyoxylsäureamids*, C₄H₆O₂N₄, wurde durch Erhitzen von Pseudodiazoacetamid mit W. auf ca. 60–70° bis zum Aufhören der N-Entw. dargestellt; schwache, gelbe, doppeltbrechende Prismen aus h. W.; F. 202°; swl. in k. W., leichter in w.; unl. in A. und Ä.; durch SS., auch Essigsäure, wird es schon in der Kälte in Hydrazin und Glyoxylsäureamid, das als Phenylhydrazon isoliert wurde, gespalten.

Die Umwandlung des Pseudodiazooacetamids in *Bisdiazooacetamid*, $C_4H_6O_2N_6$, wurde mit konz. NaOH in der Wärme, mit verd. NaOH in der Kälte u. mit verd. NH_3 in der Wärme bewirkt.

1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonensäureamid, $C_4H_4O_2N_6$ (V.), stellten die Vff. aus Pseudodiazooacetamid durch Behandeln seines Ammoniumsalses mit $NaNO_2$ und Essigsäure, sowie durch Behandeln des Bisdiazooacetamids mit konz. HNO_3 dar; leuchtend blaurote Verb.; in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unl.; färbt sich bei 210° braun, bei 280° fast schwarz, ist bei 300° noch nicht geschm.; wird in wss. Suspension durch H_2S glatt zu Bisdiazooacetamid reduziert; spaltet beim Erhitzen mit W. oder verd. SS. 1 Mol. N ab unter B. des *Oxaminsäurehydrasons des Glyoxylsäureamids*, $NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH : N : CH \cdot CO \cdot NH_2$; hellgelbe, feinkristallinische Verb.; färbt sich bei 270° braun, ohne zu schm. — Durch Kochen mit verd. H_2SO_4 wird es in *Oxaminsäurehydrasid (Semioxamazid)* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 585; C. **97**, I. 742) und Glyoxylsäure gespalten. Der Nachweis geschah im ersten Fall in Form der Benzalverb., F. 93° , im zweiten als Phenylhydrason (F. 142—143°). — *1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonensäure*, $C_4H_2O_4N_4$, entsteht in Form ihres Na-Salzes, $C_4O_4N_4Na_2$ — blauviolette Kristalle — bei der Einw. von $NaNO_2$ auf Bisdiazooessigsäure, in wss. Eg. suspendiert, unter Kühlung; karminrote Blättchen; l. in W. und A.; entsteht auch durch Behandlung von Bisdiazooessigsäure mit gasförmiger, salpetersäurefreier salpetriger S.; liefert durch Behandeln mit W. von $28-30^\circ$ *Hydrasinooxalsäure*, $NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$; Nadeln aus W. vom F. 142—144°; identisch mit der von HANTZSCH u. LEHMANN (vgl. oben) dargestellten sogen. *Hydraziessigsäure*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3410—37, 20/10. [20/8.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

Bouveault u. René Locquin, *Neues Verfahren zur Hydrierung der Oximinester und zur Synthese eines neuen Leucins*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. II. 615.) Nachzutragen ist folgendes. Zur Reduktion der *Oximinobrenztraubensäureester* löst man 1 Mol. der letzteren in der $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewichtsmenge A., trägt in die Lösung 3 Atome Zinkstaub ein, kühlt das Gemisch ständig auf $7-8^\circ$ ab und läßt allmählich die nötige Menge alkoh. HCl zufließen. Ausbeute an Aminoester $60-70\%$. — *α -Benzoylaminomethyläthylpropionsäureäthylester*, $C_{15}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NHCOC_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, Kristalle aus Lg., F. 52° , Kp_{12} , 213—214°. — Durch mehrstündiges Schütteln des α -Aminomethyläthylpropionsäureäthylesters mit 8%ig. Natronlauge erhält man die korrespondierende freie *α -Aminomethyläthylpropionsäure*, das synthetische *Isoleucin*, $C_6H_{13}O_2N$, eine in Wasser zl. Substanz ohne scharfen F., die beim Erhitzen mit Ameisensäure nach E. FISCHER und WARBURG ein *Formylderivat* von der Zus. $C_7H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NHCHO) \cdot COOH$, Kristalle aus sd. W., F. 121—122°, bildet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**, 965—69, 5/11. Lab. f. org. Chem. d. Sorbonne.) DÜSTERB.

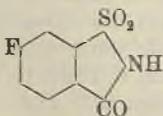
Leo Szydowski, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Lysin*. Zur Darst. von *Lysin* aus Kasein ohne Rücksichtnahme auf die Nebenbasen wurden die nach erfolgter Hydrolyse, Esterifikation und Entfernung der Ester durch Ausschütteln mit Ätheralkohol dargestellten Phosphorwolframate verwendet; sie wurden in der doppelten Menge W. gelöst und auf 1 Tl. des in Lsg. befindlichen Sirups 0,3 Tle. Pikrinsäure eingetragen; beim Stehen in der Kälte fällt das *Pikrat* (50 g aus 1,3 kg Kasein) aus. Zur Überführung in das *salzsaure Salz* wurde wesentlich nach E. FISCHER u. WEIGERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3772; C. **1902**, II. 1414) verfahren, doch wurden bei Anwendung der berechneten Menge HCl oder eines geringen Überschusses bessere Ausbeuten erzielt als mit dem vorgeschriebenen großen Überschuss. Das Salz ist hygroskopisch und hat $[\alpha]_D$ in 2,88%iger Lsg.

+ 15,5°. — Aus dem salzsauren Salz und Silbernitrit wurde *Dioxyacpronsäure* nur in geringer Menge erhalten; auch bei Überführung des Hydrochlorids in das Sulfat und Einw. von $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ — diese Umsetzung erfolgt nahezu quantitativ — auf dieses bildete sich die Dioxysäure nur in geringer Quantität und konnte nur durch ein unreines Ca-Salz, $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4)_2$, charakterisiert werden. Dagegen konnte mit aller Sicherheit eine *Aminooxyacpronsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, Kristalle (aus W.), F. 200–201°, ferner eine alkal. reagierende Substanz vom F. 176–178° nachgewiesen werden. (Monatshefte f. Chemie 27. 821–30. 31/11. [12/7*.] Graz. Chem. Inst. der Univ. BLOCH.

C. Haesslermann, *Zur Kenntnis der Pyroxyline*. Die beim Denitrieren der Kollodium- und Schiefsbaumwolle mit Alkalisulfhydrat hinterbleibenden Fasern lösen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in 10%ig. NaOH und konz. HCl. Die aus diesen Lsgg. durch SS., bezw. W. abscheidbaren flockigen Ndd. unterscheiden sich von dem durch Fällen einer Lsg. von Baumwolle in Kupferoxydammoniak erhaltenen Produkt durch ihre Löslichkeit in 10%ig. NaOH; da die denitrierte Faser auch beim Erhitzen auf 150–160° ihre Löslichkeit in S. u. Lauge nicht einbüßt, ist die durch NaOH oder HCl ausziehbare Substanz auch kein einfaches Hydrat der Zellulose. Dagegen ist sie im wesentlichen identisch mit der *Acidzellulose* von BUMCKE und WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2493; C. 99. II. 752). Die alkal. Lsg. gibt mit FEHLING'scher Lsg., sowie mit einer Lsg. von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in NaOH und stark konz. NaOH gelatinöse Ndd. Ihre Indifferenz gegen NH_3 , Alkalicarbonate, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, sowie die Koagulation der alkal. Lsg. bei der Dialyse gegen reines W. macht die Ggw. von Carboxylgruppen fraglich. Aschenfrei war die Substanz nicht darstellbar. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 305. 1/9. Stuttgart.) BLOCH.

Armand Gautier, *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasserdampf und die umgekehrte Reaktion von Wasserstoff auf Kohlensäure bei Rotglut. Anwendungen auf die vulkanischen Erscheinungen*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 929–34. 5/11. — C. 1906. II. 425.) DÜSTERBEHN.

A. F. Holleman, *Untersuchungen über die aromatischen Fluorverbindungen*. Ein Gemisch von p-Nitrofluorbenzol mit wenig der o-Verb., wie es nach Auskristallisieren der Hauptmenge der p-Verb. aus dem Nitrierungsprod. von Fluorbenzol als Öl zurückgeblieben war, lieferte bei der Reduktion mit Fe-Pulver und kleinen Mengen H_2SO_4 ein Gemisch der zwei entsprechenden *Fluoraniline*, aus dem nach dem Acetylieren, durch Kristallisation in Bzl. und PAe. isoliert, *p-Fluoracetanilid*, kleine, etwas verfilzte Nadelchen, F. 150°, und das leichter l. *o-Fluoracetanilid*, F. 80°, erhalten wurden. Nach BEEKMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 232; C. 1905. I. 29) wurden *Fluortoluole* mit folgenden Eigenschaften dargestellt: *o-Verb.*, Kp. 114°, $D^{19.2}$ 1,0041. *m-Verb.*, Kp. 115°, $D^{18.4}$ 0,9972. *p-Verb.*, Kp. 116°, $D^{15.0}$ 1,0005. Die p-Verb. erstarrt im Kältegemisch: feste CO_2 -A., die beiden anderen Fluortoluole bleiben fl. Bei der Oxydation mit KMnO_4 entstehen in großer Reinheit *o*-, *m*- u. *p-Fluorbenzoesäure* mit Kp. 120°, 124° u. 182°. 26 g p-Fluortoluol wurden mit 120 g Chlorsulfosäure, SO_3HCl , unter Kühlung gemischt, das Gemisch nach $\frac{1}{4}$ Stunde auf Eis gegossen u. das in guter Ausbeute entstandene *p-Fluortoluol-o-sulfosäurechlorid*, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3(1)\cdot\text{SO}_2\text{Cl}(2)\cdot\text{F}(4)$, mit Ä. aufgenommen und destilliert. Kp_{20} 145–150°. Mit Ammoniumcarbonat wurde das entsprechende *Amid*, F. 140°, gleichfalls in guter Ausbeute erhalten, während die Ausbeute an *Fluorsaccharin* (siehe nebenstehende Formel), F. 200°, bei der Oxydation des Amids mit KMnO_4 viel zu wünschen übrig



liefs. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 330—33. Oktober. [Juli.] Amsterdam. Lab. de chimie org.) LEIMBACH.

F. M. Jaeger und J. J. Blanksma, *Über die sechs isomeren Tribromxylole*. 1,2,3-Xylidin, Kp. 225°, lieferte in Eg. mit Br ca. 70%, 4,6-Dibrom-1,2,3-Xylidin in weißen Nadelchen, F. 56°, dieses nach SANDMEYER 3,4,6-Tribrom-o-xylol in Form von farblosen Nadelchen, F. 86°, ll. Ä. u. Bzl., wl. in k., ll. in h. A. und Aceton. Dasselbe 3,4,6-Tribromxylole entsteht aus 3,6-Dibrom-1,2,4-Xylidin, F. 65°, das man durch Eliminieren der Acetylgruppe aus dem Bromierungsprod. des bei 99° schm. 1,2,4-Acetoxylylidid gewonnen hat. — 1,2,4-Xylidin, F. 50°, liefert beim Bromieren 3,5-Dibrom-1,2,4-Xylidin, F. 63°, in flachen, durchscheinenden Nadelchen, dieser aber nach SANDMEYER glänzende Nadelchen von 3,4,5-Tribrom-o-xylol, C₈H₇Br₃, F. 105°. — 2,4,6-Tribrom-m-xylol Darst. a) *Symm. Xylidin* wurde in Eg.-Lsg. mit 6Br behandelt und lieferte farblose Prismen des bei 195° schm. 2,4,6-Tribromxylylidins, C₈H₈NBr₃. Weil dieses Tribromid in A. swl. ist, muß man es mit Amylnitrit unter Zusatz von etwas Cu behandeln, um die NH₂-Gruppe zu eliminieren. Das so gewonnene 2,4,6-Tribrom-m-xylol läßt sich durch Wasserdampfdest. reinigen u. wird aus Ä. u. Bzl. in farblosen Prismen, F. 85°, erhalten. b) Man bromiert *m-Xylol* in Ggw. von Fe, nitriert und reduziert das Dibromid, diazotiert das entstandene 4,6-Dibrom-2-amino-m-xylol, F. 120°, u. gießt es zur B. des *Tribrom-m-xylols* in eine sd. Lsg. von Cu₂Br₂ in HBr. c) Beim Zusatz von Br zu 1,3,4-Acetoxylylidid erhält man ein Gemisch von *Mono-* u. *Dibromacetoxylylidid*, eliminiert mit HCl die Acetylgruppe u. verwandelt das von dem Monobromid befreite 2,6-Dibrom-4-amino-m-xylol, F. 65°, nach SANDMEYER in das 2,4,6-Tribrom-m-xylol. — 4,5,6-Tribrom-m-xylol. Darst. a) 4,6-Dibrom-2-amino-m-xylol lieferte mit Br in Eg.-Lsg. einen Nd. von 4,5,6-Tribrom-2-amino-m-xylol, C₈H₈NBr₃, in A. und in Eg. fast unl. farblose Kristalle, F. 197°, von denen 1 g in 5 ccm 50%ig. H₂SO₄ auf dem Wasserbad gelöst, dann abgekühlt, mit 400 mg NaNO₂ versetzt, nicht ganz klar in wenig W. gelöst, mit 100 ccm A. ½ Stunde gekocht, nach dem Abdestillieren des A. farblose, bei 105° schm. Kristalle des 4,5,6-Tribrom-m-xylols liefert. b) 6-Brom-4-amino-m-xylol, F. 96°, wird in HCl-Lsg. zu 5,6-Dibrom-m-xylidin-1,3,4, F. 38°, bromiert, das nach SANDMEYER leicht 4,5,6-Tribrom-m-xylol liefert.

Die Konstitution des 6-Brom-4-amino-m-xylols haben Vff. nochmals bewiesen durch Überführen nach SANDMEYER in dasselbe 4,6-Dibrom-m-xylol, F. 69°, das man auch beim Bromieren von *m-Xylol* erhält, u. das leicht mit HNO₃-H₂SO₄ in 4,6-Dibrom-2,5-dinitro-m-xylol, F. 252°, übergang. Die Konstitution des 5-Brom-4-amino-m-xylols, F. 46°, wurde nochmals bewiesen durch seine Überführung in dasselbe 4,5-Dibrom-m-xylol, das bei der Elimination der NH₂-Gruppe aus 5,6-Dibrom-4-amino-m-xylol entsteht. Das 4,5-Dibrom-m-xylol schm. bei 11°, sd. bei 256° und liefert mit HNO₃-H₂SO₄ 4,5-Dibrom-2,6-dinitro-m-xylol, F. 193°. Bemerkenswert ist, daß beim Bromieren das Acetoxylylidids-1,3,4, das erste Br an Platz 6, das zweite an Platz 2 eintritt, so daß man nach Elimination der Acetylgruppe im schließlichen Bromierungsprod. 2,6-Dibrom-4-amino-m-xylol, F. 65°, erhält, daß man aber beim Bromieren des 6-Bromxylylidins, wie es aus dem Monobromid des 1,3,4-Acetoxylylidids zu gewinnen ist, 5,6-Dibrom-4-amino-m-xylol, F. 38°, erhält.

Zur Darst. von 2,4,5-Tribrom-m-xylol ging man von 4-Brom-2-amino-m-xylol aus, bromierte es in HBr-Lsg. unter 10 Min. langem Erwärmen auf dem Wasserbad zu 4,5-Dibrom-2-amino-m-xylol, F. 51°, u. behandelte dieses nach SANDMEYER, auch ohne es vorher zu isolieren. Bei der Wasserdampfdest. erhält man so das 2,4,5-Tribrom-m-xylol in Form von farblosen Kristallen, F. 87°. — Das einzige mögliche *Tribrom-p-xylol* wurde ausgehend von 1,4,5-Xylidin erhalten, dessen Acetylverb., F. 139°, in Eg. mit Br ein bei 163° schm. *Dibromacetoxylylidid* liefert, aus dem dann

wieder mit HCl das bei 65° schm. *Dibrom-p-xylydin* gewonnen wird. Nach Reinigen dieser Verb. durch Wasserdampfdest. läßt sich daraus mittels der SANDMEYER'schen Rk. das gleichfalls mit Wasserdampf flüchtige *Tribrom-p-xylyl*, F. 89°, ll. in Ä., wl. in Aceton u. k. A., darstellen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 352—63. Oktober. [Juni.] Zaandam. Amsterdam.)

LEIMBACH.

Luigi Mascarelli, *Über die Existenz von Additionsprodukten zwischen aromatischen Nitroderivaten und Quecksilberhalogensalzen* (vgl. S. 27 und Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 199; C. 1905. II. 893). Aus dem Studium des Ganges der Sättigungskurven von Nitroderivaten und Quecksilbersalzen — nähere Angaben auch über kryoskopische Bestst. sollen in der Gaz. chim. ital. erfolgen — schließt Vf., daß fast alle aromatischen Nitroderivate ganz analog den ihnen strukturähnlichen Jodderivaten Doppelsalze mit Quecksilberchlorid zu bilden vermögen. Aber diese Salze sind im Gegensatz zu den Salzen der Jodderivate wenig stabil und besitzen keinen eigentlichen F. Mit Quecksilberbromid bilden nicht alle, sondern nur diejenigen aromatischen Nitroderivate Doppelsalze, welche mit Sublimat verhältnismäßig beständige Verbb. liefern. Mit Quecksilberjodid geben die Nitroderivate ebensowenig wie die Jodoverbb. Doppelsalze.

Zu den Unters. diente *Nitrobenzol*, E. +5,67°, Kp. 208,5°, *p-Nitrotoluol*, E. 51,54°, *m-Nitrotoluol*, *o-Nitrotoluol*, E. -4,1° (in Lehrbüchern ist F. -10,5° angegeben), Kp. 218°, *p-Nitranisol*, E. 51,81°, *α-Nitronaphthalin*, E. 58°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 459—66. 7/10. [August.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Guido Goldschmiedt, *Über das Verhalten von Alkyl am Stickstoff gegen siedende Jodwasserstoffsäure*. (Vgl. BUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1565; C. 1902. I. 1231; GOLDSCHMIEDT u. HÖNIGSCHMID, Monatshefte f. Chemie 24. 681; Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1850; C. 1903. II. 219; DECKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2895; C. 1903. II. 907). Der Vf. hat eine größere Anzahl von aromatischen Substanzen mit :NCH₃ und :NC₂H₅ bezüglich ihres Verhaltens gegen sd. HJ geprüft; ferner wurden Verbb. mit heterocyclischen, N-haltigen Kernen (Pyrazoline, Indoline, Indolinone, Carbazole) studiert. Es hat sich ergeben, daß eine überraschend große Anzahl von Substanzen hierbei Alkyljodid abgibt, jedoch mit einer innerhalb weiter Grenzen schwankenden Geschwindigkeit, die sich als abhängig erwiesen hat von der Struktur des Kernes und von der Natur und Stellung der Substituenten. In zahlreichen Fällen ist die Geschwindigkeit der Abspaltung so klein, daß die Behandlung der betreffenden Verbb. mit HJ durch eine viel längere Zeit erfolgen mußte, als zur *Best. von Methoxyl* erforderlich ist, um eine ausreichende Menge AgJ zur Wägung bringen zu können; in solchen Fällen wird also die Brauchbarkeit der ZEISEL'schen Methode, wenn die Substanzen gleichzeitig ·OCH₃ u. :NCH₃ enthalten, nicht tangiert, bei einzelnen der untersuchten Körper aber ist die Reaktionsgeschwindigkeit groß genug, um dieselbe in Frage zu stellen (Methyldiphenylamin, o- u. p-Dimethylaminobenzaldehyd, Methylantranilsäure, Dimethylantranilsäure, bei den untersuchten Anthrachinonderivaten, Methylcarbazol u. Pyramidon). In der Geschwindigkeit der Abspaltung von Alkyljodid liegt auch ein ziemlich weitgehender und annähernd quantitativer Ausdruck für die Stabilität des Alkyls am N in ihrer Abhängigkeit von der Struktur der Substanzen. Durch Blindverss. hat sich Vf. überzeugt, daß selbst bei der längsten zur Anwendung gekommenen Kochdauer keine Spur Jod in die vorgelegte Ag-Lsg. gelangt. Sämtliche Bestst. sind mit HJ von konst. Kp. ausgeführt worden; meistens wurde nach einer gewissen Dauer des Kochens die Ag-Lsg. durch frische ersetzt u. das in den einzelnen Zeitschnitten abgeschiedene AgJ getrennt gewogen.

Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle niedergelegt, in welcher die in einer bestimmten Zeit (t = Stunden) abgespaltene Menge des Alkyls in % des überhaupt vorhandenen ausgedrückt wird.

	t	%	t	%	t	%
I. Benzolderivate:						
1. Methylanilin	16 $\frac{1}{2}$	3,4	—	—	—	—
2. Dimethylanilin	11 $\frac{1}{2}$	3,9	22 $\frac{1}{2}$	6,2	—	—
3. p-Bromdimethylanilin	6	2,5	—	—	—	—
4. Nitrosodimethylanilin	5	7,5	6	9,5	—	—
5. Äthylanilin	5	0,0	—	—	—	—
6. Diäthylanilin	6	0,0	—	—	—	—
7. Monoäthyl-o-toluidin	10	0,0	—	—	—	—
8. o-Dimethylaminobenzaldehyd	—	?	—	—	—	—
9. p-Dimethylaminobenzaldehyd	6	31,1	—	—	—	—
10. Methylantranilsäure	6	28,1	12	42,7	52 ¹⁾	72,1
11. Äthylantranilsäure	5	5,5	17	21,0	—	—
12. m-Methylaminobenzoessäure	11	19,1	—	—	—	—
13. Dimethylantranilsäure	7	17,5	24	49,2	48	68,7
14. Diäthylantranilsäure	6	0,0	—	—	—	—
15. m-Dimethylaminobenzoessäure	3 $\frac{3}{4}$	5,0	—	—	—	—
16. p-Dimethylaminobenzoessäure	3 $\frac{1}{4}$	9,7	7 $\frac{1}{2}$	21,3	24	52,3
17. p-Dimethylaminoben- zoylbenzoessäure	8	2,9	11	4,7	—	—
18. Tetramethyl-p-diaminobenzophenon	7	14,4	20	24,2	—	—
19. Tetramethyl-p-diamino- diphenylmethan	7	1,4	13	2,7	—	—
20. Tetramethyl-p-diamino- triphenylmethan	7	2,1	13	5,1	—	—
21. Dimethylaminoazobenzol	6	13,5	12	26,8	—	—
22. o-Dimethylaminoanisidin	—	?	—	—	—	—
23. m-Dimethylaminophenol	15	4,4	—	—	—	—
24. Methyl-diphenylamin	2	45,7	—	—	—	—
25. Rhodamin	7	0,0	—	—	—	—
26. m-Dimethylamino-p-oxy- benzoessäuremethylester	—	?	—	—	—	—
27. Carbonyl-n-methylorthoform	—	?	—	—	—	—
28. Monoäthylorthoform	11	Spur	—	—	—	—

¹⁾ Zusatz von Jodwasserstoff, spez. Gew. 1,9.

II. Naphtalinderivate:

29. α -Methylaminonaphtalin	—	—	12 ²⁾	13,4	—	—
30. α -Dimethylaminonaphtalin	2	3,5	14	25,0	—	—
31. β -Dimethylaminonaphtalin	—	—	14	4,5	—	—

²⁾ Zusatz von rauchender Jodwasserstoffsäure.

III. Anthracenderivate:

32. α -Methylaminoanthrachinon	5	22,6	10	45,5	—	—
33. α -Dimethylaminoanthrachinon	8	15,0	—	—	—	—
34. Sym. 1,5-Dimethyldi- aminoanthrachinon	5	21,5	—	—	—	—
35. Sym. 1,8-Dimethyldi- aminoanthrachinon	6	29,6	18	58,8	25	65,8
36. 1,5-Tetramethyldi- aminoanthrachinon	8	20,4	12	23,2	—	—

	t	o/o	t	o/o	t	o/o
IV. Benzopyrrollderivate:						
37. Pr-1 ⁿ -Methyl-3,3-dimethyl-2-methylenindolin }	7	0,0	—	—	—	—
38. Pr-1 ⁿ -Methyl-3,3-dimethyl-2-benzylidenindolin }	7	7,3	—	—	—	—
39. Pr-1 ⁿ -Methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon }	—	?	—	—	—	—
40. Methylcarbazol	2	11,3	8	48,6	—	—

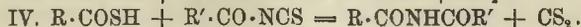
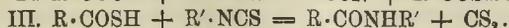
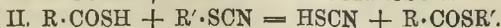
	t	o/o	t	o/o	t	o/o
V. Pyrazolderivate:						
41. 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon	6 $\frac{1}{8}$	0,0	—	—	—	—
42. 1-Phenyl-2,3 dimethyl-4-dimethylaminopyrazolon }	2	23,6	8	80,7	17	112,6
43. Tetramethylammoniumjodid	12	0,0	—	—	—	—
44. Dimethylbenzylamin	10	0,0	—	—	—	—

Einfluss der Struktur auf die Haftfestigkeit des Alkyls. Der Benzolkern kann die Haftfestigkeit eines oder zweier an dasselbe N-Atom gebundenen Methyls, wenn auch nur in geringem Mafse, vermindern (1. u. 2. in der Tabelle, ferner auch 19. u. 20.), der Zutritt eines zweiten Benzolkernes in das NH₂-Mol. steigert die Wirkung um ein Vielfaches (1. u. 24.), der Naphtalinkern ist in verschiedenem Grade von Einfluss, je nachdem sich der Methylamino-, bezw. Dimethylaminorest in α - oder β -Stellung befindet (29., 30., 31). — Einfluss der Substituenten. Beim Eintritt eines negativen Substituenten in ein Alkylaminoderivat des Benzols wird die Abspaltung des Alkyls mehr oder weniger beschleunigt, bei gleicher relativen Stellung wurde in der para-Reihe ein wachsender Einfluss in nachstehender Reihenfolge der Substituenten konstatiert: Br, COC₆H₄·CO₂H(o), NO, ·CO·, CO₂H, COH. — Einfluss der Anzahl der Alkyle am N. Der Eintritt eines zweiten Methyls in das Arylamin bewirkt, dafs die durchschnittliche Labilität der beiden Methyls kleiner wird, hingegen findet das Entgegengesetzte statt, wenn das Aryl negativ substituiert ist. — Einfluss der Gröfse des Alkyls. Ganz allgemein gilt, dafs die Äthyllderivate stabiler sind als die Methyllderivate derselben Verbb. HJ (Kp. 127°) greift Äthyl- und Diäthylanilin nicht an; tritt aber in den Kern dieser Basen ein negativer Substituent ein, so macht dieser seinen beschleunigenden Einfluss durch B. von Äthyljodid geltend. — Einfluss der relativen Stellung der Substituenten. Negative Substituenten scheinen in p-Stellung den gröfsten (?), in m-Stellung den kleinsten Einfluss auszuüben. — Sonstige Einflüsse der Struktur. Methylidiphenylamin gibt in der gleichen Zeit viermal soviel Methyl ab, als das ihm nahestehende Methylcarbazol. Antipyrin bewirkt in 6 Stunden keine Trübung der Ag-Lsg., sein Dimethylaminoderivat (Pyramidon) gibt in 2 Stunden nahezu $\frac{1}{4}$ seines Methyls ab, bei andauerndem Kochen wird die Seitenkette vollständig entmethyliert und auch ein Teil des NCH₃ des Kernes abgespalten, anscheinend übt die durch die Rk. entstehende NH₂-Gruppe einen auflockernden Einfluss (vgl. auch die Wirkung von HJ auf Nitrosodimethylanilin → Reduktion zu Dimethyl-p-phenylendiamin u. → Methylabspaltung). (Monatshefte f. Chemie 27. 849—78. 31/10. [12/7.*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.)

BLOCH.

Treat B. Johnson, *Untersuchungen über Thiocyanate und Isothiocyanate*. In früheren Abhandlungen (vgl. WHEELER u. MERRIAM, Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 283; 24. 439; C. 1901. II. 274; 1902. I. 1400; WHEELER u. JOHNSON, Journ.

Americ. Chem. Soc. 24. 680; C. 1902. II. 577; WHEELER u. JAMIESON, Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 744; C. 1902. II. 788) ist gezeigt worden, daß *Thiocyanate* und *Isothiocyanate* sich in ihrem Verhalten gegen Thiosäuren scharf voneinander unterscheiden. Thiocyanate reagieren in zweierlei Weise. Meist wird unter direkter Addition ein Dithiourethan gebildet (I.). In einigen Fällen aber erfolgt die B. von Thioestern neben Thiocyanensäure (II.). Alkyl- u. Acylisothiocyanate dagegen reagieren mit Thiosäuren in vollkommen abweichender Weise, indem substituierte Säureamide u. CS_2 gebildet werden (III. u. IV.).



Diese Rkk. sind bisher nur mit zwei Thiosäuren, Thioessigsäure u. Thiobenzoesäure, studiert worden.

Um zu ermitteln, ob zwischen Thiocyanaten und Isothiocyanaten in gleicher Weise auch bei Anwendung anderer Thiosäuren unterschieden werden kann, u. ob die Tendenz eines Thiocyanats, ein Dithiourethan oder einen Thioester zu bilden, durch den negativen Charakter der Thiosäure beeinflusst wird, hat Vf. in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern vier neue Thiosäuren dargestellt und ihr Verhalten gegen Thiocyanate und Isothiocyanate untersucht. Diese vier neuen Thiosäuren, *Phenylthioessigsäure*, *m*- u. *p*-*Bromthiobenzoesäure* u. *m*-*Nitrothiobenzoesäure*, wurden durch Einw. der entsprechenden Säurechloride auf was. oder alkoh. Kaliumhydro-sulfidlg. und Behandeln der entstandenen K-Salze mit HCl oder H_2SO_4 erhalten. Die drei Thiobenzoesäuren sind von besonderem Interesse, weil sie die ersten bei gewöhnlicher Temperatur festen Glieder dieser Körperklasse darstellen. Sie sind sehr beständig u. verändern sich an trockener Luft nicht. CARIUS (LIEBIG'S Ann. 129. 11.) hat eine feste Thiosalicylsäure beschrieben, die durch Einw. von PCl_5 auf Salicylsäure und Umsetzung des Säurechlorids mit Bariumhydro-sulfid dargestellt worden war. Es ist unwahrscheinlich, daß diese Thiosäure die von CARIUS angenommene Konstitution besitzt, da PCl_5 , wie ANSCHÜTZ und dessen Mitarbeiter (LIEBIG'S Ann. 228. 308; 239. 364. 316. 333) gezeigt haben, auf Salicylsäure nicht unter B. des Chlorids HOC_6H_4COCl einwirkt.

Mit Methyl-, Äthyl- und Benzylthiocyanat reagieren die obigen Thiosäuren unter B. der entsprechenden Dithiourethane. Die Rkk. verlaufen sehr glatt, u. es konnten keinerlei Anzeichen für die B. von Thioestern beobachtet werden. In ihrer Tendenz, sich mit Thiocyanaten zu vereinigen, wiesen die vier Thiosäuren keinen merkbaren Unterschied auf. Mit Isocyanaten reagieren sie gleichfalls in normaler Weise. Mit Phenylisothiocyanat geben sie quantitativ die entsprechenden Säureanilide.

Experimentelles. Mit Ernest Bateman, Erik Schjöth Palmer u. Charles Andrew Brantleht. *Phenylthioessigsäure*, $C_6H_5CH_2COSH$, klares Öl, das an der Luft langsam zu *Diphenylacetyl-disulfid*, $(C_6H_5CH_2COS)_2$, oxydiert wird. Letzteres wird als kristallinischer Nd. erhalten, wenn in einer was. Lsg. von phenylthioessigsäurem Na fein gepulvertes Jod suspendiert wird. Durchscheinende Platten (aus 95%ig. A.), F. 62°, unl. in NaOH-Lsg. Beim Erhitzen äquimol. Mengen Phenylthioessigsäure und Phenylisothiocyanat auf 100° entsteht *Phenylacetamid*, $C_6H_5CH_2CONHC_6H_5$, Prismen (aus 95%ig. A.), F. 117—118° (vgl. HOFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 1225). *Phenylacetyl-dithiomethylcarbam*, $C_6H_5CH_2CONHCSSCH_3$, wird erhalten, wenn äquimol. Mengen Phenylthioessigsäure und Methylthiocyanat 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt werden. Schlanke Prismen (aus A.), löst sich in NaOH u. wird aus der alkal. Lsg. durch SS. wieder ausgefällt. Analog

wurden erhalten: *Phenylacetyl-dithioäthylcarbamat*, $C_6H_5CH_2CONHCSSC_2H_5$ (citronengelbe Prismen, aus Alkohol, F. 125°), und *Phenylacetyl-dithiobenzylcarbamat*, $C_6H_5CH_2CONHCSSCH_2C_6H_5$, citronengelbe Prismen, aus A., F. 123°.

m-Bromthiobenzoesäure, BrC_6H_4COSH , hellgelbes Kristallpulver (aus PAc.), F. 58°, ll. in A., Ä., Bzl. — *m-Brombenzoyldithiomethylcarbamate*, $BrC_6H_4CONHCSSCH_3$, verzerrte Nadeln (aus 95% ig. A.), F. 124°. — *m-Brombenzoyldithioäthylcarbamate*, $BrC_6H_4CONHCSSC_2H_5$, nadelförmige Prismen (aus A.), F. 131°. — *m-Brombenzoyldithiobenzylcarbamate*, $BrC_6H_4CONHCSSCH_2C_6H_5$, prismatische Kristalle (aus A.), F. 113°.

p-Bromthiobenzoesäure, BrC_6H_4COSH , farblose, flache Prismen (aus A.), F. 78 bis 79°. Gibt beim Erwärmen mit Phenylisothiocyanat *p-Brombenzoylanilid*, $BrC_6H_4CONHC_6H_5$, Platten (aus A.), F. 201–202° (RAVEILL, LIEBIGS Ann. 222. 178, gibt F. 197° an). Dasselbe Anilid wurde beim Erwärmen der Thiosäure mit Anilin erhalten. — *p-Brombenzoyldithiomethylcarbamate*, $BrC_6H_4CONHCSSCH_3$, verzerrte Nadeln (aus A.), F. 152°. — *p-Brombenzoyldithioäthylcarbamate*, $BrC_6H_4CONHCSSC_2H_5$, hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 116°.

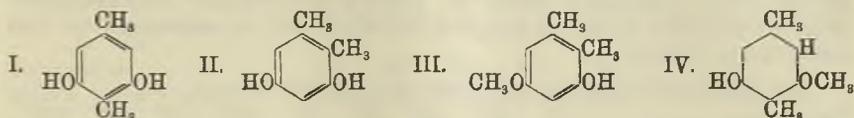
m-Nitrothiobenzoesäure, $NO_2C_6H_4COSH$, hellgelbe, prismatische Kristalle (aus verd. A.), F. 89–90°, unl. in W., ll. in Aceton, w. A., Bzl. Ist in feuchtem Zustande unbeständig. Na-Salz, $C_7H_5O_3NSNa$, unregelmäßige Prismen (aus 95% ig. A.), ll. in W. — *m-Nitrobenzoylanilid*, $NO_2C_6H_4CONHC_6H_5$, Platten (aus A.), F. 154° (vgl. SCHOTTEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2245). — *m-Nitrobenzoyldithiomethylcarbamate*, $NO_2C_6H_4CONHCSSCH_3$, gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 162°, ll. in Bzl., wl. in A. — *m-Nitrobenzoyldithioäthylcarbamate*, $NO_2C_6H_4CONHCSSC_2H_5$, gelbe Prismen (aus A.), F. 158°, wl. in k. A. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1454–61. Oktober. [16/7.] New-Haven, Conn. Sheffield Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

J. Herzig u. F. Wenzel, *Studien über Kernalkylierung bei Phenolen*. I. Abhandlung. (Vgl. KURZWEIL, Monatshefte f. Chemie 24. 881; C. 1904. I. 513.) Die Vf. studierten die *Methylierung des Orcins und der Orcincarbonsäure*. Der Gang der Rk. scheint ein komplizierter zu sein, die geringste Änderung in der Konzentration und in der Temperatur ist von Einfluss auf die Natur der sich bildenden Körper. Auch wurden bei der Orcincarbonsäure verschiedene Körper erhalten, je nachdem die Rk. in methyl- oder äthylalkoh. Lsg. vor sich ging. Die Orcincarbonsäure scheint zur B. des höchsten kernmethylierten Prodd. (Tetramethylorcine) befähigt zu sein, als das Orcin selbst. Vielleicht entsteht bei der S. mit Alkali das Salz, das dann durch Kernmethylierung in den Methylengruppen u. Abspaltung von CO_2 in das Tetramethylorcine übergeführt wird. Beim Orcine wurde nur in äthylalkoh. Lsg. gearbeitet; dort scheint das Ausgangsmaterial, ob wasserhaltiges oder wasserfreies Orcine, auf die Mengenverhältnisse der gebildeten Körper von Einfluss zu sein. Beim Resorcine scheint die B. echter Äther vorherrschender zu sein als beim Orcine.

I. Methylierung von Phloroglucine. *Phloroglucine* scheint in äth. Lsg. wesentlich in der Enolforn zu reagieren, denn es gibt mit Diazomethan hauptsächlich Trimethyläther neben wenig Mono- und Dimethyläther, das gleiche Verhältnis lässt sich konstatieren bei Alkylierung mit Dimethylsulfat; mit Methyljodid und Na-Methylat bilden sich Trimethyläther und (wie bei Dimethylsulfat auch) geringe Mengen kaliunl. ölig, kernmethylierter (?) Prodd. Für die Kernmethylierung scheint die Rk. der Lsg. stets alkal. bleiben zu müssen. — *Trimethyläther*, $C_6H_3(OCH_3)_3$, weisse Nadeln (aus verd. A.), F. 50–52°, unl. in KOH, l. in Ä.

II. Über die Kernmethylierung der Orcincarbonsäure u. des Orcins.

(Von E. Hornstein.) *Orcincarbonensäure*; zur Darst. (vgl. v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 1984) löst man 250 g Orcin in 750 ccm W., trägt nach und nach 1000 g KHCO_3 ein und kocht 4 Stunden unter Rückfluß. Kristalle (aus Alkohol), F. 152°; gibt mit Methyljodid und Alkali neben Tetramethylorcincarbonensäure und einem Dimethylätherester der Methylorcincarbonensäure in methylalkoholischer Lsg. β -Orcin (I), in äthylalkoh. Lsg. ein diesem isomeres Methylorcincarbonensäure (II). — *Tetramethylorcincarbonensäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$; glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol), säulenartige Prismen (aus Bzl.), F. 63°, Kp₁₇, 128°, leicht löslich in Bzl., unl. in Alkalien, sehr zersetzlich. — *Methyläthersäure der Methylorcincarbonensäure*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3(\text{OCH}_3)_2 = \text{C}_9\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2\text{CO}_2\text{H}$; quadratische Blättchen (aus Ä.), F. 183° (aus Bzl.) unter Zers. u. CO_2 -Entw. — *Methylester der Methyläthersäure*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}(\text{OCH}_3)_2$; Kristalle (aus verd. Essigsäure), F. 84°, Kp₁₈, 175–180°; mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH u. A. wird ein Methoxyl zur S. verseift. — β -Orcin, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ (I); tetragonale Blätter (aus W.), glänzende Nadeln (aus Bzl.),



F. 162–163°, swl. in Bzl., l. in Alkali, wird von Diazomethan nicht verändert. — *Diacetylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$; weiße Nadeln (aus A.), F. 69°. — *Methylorcincarbonensäure*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ (II); seidenartig glänzende Nadeln (aus Bzl.), F. 115–117°, Kp₁₉, 170–180°, wird von Diazomethan methyliert, vermutlich zum *Methyläther* (III), Kristalle (aus Bzl.), F. 83°, Kp₂₀, 192–202°. — *Brommethylorcincarbonensäure*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$; aus Methylorcincarbonensäure (II) u. Br in Eg.; Kristalle aus 50%ig. Essigsäure, F. 142°.

Aus Orcin, Methyljodid und Alkali in äthylalkoh. Lsg. entstehen die *Verb.* ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$), Kristalle (aus A.), F. 187–192° unter Zers. u. Gasentw., fast unl. in Bzl., l. in Alkali, β -Orcinmonomethyläther, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (IV.) Kristalle (aus Bzl.), F. 118–121°, Kp₁₇, 160–170°, unl. in Alkali, gibt mit schwefliger S. in Ä. β -Orcin und ein *Dimethylorcincarbonensäure*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$, von noch unbekannter Konstitution, weiße Nadeln (aus Bzl.), F. 145–147°, Kp₁₇, 160–170°, l. in Alkali. (Monatshefte f. Chemie 27, 781–802, 31/10. [15/6.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.)

BLOCH.

Artur Fürth, *Beiträge zur Kenntnis der Hydramide*. Der Vf. versuchte die Verdrängung der mit Doppelbindung am N hängenden Aldehydreste in Hydramiden, um gemischte Hydramide $\begin{matrix} \text{R}\cdot\text{CH}:\text{N} \\ \text{R}\cdot\text{CH}:\text{N} \end{matrix} > \text{CH}\cdot\text{R}_1$ darzustellen. Das gelang indes nicht, die Verdrängung der Aldehydreste durch den zweiten Aldehyd ging, wo sie eintrat, stets weiter, so daß alle Aldehydreste durch den verdrängenden Aldehyd ersetzt wurden. In äth. Lsg. können im Hydrobenzamid, Hydro-p-tolylamid, Hydroacetylamid und Anisylamid, wohl in allen in Ä. l. Hydramiden, so die R·CH-Gruppe durch die m-NO₂·C₆H₄·CH-Gruppe verdrängt werden, eine Verdrängung im Hydrobenzamid u. Hydro-p-tolylamid durch Furfural, Piperonal, Anisaldehyd u. Salicylaldehyd konnte Vf. bisher nicht erreichen. — *Hydrobenzamid*, F. 102° (aus Ä. oder Chlf. + Methylalkohol); gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt NH₃, Toluol, gelbgrüne Nadelchen vom F. ca. 250° (polymeres Tolunitril (?) nach GATTMANN, S. 602) und *Trimethyllophin*, C₂₄H₂₂N₂, gelbe, seidenglänzende Nadelchen (aus Ä.), F. 235°. — *Hydro-p-tolylamid*, C₂₁H₂₄N₂; Darst. durch Schütteln von p-Tolylaldehyd mit überschüss. wss. NH₃; prismatische Kristalle (aus Ä. + A.), F. 91°, l. in A., Methylalkohol, Chlf., Bzl. und Äther; gibt bei 130–140° *Trimethylamarin*, C₂₄H₂₄N₂ + $\frac{1}{2}$ H₂O; sechsseitige Säulen (aus Ä. + A.), sintert bei 119–120°, ist bei 136° vollständig geschmolzen, bei 127° steigen Gasbläschen auf, schmilzt bei

längerem Erhitzen bei 125° unter schwach gelblicher Färbung, l. in h. A. — HCl-Salz, weiße Kristalle, l. in h. A. — *p*-Trinitrohydrobenzamid, $C_{21}H_{15}O_6N_6$, aus *p*-Nitrobenzaldehyd und konz. wss. NH_3 . Gelbe Flocken, färbt sich bei 160—170° dunkel, wl. in A. u. Methylalkohol, nahezu unl. in Bzl. u. Ä., ll. in Chlf. — *m*-Trinitrohydrobenzamid, $C_{21}H_{15}O_6N_6$; aus Hydrobenzamid, Hydro-*p*-tolylamid, Hydro-salicylamid oder Anisylhydrat in Ä. u. *m*-Nitrobenzaldehyd; weiße, dünne, mkr. Nadeln (aus Bzl.), F. 160°, unl. in W. und Ä., wl. in A., l. in Bzl. (Monatshefte f. Chemie 27. 839—48. 31/10. [12/7.*] Prag. Chem. Lab d. deutsch. Univ.) BLOCH.

B. Menshutkin, Über Ätherate der Halogenverbindungen des Magnesiums. X. Mitteilung. Verbindungen des Magnesiumbromids und -jodids mit Aldehyden, Ketonen und Acetalen. (Fortsetzung von S. 1719.) Durch Einw. des Benzaldehyds, Acetons, Chloralhydrats, Methylals, Acetals und des Orthoameisensäureäthylesters auf die Ätherate $MgX_2 \cdot 2\text{Ä}$ erhielt Vf. folgende kristallinische Additionsverbb.: $MgBr_2 \cdot 3C_6H_5CHO$, F. 159°, u. $MgJ_2 \cdot 6C_6H_5CHO$, F. 139°, in weissen, an der Luft zerfließlichen Blättern.

Die Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 3C_6H_5CHO$ in C_6H_5CHO betrug:

Temperatur	0°	20°	40°	60°	80°	100°	110°	120°	130°
Mol.-% Doppelverb. . .	0,15	0,23	0,32	0,41	0,53	0,73	0,91	1,32	2,16
Temperatur	140°	145°	146°	147°	148°	150°	153°	156°	159°
Mol.-% Doppelverb. . .	4,35	11,1	28,12	38,64	53,42	62,26	74,0	87,23	100,0

Die Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6C_6H_5CHO$ in C_6H_5CHO :

Temperatur	0°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Mol.-% Doppelverb. . .	0,38	0,46	0,53	0,64	0,78	0,95	1,14	1,41	1,80
Temperatur	100°	110°	120°	125°	130°	133°	136°	138°	139°
Mol.-% Doppelverb. . .	2,54	4,06	7,16	11,38	25,3	41,58	65,2	81,88	100,0

Die beiden Kristallacetone: $MgBr_2 \cdot 3CH_3COCH_3$, F. 92°, und $MgJ_2 \cdot 6CH_3COCH_3$, F. 106,5°, ebenfalls sehr zerfließlich. Über konz. H_2SO_4 verlieren sie ihr Aceton.

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 3CH_3COCH_3$ in CH_3COCH_3 .

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	74°
Mol.-% Doppelverb. . .	0,03	0,05	0,08	0,11	0,15	0,2	0,25	0,32	2,56
Temperatur	75°	76°	78°	80°	84°	86°	88°	90°	92°
Mol.-% Doppelverb. . .	13,85	28,9	37,4	44,54	58,73	67,08	76,8	87,08	100,0

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6CH_3COCH_3$ in CH_3COCH_3 .

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	75°
Mol.-% Doppelverb. . .	0,48	0,54	0,60	0,66	0,74	0,85	1,04	1,63	2,27
Temperatur	80°	85°	90°	95°	97,5°	100°	102,5°	105°	106,5°
Mol.-% Doppelverb. . .	3,57	5,81	11,81	26,95	39,76	53,17	66,73	85,72	100,0

Unter dem Einfluss von Feuchtigkeit zerfallen die Lsgg. der Kristallacetone in zwei nicht mischbare Schichten. Sonst ähneln ihre Löslichkeitskurven denjenigen der Doppelverb. mit Estern. — Acetaldehyd gab die Verb. $MgBr_2 \cdot 3CH_3CHO$, welche in quadratischen Tafeln kristallisierte. F. ca. 80°. — Geschmolzenes Chloralhydrat wirkte auf $MgBr_2 \cdot 2\text{Ä}$ sehr energisch ein. Die sich dabei bildende Verb. $MgBr_2 \cdot 3CCl_2CH(OH)_2$ konnte aber nicht isoliert werden, da Chloralhydrat bereits bei seinem F. fast vollständig dissociiert ist. Mit Methylal erhielt Vf. die Verb. $MgBr_2 \cdot 2CH_2(OCH_3)_2$, F. 112°, deren Löslichkeit in Methylal betrug:

Temperatur	20°	40°	60°	80°	100°	106°	106°	106°	108°	110°	112°
Mol.-% Doppelverb. . .	0,06	0,09	0,12	0,15	0,19	0,23	5,0	58,4	69,1	82,0	100,0.

Sie schmilzt unter ihrer Lsg. bei 106°, wobei sich das System, ebenso wie bei $MgBr_2 \cdot 2\ddot{A}$ in Ä., in zwei fl. Schichten trennt. — Die Verb. $MgJ_2 \cdot 2CH_3(OCH_3)_2$ war außerordentlich hygroskopisch, Verb. $MgJ_2 \cdot 2CH_3CH(OC_2H_5)_2$, F. 86°, bedeutend beständiger als die beiden vorgehenden. Ihre Löslichkeit in Acetal betrug:

Temperatur	20°	40°	60°	77°	77°	79°	81°	83°	85°	86°
Mol.-% Doppelverb. . .	0,03	0,06	0,09	0,12	72,5	77,3	82,8	89,0	96,0	100,0.

Sie schmilzt also ebenfalls unter ihrer Lsg. bei 77°. — Schliesslich erhielt Vf. mit dem Orthoameisensäureäthylester die Verb. $MgBr_2 \cdot 2CH(OC_2H_5)_2$, F. 114°, deren Löslichkeit in dem Ester betrug:

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
Mol.-% Doppelverb. . .	3,7	3,9	4,2	4,6	5,1	5,8	6,7	7,9
Temperatur	80°	85°	90°	95°	100°	105°	110°	114°
Mol.-% Doppelverb. . .	9,5	11,3	13,9	17,5	23,4	37,3	69,7	100,0.

(Iswiestja d. Petersburger polytechn. Inst. 1906. 6. 39--75. 10/11. [1/5.] Sep. v. Vf.)
V. ZAWIDZKI.

B. Menshutkin, Über Ätherate der Halogenverbindungen des Magnesiums.
XI. Mitteilung. *Einwirkung des Anilins und Phenylhydrazins auf die Ätherate; Verbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit Anilin und Phenylhydrazin.* Die Amine reagieren im allgemeinen sehr leicht mit den Diätheraten $MgX_2 \cdot 2\ddot{A}$ unter B. entsprechender Additionsverb. In dieser Richtung untersuchte Vf. am eingehendsten das System: $MgBr_2 + \text{Anilin}$. Sein Erstarrungsdiagramm besteht wenigstens aus drei sich schneidenden Kurvenzweigen, nämlich: der Löslichkeitskurve der Verb. $MgBr_2 \cdot 6C_6H_5NH_2$ (rhombische Blätter), die sich bis zu 103° und der Zus. $MgBr_2 \cdot 23,5C_6H_5NH_2$ erstreckt; an dieselbe schließt sich die Löslichkeitskurve der Verb. $MgBr_2 \cdot 4C_6H_5NH_2$ (lange Nadeln) an, die ihrerseits bis zu 237° und der Zus. $MgBr_2 \cdot 5,87C_6H_5NH_2$ läuft, wo die Löslichkeitskurve der Verb. $MgBr_2 \cdot 2C_6H_5NH_2$ (kleine Kriställchen) ansetzt. Diese letztere wurde nur bis zu 270° verfolgt.

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 6C_6H_5NH_2$ in Anilin.

Temperatur	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
Mol.-% Doppelverb. . .	0,51	0,59	0,67	0,77	0,87	1,05	1,30
Temperatur	80°	90°	95°	100°	102°	103°	
Mol.-% Doppelverb. . .	1,71	2,39	2,86	3,63	4,56	6,0.	

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 4C_6H_5NH_2$ in Anilin.

Temperatur	103°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°
Mol.-% Doppelverb. . .	4,87	4,90	5,00	5,11	5,23	5,37	5,54	5,76
Temperatur	180°	190°	200°	210°	220°	230°	234°	237°
Mol.-% Doppelverb. . .	6,22	6,7	7,7	9,6	11,7	16,0	23,7	34,9.

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 2C_6H_5NH_2$ in Anilin.

Temperatur	237°	240°	250°	260°	270°
Mol.-% Doppelverb. . .	34,9	35,5	36,3	37,3	38,6.

Das Erstarrungsdiagramm des Systems: $MgJ_2 + \text{Anilin}$ besteht aus zwei sich schneidenden Löslichkeitskurven: der Verb. $MgJ_2 \cdot 6C_6H_5NH_2$, die sich bis

189° und der Zus. $MgJ_2 \cdot 10,9C_6H_5NH_2$ erstreckt, und der sich an dieselbe anschließenden Löslichkeitskurve der Verb. $MgJ_2 \cdot 4C_6H_5NH_2$, die nur bis 230° bestimmt wurde. Beide Verbb. wurden isoliert und analysiert. Aus Methylalkohol, resp. A. umkristallisiert, erhielt man die erste in rhombischen Kristallen, die zweite in Tafeln.

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6C_6H_5NH_2$ in Anilin.

Temperatur	0°	20°	40°	60°	80°	90°	100°	110°
Mol.-% Doppelverb. . . .	0,38	0,40	0,43	0,47	0,51	0,54	0,58	0,67
Temperatur	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°	188°
Mol.-% Doppelverb. . . .	0,85	1,02	1,48	2,2	4,1	6,4	10,6	16,8.

Bekanntlich bildet Phenylhydrazin sehr leicht Additionsverbb. mit den verschiedensten Metallsalzen, die hauptsächlich von MORTESSIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 1242. 1306. 1529; 125. 183. 611. 714; 127. 722; 128. 1336; C. 97. II. 297. 354. 524. 1177; 98. I. 96; II. 1262; 99. II. 110) untersucht wurden. Die meisten dieser Verbb. schmelzen ohne Zers. und lassen sich aus W. und A. umkristallisieren. Auch mit $MgBr_2$ bildet es zwei Additionsverbb., nämlich: $MgBr_2 \cdot 6C_6H_5NHNH_2$, lange Nadeln, und $MgBr_2 \cdot 4C_6H_5NHNH_2$, Blätter. Die Löslichkeitskurve der ersten erstreckt sich bis zu 100° u. der Zus. $MgBr_2 \cdot 12,4C_6H_5NHNH_2$.

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 6C_6H_5NHNH_2$ in Phenylhydrazin.

Temperatur	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	99°
Mol.-% Doppelverb. . . .	0,44	0,68	0,92	1,5	2,50	3,9	6,0	9,2	13,5.

(Iswiestja d. Petersburger polytechn. Inst. 1906. 6. 77—100. 10/11. [14/5.] Sep. v. Vf.)
v. ZAWIDZKI.

B. Menschutkin, *Über Ätherate der Halogenverbindungen des Magnesiums*. XII. Mitteilung. *Über Verbindungen des Magnesiumbromids und -jodids mit Derivaten der Kohlensäure*. Geschmolzenes Urethan reagiert mit $MgBr_2 \cdot 2\text{Ä}$ unter bedeutender Wärmeentw., indem es die Verbb.: $MgBr_2 \cdot 6CONH_2OC_2H_5$, Oktaeder, F. 91,5°, oder $MgBr_2 \cdot 4CONH_2OC_2H_5$, lange, dünne Blättchen, F. 123°, bildet. Das Erstarrungsdiagramm des Systems: Urethan + $MgBr_2$ besteht aus folgenden drei Kurvenästen: 1. der Löslichkeitskurve des Urethans in $MgBr_2$, die von 49°, dem F. des reinen Urethans, bis zu 35°, dem F. des eutektischen Gemisches $MgBr_2 \cdot 11,9CONH_2OC_2H_5$ verläuft; 2. der Löslichkeitskurve der Verb. $MgBr_2 \cdot 6CONH_2OC_2H_5$, die bis 91°, entsprechend dem Gemisch $MgBr_2 \cdot 6,35CONH_2OC_2H_5$ reicht; und 3. der Löslichkeitskurve der Verb. $MgBr_2 \cdot 4CONH_2OC_2H_5$, die bei 123° ein Maximum aufweist. Weiter konnte die Kurve nicht verfolgt werden, da die betreffenden Gemische zu glasartigen Massen erstarrten.

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 6CONH_2OC_2H_5$ in Urethan.

Temperatur	35°	40°	50°	60°	70°	80°	85°	90°	91,5°
Mol.-% Doppelverb. . . .	11,0	11,4	12,1	13,2	14,7	17,6	19,7	24,6	34,5.

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 4CONH_2OC_2H_5$ in Urethan.

Temperatur	91°	95°	100°	105°	110°	115°	120°	122°	123°
Mol.-% Doppelverb. . . .	27,3	29,2	31,8	35,1	40,0	48,6	59,7	75,8	100,0.

Mit MgJ_2 bildet Urethan zwei Additionsverbb.: $MgJ_2 \cdot 4CONH_2OC_2H_5$ und $MgJ_2 \cdot 6CONH_2OC_2H_5$, dünne Blättchen, verwachsen zu federartigen Kristallen, F. 87°. Das Erstarrungsdiagramm des Systems: Urethan + MgJ_2 besteht ebenso wie das vorige wenigstens aus drei sich schneidenden Kurven: 1. der Löslichkeitskurve des Urethans in MgJ_2 , beginnend mit 49° und endigend bei 32°, dem F. des

eutektischen Gemisches $MgJ_2 \cdot 14,4CONH_2 \cdot OC_2H_5$; 2. der Löslichkeitskurve der Verb. $MgJ_2 \cdot 6CONH_2 \cdot OC_2H_5$, die bis 87° verläuft, wo die dritte Löslichkeitskurve der Verb. $MgJ_2 \cdot 4CONH_2 \cdot OC_2H_5$ ansetzt.

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6CONH_2 \cdot OC_2H_5$ in Urethan.

Temperatur	32°	40°	50°	60°	70°	84°	86°	87°
Mol.-% Doppelverb.	10,3	11,8	13,8	16,6	20,9	29,1	37,4	100,0.

Harnstoff bildet mit $MgBr_2$ ebenfalls zwei Verb.: $MgBr_2 \cdot 6CO(NH_2)_2$ aus W. unzersetzt in Prismen kristallisierbar und bei $167-170^\circ$ unter Zers. schmelzbar, u. $MgBr_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$, die sich ebenfalls bei $165-170^\circ$ zersetzt. Das Erstarrungsdiagramm des System Harnstoff + $MgBr_2$ besteht aus drei Kurven: 1. der Löslichkeitskurve des Harnstoffs in $MgBr_2$, beginnend in 132° und endigend bei $108,5^\circ$, dem F. des eutektischen Gemisches $MgBr_2 \cdot 26CO(NH_2)_2$; 2. der bis 130° und der Zus. $MgBr_2 \cdot 9,2CO(NH_2)_2$ sich erstreckenden Löslichkeitskurve der Verb. $MgBr_2 \cdot 6CO(NH_2)_2$, und 3. der Löslichkeitskurve der Verb. $MgBr_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$, die bei 170° und dem Gemisch $MgBr_2 \cdot 4,4CO(NH_2)_2$ endigt.

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 6CO(NH_2)_2$ in Harnstoff.

Temperatur	$108,5^\circ$	115°	120°	125°	127°	129°	130°
Mol.-% Doppelverb.	4,3	5,6	7,0	9,1	10,5	12,6	17,5.

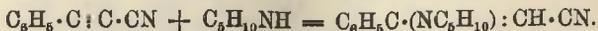
Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ in Harnstoff.

Temperatur	130°	140°	150°	160°	165°	168°	170°	171°
Mol.-% Doppelverb.	16,3	17,3	19,1	22,4	26,2	31,0	42,0	77,2.

Mit $MgBr_2$ reagiert Kohlensäurediäthylester ziemlich energisch, jedoch ohne ein kristallinisches Additionsprod. zu bilden. Mit MgJ_2 bildet er die Doppelverb. $MgJ_2 \cdot 3CO(OC_2H_5)_2$, welche längliche, quadratische Tafeln darstellt, die sich bei ca. 100° zersetzen. Sie schmilzt aber unter ihrer gesättigten Lsg. in Kohlensäurediäthylester. (Isiwistja d. Petersburger polytechn. Inst. 1906. 6. 101-24. 10/11. [14/5.] Sep. v. Vf.) V. ZAWIDZKI.

Rudolf Wegscheider, *Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren*. XV. Abhandlung. *Notiz über die Veresterung der 4-Nitroptalsäure*. (Vgl. WEGSCHEIDER, LIFSCHITZ, Monatshefte f. Chemie 21. 801; C. 1900. II. 1153; WEGSCHEIDER, BONDI, Monatshefte f. Chemie 26. 1041; C. 1905. II. 1249; vgl. auch S. 1002.) Die Reihenfolge der von H. GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 3224; C. 96 I. 412) angegebenen Veresterungsgeschwindigkeiten ist bei SS. mit wenig verschiedener Geschwindigkeitskonstante unsicher (vgl. GOLDSCHMIDT, SUNDE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 712; C. 1906. I. 1088; WEGSCHEIDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1055; C. 1906. I. 1339); tatsächlich hat A. KAILAN gefunden, daß entgegen GOLDSCHMIDT *m-Nitrobenzoesäure* durch alkoh. HCl langsamer verestert wird als *p-Nitrobenzoesäure*. Infolgedessen ist die Veresterung des zur Nitrogruppe p-ständigen Carboxyls in der 4-Nitroptalsäure (B. von 4-Nitroptal-1-estersäuren aus der S. und Alkoholen, dem Anhydrid und Alkoholen, aus sauren Salzen und Alkyljodiden) nicht als Unregelmäßigkeit anzusehen, sondern steht mit den vom Vf. aufgestellten Regeln im Einklang. Dann ist auch bei der B. gleicher Estersäuren durch Veresterung der 4-Nitroptalsäure mit Alkoholen oder durch Halbverseifung der Neutralester nicht die Veresterung der S. als die abnorm verlaufende Rk. anzusehen, sondern die Halbverseifung, bei welcher auch sonst bisweilen ein abnormer Verlauf beobachtet wurde. (Monatshefte f. Chemie 27. 777 bis 780. 31/10. [12/7.*] Wien. I. Chem. Lab. der Univ.) BLOCH.

Ch. Moureu u. H. Lazennec, *Kondensation der Acetylnitrile mit den Aminen. Allgemeine Methode zur Synthese der β -substituierten, β -aminosubstituierten Akrylsäurenitrile.* Die Acetylnitrile, $R \cdot C : C \cdot CN$, kondensieren sich mit der äquimolekularen Menge eines primären oder sekundären, aliphatischen Amins glatt zum entsprechenden β -substituierten, β -aminosubstituierten Akrylsäurenitril:



Zweckmäßig wird die Rk. in Ggw. eines Verdünnungsmittel, z. B. A., ausgeführt. Die aromatischen Amine reagieren gleichfalls mit den Acetylnitrilen, aber im allgemeinen nur langsam und weniger glatt, als die aliphatischen Amine. Die β -substituierten β -aminosubstituierten Akrylsäurenitrile sind sehr beständig gegen wss. u. alkoh. Alkalilauge, dagegen außerordentlich empfindlich gegen SS., durch die sie unter Rückbildung des Amins in die entsprechende β -Ketonensäurenitrile verwandelt werden. Hierzu genügt bereits eine äth.-alkoh. Lsg. von Pikrin- oder Oxalsäure. Dargestellt wurden aus Diäthylamin, Benzylamin u. Piperidin einerseits und Amyl-, Benzyl- u. Phenylpropionsäurenitril andererseits folgende 7 Verb. β -Amyl- β -benzylaminoakrylsäurenitril, $C_6H_{11} \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) : CH \cdot CN$, F. 64–65°. — β -Amyl- β -piperidylakrylsäurenitril, $C_6H_{11} \cdot C(NC_5H_{10}) : CH \cdot CN$, D²⁴. 0,950, K_p 23. 218–219° (korr.). — β -Hexyl- β -benzylaminoakrylsäurenitril, $C_6H_{13} \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) : CH \cdot CN$, F. 48°. — β -Hexyl- β -piperidylakrylsäurenitril, $C_6H_{13} \cdot C(NC_5H_{10}) : CH \cdot CN$, D²⁴. 0,943, K_p 27. 236–238° (korr.). — β -Phenyl- β -benzylaminoakrylsäurenitril, $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) : CH \cdot CN$, F. 86°. — β -Phenyl- β -diäthylaminoakrylsäurenitril, $C_6H_5 \cdot C[N(C_2H_5)_2] : CH \cdot CN$, F. 70°. — β -Phenyl- β -piperidylakrylsäurenitril, $C_6H_5 \cdot C(NC_5H_{10}) : CH \cdot CN$, F. 92°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 553–55. [15/10.*]) DÜSTERBEHN.

B. Ciusa, *Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone vom Typus $R \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COR$* (vergl. Vf. und MINUNNI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 420; C. 1906. I. 136). *Cinnamylidenacetophenon*, $C_6H_5CH : CH \cdot CH : CH \cdot COC_6H_5$, liefert mit Hydroxylaminchlorhydrat in sd. alkoh. Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat zum größten Teil ein *Cinnamylidenacetophenonhydroxylaminoxim*, $C_6H_5CH : CH \cdot CH : CH \cdot C(: NOH)C_6H_5NH_2 \cdot OH$. Das *Cinnamylidenaceton*, $C_6H_5CH : CH \cdot CH : CH \cdot COCH_3$, gibt unter den gleichen Bedingungen das *normale Oxim*, $C_6H_5CH : CH \cdot CH : CHC(: NOH)CH_3$.

Experimenteller Teil. Bei 6-stünd. Kochen einer alkoh. Lsg. von 7,4 g Cinnamylidenaceton, 12 g Natriumacetat u. 5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 180 cem A. am Rückfluschkühler wurde das bereits von M. SCHOLTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1730; C. 95. II. 448) beschriebene Cinnamylidenacetonoxim, $C_{17}H_{15}ON$, F. 153°, erhalten. Auf analoge Weise entstand aus 10 g Cinnamylidenacetophenon, 12 g Natriumacetat u. 5 g Hydroxylaminchlorhydrat in insgesamt 150 cem A. das *Cinnamylidenacetonhydroxylaminoxim*, $C_{17}H_{15}O_2N_2$, farblose Nadeln (aus A.), F. 161°, zl. in A. und Chlf., wl. in Ä. und Bzl., unl. in W., sl. in Essigsäure, unl. in Ammoniak, mit Acetanhydrid und C_6H_5COCl leicht verharzend. Die Eg.-Lsg. gibt mit konz. HNO_3 eine grüne Färbung mit blauer Fluoreszenz. In den Mutterlauge findet sich das bereits von M. SCHOLTZ (l. c.) beschriebene *normale Oxim des Cinnamylidenacetophenons*, $C_{17}H_{15}ON$, das aber, entgegen diesem Forscher, statt bei 131° bei 135° schm. — Bei der Reduktion des Cinnamylidenacetophenonhydroxylaminoxims (10 g) in 250 cem Amylalkohol mit Na wurde ein farbloses Öl erhalten, das durch C_6H_5COCl in 10%ig. KOH-Lsg. in ein *Monobenzoylprod.*, $C_{17}H_{15}N_2COC_6H_5$, feine Nadeln, l. in allen organischen Solvenzien, F. 226°, übergeführt wurde. Weitere Unters. über die Konstitution dieses Reduktionsprod. sind im Gange. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 455–59. 7/10. Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

G. B. Frankforter und Francis C. Frary, *Die Chlor-Hydrochloride des Pinens und Firpens*. Das für die vorliegenden Unterss. benutzte *Pinen* wurde gewonnen durch Dest. des gewöhnlichen weissen Terpentins mit Wasserdampf und so häufig wiederholte Fraktionierung des getrockneten Destillates, dafs es konstant bei 156 bis 157° siedete. Zus. und physikalische Eigenschaften entsprachen vollkommen denen des reinen Pinens. *Firpen*, $C_{10}H_{16}$, wurde auf dieselbe Weise aus dem rohen Harze der Douglas-Fichte (vgl. das folgende Ref.) dargestellt. Geruch, D., Brechungsindex, optische Aktivität und auch die chem. Eigenschaften sind von denen des Pinens verschieden. Die physikalischen Eigenschaften beider Terpene sind: 1. *Pinen*, Kp. 156—157°, D.²⁰ 0,8647, Brechungsindex bei 20° 1,46336, optische Aktivität $[\alpha]_D = +14,34^\circ$. 2. *Firpen*, Kp. 153—153,5°, D.²⁰ 0,8598, Brechungsindex bei 20° 1,47299, optische Aktivität $[\alpha]_D = -47,2^\circ$.

Pinenhydrochlorid, nach den üblichen Methoden dargestellt, enthält eine grosse Menge ölicher und harziger Verunreinigungen, von denen es nur sehr schwer befreit werden kann. Ein reines Prod. erhält man nach folgender Methode. In ein auf 0° abgekühltes Gemisch gleicher Volumina von reinem *Pinen* u. trockenem Chlf. wird trockner HCl, anfangs sehr langsam, bis zur Sättigung eingeleitet. Nach der Sättigung wird ein gleiches Volumen W. zugesetzt und die überschüssige S. durch Natriumdicarbonat entfernt. Das Gemisch wird dann sofort der Dampfdest. unterworfen. Das zuerst übergehende Chlf. enthält eine grosse Menge Hydrochlorid, der Hauptanteil bleibt aber nach völliger Entfernung des Chlf. im Kolben zurück und kondensiert sich bei weiterer Dest. im Kühler in fast reiner Form. Gegen Ende der Dest. geht ein leicht mit dem Hydrochlorid mischbares und schwer von ihm zu trennendes Öl über, das Hydrochlorid mufs deshalb vorher aus dem Kühler entfernt werden. Nach 2—3maliger Kristallisation aus A. schmilzt das so dargestellte Hydrochlorid bei 130—131°. Die angegebene Methode wurde bei der Darst. aller Hydrochloride und Hydrobromide des Pinens, Firpens und des Terpens aus *Pinus resinosa* (vgl. das folgende Ref.) angewendet. — *Pinenpentachlorhydrochlorid*, $C_{10}H_{11}Cl_5HCl$. B. Eine bekannte Menge *Pinenhydrochlorid* wird in der fünffachen Menge Chloroform gelöst. Die Lösung wird unter Rühren mit den gleichen Gewichtsmengen Wasser und $KMnO_4$ versetzt und dann vorsichtig HCl (D. 1,2) zugefügt. Nach einigem Stehen in verschlossener Flasche werden von Zeit zu Zeit neue Mengen $KMnO_4$ und HCl zugesetzt. Dies wird ca. 1 Woche lang fortgesetzt und dafür gesorgt, dafs der Lsg. überschüssiger Chlor zugeführt wird. Die Chlf.-Lsg. wird nun vom W. getrennt, einige Tropfen A. zugefügt, zur Trockne verdampft und der Rückstand nach der Entfärbung der äth. Lsg. mit Tierkohle mehrmals aus A. kristallisiert. Farblose, reguläre, dem ursprünglichen Hydrochlorid ähnliche Kristalle, F. 173—174°, zerfliessen in den Dämpfen von Ä. u. Chlf. Verss., die Verb. direkt aus *Pinen* zu erhalten, verliefen negativ. — Wird in eine Lsg. von *Pinenhydrochlorid* in Chlf. im direkten Sonnenlichte 8 Stunden lang trocknes Chlor eingeleitet, so wird nach dem Verdunsten des Chlf. *Pinenhexachlorhydrochlorid*, $C_{10}H_{10}Cl_6HCl$, als ein dem Pentachlorid ähnlicher Rückstand erhalten. F. 218°. Kristallisiert man das Hexachlorhydrochlorid aus CCl_4 um und verdampft nach dem Kristallisieren der Hexachlorverb. die Mutterlauge, so hinterbleibt eine steife, nicht kristallisierende M. Wird in eine CCl_4 -Lsg. dieser M. trocknes Cl_2 eingeleitet, bis die hellgelbe Färbung nach sechsständigem Stehen im hellen Sonnenlichte nicht mehr verschwindet, so wird nach dem Verdunsten des CCl_4 eine körnigem Honig ähnliche M. erhalten, der durch Extraktion mit sd. 95%igem A. die öligen Anteile entzogen werden können. Die zurückbleibenden Kristalle, die aus viel A. umkristallisiert werden können, stellen *Pinennonachlorhydrochlorid*, $C_{10}H_7Cl_9HCl$, dar. F. 263—264° (unkorr.). Ist in A. bedeutend schwerer l., als das Pentachlorhydrochlorid, ll. in Bzl., Ä., Chlf., CCl_4 . Durch alkoh. $AgNO_3$ kann

kein Cl. entfernt werden und auch eine Lsg. von Natriummethylat in absol. A. scheint nicht einzuwirken. Weder sd. HNO_3 (D. 1, 4), noch ein sd. Gemisch gleicher Teile HNO_3 und H_2SO_4 üben einen merkbaren Einfluss aus. — Brom wirkt nur schwer auf Pinenhydrochlorid ein, analysenreine Prodd. konnten nicht erhalten werden.

Verbb. des Firpens. *Firpenhydrochlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{HCl}$, schmilzt wie Pinenhydrochlorid, bei $130\text{--}131^\circ$, unterscheidet sich aber von diesem durch gröfsere Flüchtigkeit, gröfsere Löslichkeit in nahezu allen üblichen Lösungsmitteln und einem etwas anderen Geruch. Aus Ä. und CCl_4 scheidet es sich amorph aus. Wesentlich anders als beim Pinenhydrochlorid verläuft die Einw. von Chlor. Während Pinenhydrochlorid kein Dichlorderivat, dagegen aber höher chlorierte Prodd. liefert, gibt Firpenhydrochlorid leicht *Firpendichlorhydrochlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{HCl}$, aber keine höher chlorierten Prodd. Das Dichlorhydrochlorid ist weniger flüchtig und weniger in A. l., als das Hydrochlorid, aber leichter l., als Pinenpentachlorid. — *Firpenhydrobromid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{HBr}$, ist vom Pinenhydrobromid (F. 90°) durchaus verschieden. Federige, gut ausgebildete Kristalle, F. 102° , l. in nahezu allen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, riecht ausgesprochen nach Kampfer. — Für das Firpen ist auch charakteristisch, dafs es im Gegensatz zum Pinen kein kristallinisches Nitrosochlorid gibt. Während sich aus dem Pinen das Nitrosochlorid leicht darstellen liefs, konnten bei wiederholten Verss. mit Firpen nur geringe Mengen einer öligen nicht analysierbaren Subst. erhalten werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1461—67. Okt. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) ALEXANDER.

G. B. Frankforter, *Der Terpentin und die Terpene der Rottanne (Norway Pine) und der Douglasfichte*. Sowohl die Rottanne (Norway Pine, *Pinus resinosa*), als auch die Douglasfichte (*Pseudotsuga taxifolia*), von denen erstere hauptsächlich in den nördlichen, letztere in den westlichen Staaten Nordamerikas vorkommt, enthält beträchtliche Mengen Terpentin, der durch Anzapfen der Bäume der in den Südstaaten bei *Pinus taeda* üblichen Gewinnungsmethode, nicht in erheblichen Mengen gewonnen werden kann. Vf. berichtet über Verss., den Gehalt der verschiedenen Teile des Holzes an Terpentinöl und Kolophonium zu bestimmen u. eine rationelle Methode zur Gewinnung dieser Prodd. zu ermitteln. Sowohl bei der Rottanne, wie auch bei der Douglasfichte schwankt der Gehalt an Terpentin innerhalb weiter Grenzen. Die durch Extraktion mit den üblichen Lösungsmitteln gewonnenen Mengen schwankten bei der Rottanne zwischen 6,2 und 42,6%, bei der Douglasfichte zwischen 11,6 und 42,4%. Der aus der Rottanne durch Anzapfen gewonnene Terpentin ist farblos und leicht beweglich, der durch Extraktion gewonnene ist schwach gefärbt, im übrigen aber mit dem ersteren identisch. Eigenschaften des Terpentins der Rottanne: D^{20} 0,8137, Brechungsindex 1,478 69, $[\alpha]_D^{20} = +4^\circ$. Er enthält 22,1% Terpentinöl, 77,3% Kolophonium u. 0,6% W. Der Terpentin der Douglasfichte fliefst als vollkommen wasserklare, leicht bewegliche Fl. aus, wird an der Luft langsam viskös u. hat einen eigentümlichen aromatischen Geruch. D^{20} 0,9821, Brechungsindex bei 20° 1,517 45, $[\alpha]_D^{20} = -8,82$.

	Terpen der Rottanne		Terpen der Douglasfichte	
	Dampfdest.	Trock. Dest.	Dampfdest.	Trock. Dest.
D^{20}	0,8636	0,8666	0,8621	0,8662
Kp.	153—154 ^o	158—160 ^o	153,5—154 ^o	157—160 ^o
Brechungsindex bei 20° .	1,471 27	1,4716	1,472 99	1,472 46
$[\alpha]_D$	+17,39 ^o	-7,56 ^o	-47,2 ^o	-29,4 ^o

Die *Terpene* aus der Rottaune und der Douglasfichte sind etwas verschieden, je nachdem sie aus den Terpentinolen durch Dest. mit Wasserdampf oder aus dem Holz durch trockne Dest. gewonnen worden sind. Die physik. Eigenschaften sind in der obigen Tabelle zusammengestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1467—72. Okt. Univ. of Minnesota.) ALEXANDER.

G. Bruni und A. Contardi, *Über die doppelte Umsetzung zwischen Alkoholen und zusammengesetzten Estern.* (Gaz. chim. ital. 36. II. 356—63. — C. 1006. II. 517.)

W. A. ROTH-Greifswald.

J. Rodié, *Beitrag zur Kenntnis des Öles von Juniperus phoenicea.* (Vgl. UMNEY u. BENNETT, Pharmaceutical Journal [4] 21. 827; C. 1906. I. 237.) Das aus teilweise blühenden, aber beerenlosen Zweigen von *Juniperus phoenicea* durch Dest. über freiem Feuer in einer Ausbeute von 0,45—0,5%, gewonnene Öl zeigte die D_{15}^{20} 0,867—0,868 und das $[\alpha]_D^{20} = +2^{\circ}54'$ bis $+4^{\circ}10'$, besaß eine hell grünlichgelbe Farbe, einen mehr an Wacholder, als an Sadebaum erinnernden Geruch und war in 4—5 Vol. 90% ig. A. l. Das Öl bestand zu 92,30% aus Terpenen, größtenteils *Pinen* neben geringen Mengen von *l-Kampfen* und *Phellandren*. Die ersten Tropfen der zwischen 154 u. 180° übergehenden Fraktion besaßen einen deutlichen Acetongeruch. Die oberhalb 180° übergehende Fraktion wird noch untersucht. — Die D u. das $[\alpha]_D$ des Öles von *Juniperus phoenicea* kann also je nach dem Alter des Baumes u. der Art der Dest. auf 0,867, bezw. $+2^{\circ}54'$ sinken. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 922—25. 5/10. Grasse. Untersuchungsab. d. Firma LAUTIER FILS.)

DÜSTERBEHN.

A. E. Tschitschibabin, „*Triphenylmethyl*“ und seine Haloidverbindungen. Vf. konstatiert, daß die von HANTZSCH kürzlich (S. 755) vertretene Auffassung des GOMBERGSchen Triphenylmethyls als *Hexaphenyläthan* schon früher mit im wesentlichen gleichen Beweisgründen vom Vf. selbst verteidigt worden sei. Bezüglich des von HANTZSCH gegebenen Erklärungsversuches der Färbefähigkeit von Triphenylmethanfarbstoffen durch die Hypothese der Carboniumionen betont Vf. die Priorität GOMBERGS. Vf. bespricht kurz die verschiedenen Hypothesen, die in der Triphenylmethylfrage bisher aufgestellt sind, und betont, daß sich eine entschiedene Antwort noch nicht geben lasse. Neues experimentelles Material bringt die Arbeit nicht. (J. f. pr. Chem. [2] 74. 340—44. 19/10. [28/7.—10/8.] Moskau. Landwirtschaftl. Inst.) POSNER.

F. Kitagawa und H. Thierfelder, *Über das Cerebron.* 3. Mitteilung. (Vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. 30. 542; C. 1900. II. 1156.) Eine schnell zum Ziele führende Darst. des *Cerebrons* ist die folgende. Feinst zerriebene mit Aceton entwässerte Gehirnmasse wird erschöpfend mit Ä. gewaschen, das beim Abkühlen der äth. Filtrate auf 0° sich abscheidende wird dem Gehirnbrei zugefügt, dieser bei circa 45—50° mit 85% A. so oft ausgezogen als in den Filtraten beim Abkühlen noch nennenswerte Ndd. erfolgen. Die abfiltrierten Abscheidungen werden vereinigt, mehrmals mit A. geschüttelt. Die so erhaltene schneeweiße Masse (sog. Protagon) wird in 75% Chlf. enthaltendem Methylalkohol, 100 Teile in ca. 500 Teilen, gelöst. Die ausgeschiedenen harten, weißen Krusten werden aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert, zum Schluß in der etwa 25—30fachen Menge 20% Chlf. enthaltendem Methylalkohols h. gelöst. Der beim Erkalten sich bildende Nd. ist teils kristallinisch, teils amorph und ist schon ziemlich reines *Cerebron*. Zur Entfernung des noch vorhandenen Phosphors fügen Vf. zu einer h. Lsg. des *Cerebrons* in 10% Chlf. enthaltendem Methylalkohol eine h. Lsg. eines Zinkreagens (eine Auflösung von Zinkhydroxyd in Methylalkohol, die durch Einleiten von NH_3 in das in Methylalkohol suspendierte Zinkhydroxyd und Zufügen von Ammoniumacetat bewirkt wird),

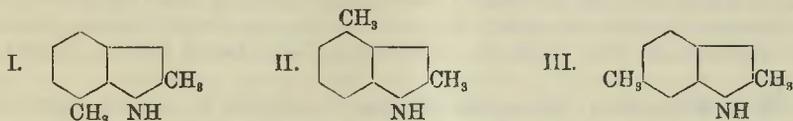
kochen und filtrieren den phosphorreichen Nd. ab. Der aus dem klaren Filtrat beim Erkalten sich abscheidende Nd. wird abfiltriert, in 10% Chlf. enthaltendem Methylalkohol gel. — Aus dem erkaltenden Filtrat fällt das Cerebron in Form glitzernder Kristallblättchen aus. Im Vakuum getrocknet, stellt es eine zusammenhängende verfilzte, silberweiße glänzende und glitzernde Masse von elastischer Beschaffenheit dar. — Das Cerebron dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts; für eine etwa 5%ige Lsg. in 75% Chlf. enthaltendem Methylalkohol $[\alpha]_D$ im Mittel von 3 Bestst. $+ 7,6^\circ$. — Als Spaltungsprod. des Cerebrons gewonnenes Sphingosin (Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 21; C. 1904. II. 1550) ist keine einheitliche Substanz. Bei der Spaltung des Cerebrons mittels methylalkoh. H_2SO_4 erhaltenes *Basensulfat* besteht mindestens aus zwei verschiedenen Körpern, von denen der eine viel leichter in A. l. ist. Das II. Sulfat scheidet sich aus h. alkoh. Lsg. in knolligen, drüsigten Formen, das wl. in spielsigen, vielfach mit kleinen Nadeln besetzten Kristallen, auch in kleinen zu Rosetten vereinigten Nadelchen. Reindarst. der Sulfate ist noch nicht völlig gelungen. Hingegen liefs sich eine der Basen, die dem in A. II. Teil des Sulfatgemenges entspricht, als *Chlorid* isolieren. Fügt man zu der II. Fraktion der Sulfate in wenig A. gel. tropfenweise alkoh. HCl, so scheiden sich glitzernde Blättchen ab. Aus 10 g Cerebron wurden 0,4 g des Salzes erhalten. Das Chlorid ist in W. u. A. unl., l. in w. A. — kristallisiert in grossen, glashellen durcheinander geschobenen Tafeln mit geraden Begrenzungslinien und vielfach vollkommen rechten Winkeln. Im Vakuum getrocknet, zusammenhängende, stark silberglänzende Masse, schwer zerreibbar. Erinnt an Cholesterin, F. bei langsamem Erhitzen 132—133°. Die alkoh. Lsg. addiert Brom. Zus. $C_{19}H_{39}NO_2 \cdot HCl$. Um die *freie Base* zu erhalten, wurde die alkoh. Lsg. des Chlorids mit alkoh. Alkalilauge alkal. gemacht, mit viel W., NaOH, Ä. versetzt. Aus der konz. äth. Lsg. schied sich die Base in grossen, zentimeterlangen, nadel förmigen Kristallen ab. — Mkr. schmale, lange Blättchen. Lockere, leicht pulverisierbare Masse. Unl. in W., wl. in k. Ä., ll. in A. — Aus der alkoh. Lsg. scheidet sich auf Zusatz von alkoh. HCl das Chlorid, auf Zusatz von alkoh. H_2SO_4 das Sulfat aus. F. 87°. Beim Erhitzen der Röhrcchen schm. die Substanz zunächst, verkohlt dann unter B. weifser Dämpfe und unter einem eigentümlichen an verbrennendes Fett erinnernden Geruch. Die alkoholische Lsg. addiert Brom. Zus. $C_{19}H_{39}NO_2$. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 286—92. 31/10. [21/9.] Berlin. Chem. Abt. des physiol. Inst.)

RONA.

A. Babel, *Untersuchungen über die Bildungsweise des Methämoglobins*. (Fortsetzung von S. 1009.) Die methämoglobinbildenden Substanzen wirken nicht katalytisch, da sie, einer Blutlsg. in geringer Menge zugesetzt, bei Vermeidung störender, sekundärer Rkk. nur teilweise oder gar nicht durch Ausschütteln mit Ä. wieder gewonnen werden. Auch scheint für jeden Körper eine Dosierungsgrenze zu bestehen, unterhalb der seine Wrkg. praktisch gleich Null ist. — Es wurden die Wrkg. der reinen und der künstlich oxydierten Verbb. auf Hämoglobin im Vacuum sowie der Unterschied ihrer Wrkg. im Sauerstoffstrom und bei Abschluss der Luft bestimmt. Aus diesen Verss. ergab sich, dafs die methämoglobinbildenden Verbb. nicht als Sauerstoffüberträger dienen, da die künstlich oxydierten Verbb. weniger wirksam waren, als die nicht oxydierten. Eine direkte Oxydation liegt nicht vor; denn freier Sauerstoff wirkt der B. von Methämoglobin entgegen; auch zeigen einige reduzierende Körper (o-Aminophenol) eine intensivere Wrkg. als gewisse stark oxydierende (Chinon). — Die Rk. kann auch nicht als Reduktion aufgefaßt werden, da einige schwach oxydierende Substanzen nicht stärker methämoglobinbildend sind, als gewisse energisch reduzierende. — Die Rk. weist mit der bei der Vergiftung des lebenden Protoplasmas eintretenden eine weitgehende Analogie auf.

— Den Mechanismus der Methämoglobinbildung kann man sich folgendermaßen erklären: Das Oxyhämoglobin wandelt sich vorübergehend in Hämoglobin um; in dieser Zwischenform erleidet es durch physikalische oder chemische Agentien, die als Gifte wirken, eine molekulare Umlagerung, analog der Paralyse, welche das erste Todesstadium des lebenden Plasmas bildet. Die Änderung der inneren Struktur bedingt eine festere Bindung des Sauerstoffs und hindert ihn, seine frühere Stellung wieder einzunehmen. — Im allgemeinen bewirken alle Ursachen, die den Tod des Protoplasmas hervorrufen, in gleicher Weise die Umwandlung des Oxyhämoglobins in Methämoglobin (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 22. 216—239. 15/9. Genf. Lab. für biolog. u. pharmac. Chem.) SCHMIDT.

G. Plancher und R. Ciusa, *Über einige Kondensationsprodukte der Pyrrole* (Vgl. PLANCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2606; C. 1902. II. 646; PLANCHER und CARAVAGGI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 157; C. 1905. I. 1154 sowie PLANCHER und TORNANI, Gaz. chim. ital. 35. I. 461; C. 1905. II. 489). Beim 24-stünd. Kochen von 5 g α -Methylpyrrol in 100 g 90%ig. Essigsäure mit 10 g ZnO am Rückflusskühler wurde als Reaktionsprod. ein dichtes, braunes Öl, Kp_{20} . 180°, erhalten, dessen *Pikrat*, feine, rotbraune, an trockner Luft beständige Nadeln (aus Bzl.), $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, F. 158—159°, auf ein Dimethylindol hindeutet. Für ein solches käme Formel I. oder II. in Betracht, doch ist ihm die Formel II. eines 2,4-Dimethylindols zuzuschreiben, da es auch bei der Kondensation



des *m*-Tolylydrazons des Acetons mit $ZnCl_2$ entsteht. Dieses Hydrazon vermag aber nur ein Indol der Formel II. oder III. zu liefern. Zur Darst. des Hydrazons wurden 8 g *m*-Tolylydrazin von MEYER und LECCO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 2976; 22. 841) mit 4 g Aceton 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt u. das *Hydrazon*, Kp_{23} . 140°, dann mit der fünffachen Menge $ZnCl_2$ durch ganz kurzes Erhitzen im Ölbad bei 180° kondensiert. Das gebildete Dimethylindol, wohl identisch mit dem von DENNSTEDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 3439) beschriebenen Prod., wurde durch sein *Pikrat*, F. 158—159°, identifiziert.

In einer Nachschrift beschäftigt sich PLANCHER mit der Konstitution der früher beschriebenen Kondensationsprodd. von α, α' -Dimethylpyrrol und von α, β' -Dimethylpyrrol, für die er neue Formeln aufstellt, ohne sie jedoch für endgültige zu erklären. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 447—54. 7/10. Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

E. Léger, *Über die Konstitution des Hordenins*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 868—72. 5/10. — C. 1906. II. 889.) DÜSTERBEHN.

A. L. Lumière und A. Seyewetz, *Über die Unlöslichmachung der Gelatine durch Formaldehyd*. Die in dieser Richtung von den Verff. unternommenen Verss. hatten folgendes Ergebnis. Die in die Formaldehydsgg. eingetauchte Gelatine fixiert je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Mengen von Formaldehyd, und zwar im Maximum zwischen 4 und 4,8 g pro 100 g trockner Gelatine. Die Schnelligkeit der Absorption des Formaldehyds wächst mit der Konzentration der Formaldehydsgg. bis zu einer solchen von 10%, nimmt aber mit der Temperatur dieser Lsgg. nicht merklich zu. Der dampfförmige Formaldehyd wird von der

Gelatine wesentlich langsamer absorbiert, als die wss. Lsg., indessen ist das Maximum der Absorption in beiden Fällen nahezu das gleiche. Durch heisses Wasser wird die formolisierte Gelatine langsam zers. u. durch wiederholte Behandlung mit heissem Wasser völlig in Lsg. gebracht. Durch trocknes Erhitzen auf 110° wird der Formaldehyd der formolisierten Gelatine allmählich in Freiheit gesetzt. 15%ig HCl zerlegt die formolisierte Gelatine in der Kälte in ihre Bestandteile, ohne diese weiter zu verändern. Die formolisierte Gelatine scheint eher ein Additionsprod. von bestimmter Zus., als eine wirkliche Verb. zu sein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 872—79. 5/10.) DÜSTERBEHN.

B. Weitzenböck, *Über das Vorkommen von Isoleucin im Kasein*. Vf. untersuchte die fraktionierte Fällung der Hydrolysenprodd. des Kaseins mit Phosphorwolframsäure. In der zu allererst entstehenden Fällung wurden hauptsächlich Leucin, möglicherweise Phenylalanin und neben diesen Isoleucin erhalten; die vollkommene Reindarst. des letzteren wird durch eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung, möglicherweise eine Aminovaleriansäure erschwert. Histonbasen sind in sehr geringer Menge gefunden worden, sie dürften hauptsächlich in den späteren Fällungen auftreten. Das Isoleucin findet sich neben Leucin in flüchtigen alkal. Anteilen, die erhalten werden, wenn das Phosphorwolframat mit zur Neutralisation unzureichenden Anteilen von KOH successive vermischt, im Wasserdampfstrom destilliert wird. Wenn diese Basen mit HCl übersättigt, eingedampft und nach Zusatz von Ba(OH)₂ neuerdings destilliert werden, so geht jetzt nur mehr wenig über, und der Rückstand enthält die beiden Leucine. Einzelheiten siehe Original. (Monatshefte f. Chemie 27. 831—38. 31/10. [12/7.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

W. E. Mathewson, *Die optische Drehung von Gliadin in gewissen organischen Lösungsmitteln*. Vf. berichtet über Bestst. der optischen Drehung von Gliadin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Der Gehalt der Lsgg. betrug 0,020 25—0,050 14 g Gliadin pro cem bei 40°. Als Mittel mehrerer Bestst. wurden für $[\alpha]_D^{40}$ die folgenden Werte ermittelt: in 70%ig. Methylalkohol —95,7°, in 70%ig. A. —92°, in 60%ig. A. —96,7°, in 50%ig. A. —98,5°, in 60%ig. Propylalkohol —101,1°, in 70%ig. Phenol —123,2°, in wasserfreiem Phenol —131,8°, in p-Kresol —121,0°, in Eisessigsäure —78,9°, in Benzylalkohol —55,7°. Die abweichenden Resultate beim Benzylalkohol sind zweifellos dadurch veranlasst, dass das Gliadin bei der zum Lösen erforderlichen Erhitzung teilweise zers. worden ist. Durch denselben Fehler werden auch die anderen Bestst. beeinflusst, obgleich versucht wurde, diesen Fehler nach Möglichkeit zu vermeiden.

Es wurde auch versucht, den Gliadinegehalt von Mehl durch Digerieren mit Phenol und Polarisation des filtrierten Extraktes zu bestimmen. Die Resultate sprechen dafür, dass eine vollständige Extraktion des Gliadins erzielt wird. Es ist aber möglich, dass auch mehr oder weniger Glutenin vom Phenol gelöst wird. Die Hauptschwierigkeit bietet die Filtration der Gemische. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1482—85. Oktober.) ALEXANDER.

Physiologische Chemie.

J. G. Adami u. L. Aschoff, *Myelin, Myelinkörper und potentielle flüssige Kristalle des Organismus*. Vf. geben eine ausführliche Zusammenstellung des V. und der Eigenschaften der Myelinkörper. Dieselben sind meist doppelbrechend. Viele seifenartige Verbindungen (Cholesteryloleat, Cholinoleat) zeigen ebenfalls Doppelbrechung und vorübergehende B. von Kügelchen, die nach einigen Tagen ver-

schwinden. Diese doppellbrechenden Körper erwiesen sich als flüssige Sphärokristalle u. haben die Eigenschaft, andere Körper aufzulösen, wodurch die verschiedenen mikrochem. Rkk. der Myelinkörper bedingt werden. Fettsäuren stellen den wichtigsten Bestandteil des Myelins dar. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie B. 359—68. 24/10. [6/2.] Marburg. Pathol. Inst. d. Univ.)
BRAHM.

Charles Arragon, *Über den Blausäuregehalt der indischen Rundbohnen*. Vf. untersuchte indische Rundbohnen auf Blausäure, da solche infolge der schlechten Ernte in Europa als Ersatz für einheimische eingeführt waren, indem er Wasserdampf durch in W. aufgeschlämmtes und schwach angesäuertes Bohnenmehl leitete und das Destillat durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in Sulfoeyanat überzuführen versuchte, und fand, daß einheimische und ungarische Bohnen, sowie Erbsen und Linsen frei von Blausäure waren; in indischen Bohnen konnte er aus 100 g Mehl 3,68—4,82 mg HCN nachweisen. Diese Mengen sind aber für den Genuß nicht von Bedeutung, da bei der küchengemäßen Zubereitung die abgespaltene HCN sich verflüchtigt, dagegen dürfte der HCN-Gehalt der minderwertigen indischen Bohnen ein charakteristisches Kennzeichen bei Verfälschungen der wertvolleren ungarischen Bohnen sein. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 530—32. 1/11. [Sept.] Basel. Lab. des Verb. Schweiz. Konsumvereine.)
DITTRICH.

L. Guignard, *Die Cyanwasserstoff liefernde Bohne (Phaseolus Lunatus). Historische, botanische und chemische Studie. Neues Verfahren zum Nachweis der Cyanwasserstoffsäure*. Eine umfangreiche, die Ergebnisse fremder und eigener Arbeiten zusammenstellende Abhandlung, über deren wesentlichen Inhalt bereits früher aus den C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 545; C. 1906. I. 1273 kurz referiert worden ist. Nachzutragen ist folgendes. Sämtliche Abarten der Bohnen von Phaseolus Lunatus einschließlichsch derjenigen, welche wenig oder keinen HCN entwickeln, enthalten ein dem Emulsin analoges, sehr aktives Enzym, welches jedoch auf das Phaseolunatin der Bohnen weit energischer einwirkt, als das Emulsin der Mandeln. Die Bohnen enthalten um so mehr Enzym, je glucosidreicher sie sind. — Verd. H_2SO_4 und HCl rufen zwar in der Siedehitze eine Hydrolyse des Phaseolunatins, gleichzeitig aber auch eine je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger weitgehende Zers. der entstehenden HCN hervor. Es muß daher die Verwendung von SS. zur Hydrolyse des Glucosids vermieden werden.

Um die Gesamtmenge des in den Bohnen enthaltenen Phaseolunatins zu spalten und zu bestimmen, reicht eine 24stündige Maceration von 10—25 g der pulverisierten Bohnen mit der 5—10fachen Menge W. bei 20—30° und eine darauffolgende Wasserdampfdest. nicht aus. Der erkaltete Destillationsrückstand muß vielmehr mit 1 g pulverisierten Limabohnen (eine nahezu glucosidfreie Abart von Phaseolus lunatus) versetzt, 24 Stunden der Einw. des in diesen Bohnen enthaltenen Enzyms ausgesetzt und darauf einer neuen Wasserdampfdest. unterworfen werden. Bei Verwendung eines Pulvers von der Siebgröße 35 werden durch die erste Wasserdampfdest. nur ca. 85% des Gesamt-HCN erhalten, während der Rest erst durch die nachträgliche Enzymwrkg. abgespalten wird. Die Verwendung eines feineren Pulvers ist unzweckmäßig. Der Umstand, daß bei der Maceration der pulverisierten Bohnen mit W. ein Teil des Glucosids nicht zerlegt wird, erklärt Vf. mit der Annahme, daß die sich anfangs der Hydrolyse entziehende Glucosidmenge in den Stärkekörnern enthalten sein muß und für das Enzym erst nach erfolgter Kleisterbildung zugänglich wird.

Von wilden oder verwilderten Pflanzen stammende Javabohnen lieferten je nach ihrer Herkunft 0,050—0,312%, gefärbte Birmabohnen 0,010—0,020%, weiße Birmabohnen 0,007—0,019%, in der Provence kultivierte Capbohnen 0,008%,

in Madagaskar kultivierte Capbohnen je nach Gröfse und Farbe 0,007—0,027%, in der Provence kultivierte Limabohnen 0,005%, in den Vereinigten Staaten kultivierte Limabohnen 0,003—0,010%, in der Provence kultivierte Sievabohnen 0,004% HCN. — Für die Praxis gilt in bezug auf das Kochen der ganzen Bohnen folgendes. Durch die Maceration in reinem W. bei gewöhnlicher Temperatur bilden die Samen eine gewisse Menge HCN, welche je nach der Dauer der Maceration zwischen $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{5}$ der gesamten abspaltbaren HCN-Menge betragen kann, und die durch das Kochen entfernt wird. Bei Anwendung von 2%ig. Kochsalzlg. bildet sich in der gleichen Zeit nur etwa die Hälfte der obigen HCN-Menge. Einständiges Kochen der macerierten Bohnen entzieht ihnen mindestens die Hälfte, $1\frac{1}{2}$ —2ständiges Kochen etwa $\frac{3}{4}$ ihres Glucosidgehalts. Die Giftigkeit der gekochten, ganzen Bohnen wird also beträchtlich verringert, wenn das W., in dem sie gekocht wurden, entfernt wird. Letzteres ist natürlich unmöglich, wenn die Bohnen in zerkleinertem oder gar pulverisiertem Zustande gekocht werden. — Das *Phaseolunatin* zers. sich im Blut, ebenso im Verdauungskanal, dagegen scheint sich die HCN nicht im Magen, sondern erst im Darm zu bilden. — Die im Handel befindlichen roten und weissen Birmabohnen sind anscheinend ungefährlich, da ihr HCN-Gehalt 0,020% nicht übersteigt. Da aber stets die Gefahr einer Verwechslung mit den sehr giftigen Javabohnen vorhanden ist, so ist eine vorherige Prüfung der Bohnen auf ihren HCN-Gehalt in der l. c. angegebenen Weise unbedingt erforderlich. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 129—38. März. 193—213. April-Mai. 337—52. Juli. 401—19. August.)

DÜSTERBEHN.

Alexandre Hébert, *Untersuchungen über die Gegenwart von Cyanwasserstoff-säure bei verschiedenen Pflanzen. Zweite Mitteilung* (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 310; C. 98. I. 1138). Vf. hat 3 Stipaarten, in Argentinien einheimische Gräser, auf ihren Gehalt an freiem u. gebundenem HCN untersucht. Viscachera Azul-Pompa u. Viscachera Pusques (männliche Pflanze) enthielten weder ein HCN abspaltendes Glucosid, noch ein emulsinartiges Enzym. Viscachera Pucara (Rinc), von der nur die oberirdischen Teile zur Verfügung standen, lieferte dagegen nach voraufgegangener Maceration 20 mg HCN pro 100 g lufttrockner M. und enthielt, wie die weitere Unters. ergab, ein dem Amygdalin analoges Glucosid und ein emulsinartiges Enzym. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 919—21. 5/10.)

DÜSTERBEHN.

Max Bamberger und **Anton Landsiedl**, *Beiträge zur Chemie der Sclerodermeen*. (II. Mitteilung; Forts. v. Monatshefte f. Chemie 26. 1109; C. 1905. II. 1608.) II. Scleroderma aurantium (Vaill., Pers.) Syn. Scl. vulgare (HORN). Die aus der Umgebung von Graz stammenden, völlig ausgereiften und getrockneten Pilze wurden zerteilt und die Peridien und das Hymenium gesondert untersucht, die ersteren waren mit PAe. (Kp. unter 100°) extrahiert. Hierbei konnten weisse, nadel- oder plättchenförmige, mit krümeliger Substanz verunreinigte Kristalle, hauptsächlich eines Gemenges cholesterinartiger Körper nachgewiesen werden. Die Abscheidung der beigemengten, nicht kristallinischen Substanzen und die Trennung der einzelnen Alkohole voneinander förderte eine Verb. $C_{21}H_{33}O_2$ zutage; glasklare, rektanguläre Kristallplättchen (aus Chlf. und Aceton), sintert bei 185°, F. 188° im zugeschmolzenen Röhrchen, F. 176—183,5° im offenen Röhrchen, zwl. in h. Aceton, l. in Chlf. und Ä, ll. in h. Bzl., ferner eine um CH_2 ärmere Verb. $C_{21}H_{31}O_2$, ziemlich dicke, schief sechseckige Tafeln oder Plättchen (aus Aceton oder 2 Vol. Aceton + 1 Vol. absol. A.), zu Garben vereinigte Nadeln (aus Ä), F. 196—197° im zugeschmolzenen Röhrchen. In den Peridien waren auffallend große, im Hymenium geringe Mengen von Mannit enthalten. Die im Hymenium in geringer Menge enthaltenen cholesterinartigen Körper zeigen bei der LIEBERMANN-BURCHARDschen

Rk. ein Verhalten, welches dem des Ergosterins im Bovist ähnelt. (Monatshefte f. Chemie **27**, 963—68. 31/10. [12/7.] Wien. Lab. f. allgem. Experimentalchemie I. a. d. Techn. Hochschule.)
BLOCH.

Diana Bruschi, *Untersuchungen über die Vitalität und die Verdauung des Eiweißes der Graminaceen*. Vf. untersuchte, ob der im Endosperm der eiweißhaltigen Samen enthaltene Reservestoff während der Keimung ausschliesslich von dem vom Embryo ausgeschiedenen Enzymen verdaut wird oder ob das Eiweiß der Zellen selbst wieder vitale Tätigkeit erlangt und selbst die Nährsubstanzen auflöst. Die Unterss. (betreffend Mais, Gerste, Weizen, Roggen) ergaben, daß das Albumen dieser Graminaceen sich selbst verdauen kann, wenn auch in sehr verschiedenem Grade. Dies vollzieht sich durch die beschleunigende Wrkg. eines Enzyms, das sich im Eiweiß der Samen in Form eines Proenzym findet. Die Vitalität der Zellen ist nicht erforderlich hierzu, wenn auch diese in den Zellen des Endosperms dieser Graminaceen in gewissem Mafse vorhanden ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 384—90. 16/9. Rom. Physiolog. Inst. des Königl. botan. Inst.) ROMA.

Francis L. Usher u. **J. H. Priestley**, *Der Mechanismus der Kohlenstoffassimilation bei grünen Pflanzen. Die photolytische Zersetzung von Kohlendioxyd in vitro*. Auf Grund ausgedehnter Vers. kommen Vf. zu dem Resultate, daß sich die photolytische Zers. von feuchter CO_2 bei Ggw. von Chlorophyll künstlich durchführen läßt, unter B. von Formaldehyd, H_2O und Ameisensäure als Zwischenprod. Bei Ggw. von bestimmten Enzymen lassen sich auch photosynthetische Prozesse durchführen. Es liefs sich auch der Nachweis führen, daß bei Anwesenheit von Uransalzen Ameisensäure als Prod. der photolytischen Zers. von CO_2 gebildet wird, während Formaldehyd bei Ggw. anorganischer Uransalze nicht nachgewiesen werden konnte. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie B. 318—27. 24/10. [30/4.] Bristol. Chem.-botan. Univ.-Lab.)
BRAHM.

Eng. Charabot und **G. Laloue**, *Bildung und Verteilung der Terpenverbindungen beim süßfrüchtigen Orangenbaume* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 912—19. 5/10. — C. 1906. I. 1623).
DÜSTERBEHN.

E. Salkowski, *Pathologisch-chemische Mitteilungen*. 1. Über das Vorkommen u. den Nachweis von Cholesterinestern. Vf. konnte aus 4 g Epidermis durch Auskochen mit 93%ig. A. 0,1504 g Cholesterinester erhalten. F. 77—78°, in Übereinstimmung mit dem F. des Palmitinsäure-Cholesterinester nach HÜRTHLE (Ztschr. f. physiol. Ch. **21**. 331), Zus. 82,41% C, 12,43% H. Schneeweisse, seidenglänzende, aus ineinander verfilzten Nadeln bestehende M. — Zur Trennung der Cholesterinester von den Fetten versuchte Vf. in Hinblick auf die schwere Verseifbarkeit der Cholesterinester durch Herabsetzung der Zeitdauer der Ätzkaliwrkg. nur letztere, nicht aber auch erstere zu verseifen. Aus einer Lsg. von 0,5, bzw. 0,25 g Palmitinsäureester in 50 g geschmolzenem Palmfett konnten auf diese Weise (cf. Original) 0,224 g bzw. 0,0618 g wiedergewonnen werden. — Cholesterinpalmitinester gibt wie Cholesterin die C. LIEBERMANNsche u. die NEUBERG-RAUCHWERGERSche Rkk. — Mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{J}$ tritt hingegen — vielleicht weil die Substanz nicht benetzt wird — keine Rk. ein. Wendet man nicht umkristallisierten, aus der äth. Lsg. durch A. gefällten Ester an, so tritt sehr langsam eine Rot-, bzw. Violettfärbung der Partikelchen ein, erst nach 24 Stdn. ist stellenweise schmutzig-grünliche oder bläuliche Färbung zu bemerken. Bei der $\text{Chlf-H}_2\text{SO}_4$ -Rk. entsteht ein stumpfes Rot.

2. Über Nachweis und Bestimmung des Harnstoffs in Körperflüssigkeiten und Organen. Vf. führt folgende Modifikation bei der Best. des

Harnstoffes in Körperfl. ein. Zu dem beim Verdunsten des letzten Alkoholauszuges bleibenden Rückstand wird nach starkem Abkühlen direkt HNO_3 (D. 1,2) zugefügt, der Nd. nach 24 Stdn. abfiltriert, Fette u. Fettsäuren durch Waschen mit absol. A. u. Ä. entfernt u. der salpetersaure Harnstoff direkt gewogen oder mit Bariumcarbonat in Harnstoff übergeführt. Beimischung von salpetersaurem Hypoxanthin erkennt man, indem man den salpetersauren Harnstoff in W. löst, mit NH_3 alkalisirt u. AgNO_3 hinzusetzt. Ist Hypoxanthin zugegen, entsteht ein gelatinöser Nd. von Hypoxanthinsilber. Das aus dem Ag berechnete salpetersaure Hypoxanthin ist in Abzug zu bringen.

3. Über den Nachweis von Urobilin und Bilirubin nebeneinander im Dünndarminhalt. Auf dem Wasserbad konz. Dünndarminhalt wird mit A. ausgezogen, der alkoh. Auszug eingedampft, die resultierende wss. trübe Fl. mit Na_2CO_3 -Lsg. leicht alkalisch gemacht, dann mit CaCl_2 versetzt; der Gallenfarbstoff wird vom Nd. mitgerissen, im Filtrat befindet sich das Urobilin. Der Nd. wird im Reagensglas mit A. u. etwas HCl übergossen, filtriert nach dem Erwärmen, u. erhitzt zum Sieden. Beim Sieden (im Gegensatz zu dem ikterischen Harn) entsteht höchstens leicht grünlicher Ton, meist bleibt die Lsg. gelb, während die übrigen Gallenfarbstoffrkk. positiv ausfallen. Zum Nachweis des Urobilins wird das alkal. Filtrat mit HCl angesäuert, mit Chlf. geschüttelt, das das Urobilin aufnimmt. Die Lsg. wird durch Schütteln mit W. gereinigt, filtriert u. spektroskopisch untersucht. Dann setzt man einige Tropfen alkoh. (oder wss.) Chlorzinklsg. zu: das Chlf. färbt sich rosenrot mit grüner Fluoreszenz (WIRSING). — Überschichtet man eine intensiv gelb gefärbte Lsg. von Bilirubin in Chlf. mit gleichem Volumen HNO_3 (D. 1,18 bis 1,2) u. schüttelt gelinde, so färbt sich die HNO_3 blauviolett bis purpurfarben, die Chlf. -Lsg. blau. Bei der spektroskopischen Unters. zeigt die HNO_3 einen Absorptionsstreifen zwischen Gelb u. Rot, einen zweiten zwischen Grün u. Blau, die Chlf. -Lsg. einen oft schwachen Streifen im Rot, bezw. zwischen Gelb und Rot. Allmählich ändert sich die Färbung der HNO_3 in Rot, dann in Gelbrot, auch die Blaufärbung des Chlf. verblasst allmählich vollständig. Behandelt man eine chloroformige Luteinlsg. ebenso, so färbt sich die HNO_3 nicht, die Chlf. -Lsg. entfärbt sich langsam.

4. Über den Nachweis kleinster Zuckermengen im Harn mit Phenylhydrazin. In 5 ccm Harn setzt man $\frac{1}{2}$ ccm Eg., dann 20 Tropfen Phenylhydrazin, erhitzt zum Sieden und erhält eine Minute im Sieden. Dann fügt man 5 Tropfen 15%ige NaOH hinzu, erwärmt ein wenig, läßt etwas abkühlen, setzt $\frac{3}{4}$ des Volumens der Mischung dest. W. hinzu, erhitzt nochmals bis zum beginnenden Sieden und läßt einen Tag stehen. Bei $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ % Traubenzucker entsteht ein schwefelgelbes, lockeres Sediment, das mkr. aus großen Doppelbüscheln von feinen Nadeln besteht. Bei Milchzucker, Maltose war die so angestellte Rk. völlig negativ. Verwechslung mit Glucuronsäure ist hingegen nicht ganz in Abrede zu stellen. (Arbeiten aus dem Pathol. Inst. zu Berlin. 6/10. 20 SS. Sep. v. Vf.)

ROMA.

Léo Vignon, *Über die chemischen Funktionen der Gewebe.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 110. 286. 909; 127. 73; C. 90. I. 591. 988; 98. II. 455.) Vf. hat Strähne von Seide, Wolle und Baumwolle 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur mit 1%ig. und 1%oig. wss. Lsgg. von H_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ u. NaCl in Berührung gelassen und die vom Gewebe fixierte Säure-, Alkali- u. Salzmenge bestimmt. K_1 bedeutet die Menge an S., Base oder Salz in 100 g Lsg. nach der Einw. des Gewebes, K_2 die Menge an S., Base oder Salz, welche von 100 g Gewebe fixiert wurden, K_2/K_1 den Verteilungskoeffizienten der S., der Base oder des Salzes zwischen Gewebe u. W. Die entfetteten Gewebe wurden vor der Best. mit dest. W. völlig ausgewaschen. P bedeutet das Gewicht des angewandten Gewebes:

	400 g 1 ^o / ₁₀₀ ig. H ₂ SO ₄ .			
	P	K ₁	K ₂	K ₂ /K ₁
Ungebleichte Seide	10	0,959	2,169	2,26
Entschälte Seide	8,63	0,985	1,379	1,40
Baumwolle	9,12	1,016	0	0
Wolle	9,85	0,902	4,379	4,85
	400 g 1 ^o / ₁₀₀ ig. H ₂ SO ₄ .			
Ungebleichte Seide	9,92	0,054	1,77	32,77
Entschälte Seide	10,30	0,070	1,06	14,93
Baumwolle	9,13	0,095	0	0
Wolle	9,70	0,026	2,90	111,5
	350 g 1 ^o / ₁₀₀ ig. Ba(OH) ₂ .			
Wolle	10,16	0,853	4,916	5,76
Baumwolle	9,77	1,026	2,673	2,60
	350 g 1 ^o / ₁₀₀ ig. Ba(OH) ₂ .			
Wolle	9,78	0,037	2,379	64,5
Baumwolle	9,53	0,094	0,388	4,127.

NaCl wird in 1^o/₁₀₀ig. und 1^o/₁₀₀₀ig. wss. Lsg. von Seide, Wolle und Baumwolle nicht fixiert. Ebensovwenig fixiert gereinigte, pulverisierte *Holz Kohle* unter den angegebenen Versuchsbedingungen H₂SO₄, Ba(OH)₂ oder NaCl. — Die Gewebe müssen also, abgesehen von ihren porösen Eigenschaften, als aktive chemische Moleküle aufgefasst werden. Die tierischen Gewebe besitzen saure und basische, die pflanzlichen Gewebe nur schwach saure, mit denen der Alkohole vergleichbare Funktionen. Die chemische, saure oder basische Aktivität der Gewebe nimmt mit der Verdünnung der Lösungen zu. Diese chemische Aktivität ist also abhängig von der Ionisation der angewandten Lsgg. u. erklärt die Erschöpfung gewisser Farbbäder durch die Gewebe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 550—52. [15/10.*]) DÜSTERB.

Alfred W. Sikes, *Über Phosphor und Calcium der menschlichen Milch*. Der mittlere Gehalt der menschlichen Milch an P₂O₅ während der ersten 14 Tage seit Beginn der Laktation ist 0,0297%, wechselnd zwischen 0,014 und 0,0522%. Das Nicht-Protein-P₂O₅ beträgt im Mittel 0,0169%, das Protein-P₂O₅ 0,0124%. Für Primipara und Multipara sind die Zahlen, bezw. 0,016, 0,0129 u. 0,0183, 0,0116. — Das Verhältnis des Protein-P₂O₅ zu dem Gesamt-P₂O₅ beträgt im Mittel 42,3% (14,7—77%). Bei Primipara ist das Mittel 44,6%, bei Multipara 38,8%. Das Gesamt-P₂O₅ wächst bei Primipara bis zum 9. Tag, während bei Multipara das Maximum etwas früher erfolgt; danach fällt bei beiden die P₂O₅-Menge. — Die erwähnten Variationen sind hauptsächlich auf das Nicht-Protein-P₂O₅ zurückzuführen; das Protein-P₂O₅ schwankt nicht sehr in einer Reihe von Tagen. Nimmt man als mittleren Gehalt der menschlichen Milch an Eiweiß 2%, so wären nach den erwähnten Zahlen dessen mittlerer Gehalt an P₂O₅ 0,62%. Für Primipara 0,64%, für Multipara 0,58%. — Der mittlere Gehalt von Calcium in der menschlichen Milch in den ersten 14 Tagen nach der Entbindung ist 0,0301%; bei Primipara ist der Durchschnitt etwas niedriger wie bei Multipara. Der größte Teil des Calciums ist mit dem Eiweiß verbunden. Das Verhältnis des Protein-Ca zu dem Gesamt-Ca ist im Mittel 84 zu 100. Die Schwankungen des Ca vom Mittel sind gering. Im Mittel beträgt das Ca 1,06% der Gesamteiweißkörper. (Journ. of Physiology 34. 464 bis 480. 29/10. London.) RONA.

Arthur Harden u. William John Young, *Das alkoholische Ferment des Hefe-*

saftes. Zweiter Teil. *Das Coferment des Hefesaftes*. Vff. machen im Anschluß an eine frühere Arbeit (vgl. C. 1906. I. 1626) Angaben über die Gewinnung des inaktiven Rückstandes aus Hefesaft in trockner Form. Auch über das Verschwinden des Cofermentes bei der Gärung u. Autolyse finden sich Angaben. Der Ausdruck Coferment ist von BERTRAND (C. r. d. l'Acad. des sciences 1897. 42. 139) für *aktivierende* Substanzen vorgeschlagen. Es konnte nachgewiesen werden, daß das Coferment des Hefesaftes bei Ggw. von Glucose langsamer verschwindet, bei 26° nach 48 Stdn. Lösliche Phosphate befähigen den inaktiven Rückstand nicht, Glucose zu vergären. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie B. 369—76. 24/10. [28/6.*] Lister Inst. Chem. Lab.) BRAHM.

Henry E. Armstrong und Ernest Ormerod, *Studien über Enzymwirkung. Lipase. II*. Vff. benutzten als Ausgangsmaterial zerkleinerte, entfettete Ricinussamen. Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. C. 1905. II. 1808) setzten sie Verss. über die Einw. der Lipase auf Fettsäureester fort, wobei starke Wrkg. des Ferments auf die höheren Fettsäureester ebenfalls gefunden wurde. Vff. glauben, diese Erscheinung dadurch erklären zu können, daß das Ferment sich mit der Carboxylgruppe direkt verbindet, u. das unter H_2O -Aufnahme bei den niederen Gliedern Hydratformen entstehen. Vergleichende Verss. zwischen tierischer Lipase (aus Schweineleber) u. pflanzlicher Lipase werden mitgeteilt, u. schreiben Vff. der emulgierenden Kraft der Ricinussamen die stärkere Wrkg. der pflanzlichen gegenüber der tierischen Lipase zu. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie B. 376—85. 24/10. [14/6.*] City and Guilds of London Inst. Central. Technical. College. Chem. Abt.)

BRAHM.

J. Morgenroth u. U. Carpi, *Über ein Toxolecithid des Bienengiftes*. Extrahiert man die frisch ausgezogenen Stacheln und die ihnen anhaftenden Giftblasen der Bienen mit gleichen Teilen physiologischer NaCl-Lsg. und Glycerin, so erhält man eine Fl. von hämolytischer Wrkg. auf verschiedene Blutarten; diese Wrkg. läßt sich sehr steigern durch Zusatz geringer, an und für sich unschädlicher Lecithinmengen. Das Prolecithid des Bienengiftes in neutraler Lsg. ist weniger haltbar, als das Cobragiftes, wogegen das Toxolecithid eine ziemlich hohe Thermostabilität besitzt. Werden 1,5 cem der Stammlsg. des Giftes mit 1,5 cem 5% iger Lecithinlsg. in Methylalkohol versetzt und nach 24 stündigem Stehen bei 37° filtriert, so liefert das Filtrat auf Zusatz von 22 cem absol. A. u. 150 cem Ä. einen flockigen Nd., der, in physiologischer NaCl-Lsg. klar gel., eine dem verarbeiteten Giftquantum entsprechende hämolytische Wrkg. liefert. Das Bienengift ohne Lecithinzusatz in analoger Weise behandelt, gibt mit Ä. eine sehr geringe Fällung ohne hämolytische Wrkg. Cholesterin hemmt die Hämolyse durch Bienengift + Lecithin. Das Bienengift enthält also, analog den Schlangengiften und dem Skorpiongift, eine Substanz (Prolecithid) von toxin-, resp. amboceptorartigem Charakter, die sich mit Lecithin zu einem eigenartigen, hämolytisch wirkenden Toxolecithid vereinigt. (Berl. klin. Wechschr. 43. 1424—25. 29/10. Berlin. Patholog. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

J. H. Long und W. A. Johnson, *Der Phosphorgehalt des Fettes aus Faeces*. LONG (S. 565) hat vor kurzem auf den auffallend hohen Phosphorgehalt von Fett aus den Fäces eines gesunden Menschen hingewiesen. Vff. haben daraufhin die Fäces von sieben gesunden Individuen in der l. c. angegebenen Weise untersucht. Der ermittelte Fettgehalt schwankte, auf Trockensubstanz berechnet, zwischen 8,60 und 19,45%, der P_2O_5 -Gehalt des Fettes zwischen 0,20 und 3,66%. Am höchsten war der P_2O_5 -Gehalt bei dem Individuum, dessen Fäces schon früher einen auffallend hohen P-Gehalt gezeigt hatten. Ein Grund hierfür war nicht auffindbar. Da der P-Gehalt im allgemeinen bei den untersuchten Fäces relativ hoch ist, so

mufs der Lecithingehalt der Fäces nicht, wie es meist geschieht, als niedrig, sondern als hoch bezeichnet werden. Die P-haltigen Fette der Fäces können entweder aus der ursprünglichen animalischen oder vegetabilischen Nahrung stammen, oder sie stellen Stoffwechselprodd. dar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1499—1503. Oktober [Juli] Chicago. Northwestern Univ., Medical School.) ALEXANDER.

Frank W. Bancroft, *Über den Einfluss der relativen Konzentration von Calciumionen auf die Umkehr der polaren Wirkungen des galvanischen Stromes auf Paramäcium.* Der elektrotonische Effekt des galvanischen Stromes beruht auf einer relativen Abnahme der Konzentration von freien Ca-Ionen an der Kathode und ihrer Zunahme an der Anode. Die galvanische Erregung hängt von bestimmter relativer Konzentration der freien Ca-Ionen ab und kann nicht stattfinden, wenn die Konzentration gröfser oder geringer ist. (Journ. of Physiology 34. 444—63. 29/10. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab. Univ. of California.) RONA.

W. Hutson Ford, *Über die Gegenwart von Alkohol im normalen Blut und in den Geweben und seine Beziehung zur Wärmeproduktion.* Sowohl im frischen Blut wie in frischen Geweben (Lunge, Leber) ist konstant A. vorhanden. In 10 000 g Blut wurden 0,0203—0,1557 g Alkohol gefunden. Durchschnittlich 0,057 g ohne, und 0,1022 g mit Zusatz von H_2S . — Der in den Organen gefundene A. hat seine Quelle im in diesen zirkulierenden Blute. Normalerweise wird während des Lebens der gebildete A. durch Oxydation sofort zerstört. Wie Verss. des Vfs. zeigen, oxydiert frisches defibriniertes Blut ebenfalls zugesetzten A., wenn für genügende Lüftung und Temperatur bei ca. 37° gesorgt wird. Die Zerstörung des Zuckers im Haushalte des Organismus vollzieht sich demnach in zwei Phasen, in Umwandlung in A. und CO_2 u. in Oxydation des gebildeten A. im Blut. Bei beiden Prozessen wird Wärme frei. Nach der Berechnung kommen nahe 10% von der ganzen, infolge der Zerstörung des Zuckers gelieferten Wärme auf Rechnung der „Gärung“, u. wenig mehr als 90% auf die der fortgesetzten Oxydation des A. — Die hauptsächlichsten Befunde dieser Arbeit sind vom Vf. bereits im Jahre 1858 („Normal Presence of Alcohol in the Blood“. Elliott Society of Natural History of Charleston. South Carolina) mitgeteilt worden. (Journ. of Physiology 34. 430—43. 29/10.) RONA.

S. Levites, *Über die Verdauung der Fette im tierischen Organismus.* Die Verdauung der Fette besteht aus zwei chemischen Vorgängen: Spaltung des Fettes in Fettsäuren und Glycerin und B. von Seifen. In jedem Punkte des Verdauungsextrakts stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Neutralfett und Fettsäuren, oder Neutralfett, Fettsäuren u. fettsauren Salzen ein. Im Magen erleidet das Fett nur eine ganz geringe chemische Veränderung; auch erfolgt hier keine Resorption. Erst in den oberen Teilen des Dünndarms gelangt das Fett entweder als solches, oder in Form freier Fettsäuren zur Resorption. Zwischen Verseifung und Fettresorption beobachtet man einen gewissen Parallelismus. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 273—85. 31/10. [20/9.] St. Petersburg. Patholog. Lab. des K. Inst. für exper. Medizin.) RONA.

Fr. Kutscher, *Zur Kenntnis der Verdauungsvorgänge im Dünndarm.* 3. Mitteilung. Die Darst. COHNHEIMS (S. 1447) berichtend, weist Vf. darauf hin, dass er und SEEMANN zum ersten Male den Beweis erbrachten, dass im Dünndarm unter n. Verhältnissen keine Albumosen und Peptone, aber reichlich Amino- und Diaminosäuren sich nachweisen lassen (Centr.-Bl. f. Physiol. 15. 275; C. 1901. II. 784). — COHNHEIMS Unterss. über kombinierte Pepsin-Erepsin-Wrkg. zeigen nur, dass Erepsin ebenso wirkt, wie eine starke sd. H_2SO_4 . Vf. hat bereits in seiner



Arbeit „Die Endprodukte der Trypsinverdauung“ (Straßburg 1899) die Trypsinwrkg. nur mit der H_2SO_4 -Wrkg. auf eine Stufe gestellt. Die Spaltung der Eiweißstoffe geht durch sd. konz. HCl viel weiter wie durch 33% H_2SO_4 . — Diese gegen sd. H_2SO_4 und Trypsin widerstandsfähigen durch HCl zerlegbaren Komplexe nennt Vf. *Peptine*. Derartige Peptine gibt es wahrscheinlich verschiedene. Die ganz vollständige Spaltung der Eiweißkörper durch konz. sd. HCl ist für das Pseudomucin sicher zu verneinen (vgl. OTORI Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 74; C. 1904. II. 1660). Diese gegen HCl u. H_2SO_4 widerstandsfähigen Komplexe wären als „Hyperpeptine“ zu bezeichnen (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 297—300. 31/10. [13/10] Marburg Physiolog. Inst. der Univ.)

RONA.

T. Saiki, *Verdaulichkeit und Verwertung einiger aus Flechten und Meeralgeln gewonnener Polysaccharide*. Vf. untersuchte nachstehende Präparate. Isländisches Moos (*Cetraria Islandica*), Irländisches Moos (*Chondrus crispus*), Japanisches Kombu (*Laminaria japonica*), Japanisches Wakamo (*Undaria pinnatifida*), Japanisches Nori (*Asakusanori*) (*Porphyra* var.), Agar-Agar (Gelidien). Die Verss. ergaben; dafs diese Präparate durch verzuckernde Enzyme tierischer Herkunft nicht völlig in Zucker umgewandelt werden, auch Enzyme pflanzlicher Herkunft oder Bakterien dürften kaum leichter darauf einwirken. Die Verdaulichkeit erwies sich als ungenügend. Als Nahrungsmittel sind die Präparate weder für menschliche, noch tierische Ernährung zu empfehlen. (Journ. of Biol. Chem. 2. 251—65. [19/7.] Yale Univ. Shcfield. Lab. f. physiol. Chem.)

BRAHM.

J. A. Le Clerc und F. C. Cook, *Stoffwechseluntersuchungen mit organischem und anorganischem Phosphor*. Vf. schliessen aus ihren Fütterungsversuchen an Kaninchen, dafs bei Zusatz von anorganischem P zu normaler Nahrung die N-Bilanz nicht unbedingt negativ ist. Durch Beigabe von anorgan. P zu P-armer Nahrung sinkt die Verdaulichkeit des N, und die N- und P-Bilanz sind gewöhnlich negativ. Organischer P begünstigt den N-Stoffwechsel und erhöht den P- und N-Ansatz, besonders bei P-armer Nahrung. Der P der Weizenkleie scheint ein höchst wertvoller Nahrungsbestandteil zu sein. N-Bilanz und P-Bilanz laufen in allen Teilen nicht parallel, wenn auch im allgemeinen der Verlauf in der angedeuteten Richtung vor sich geht. Bei Fütterung normal P-haltiger Nahrung konnte nie P-Ansatz festgestellt werden, wenn auch P in anorganischer oder organischer Form zugesetzt war. Im Harn konnte nie organischer P nachgewiesen werden, selbst nicht nach starker Beigabe von organischem P zur Nahrung. Die Minus-N-Bilanz während der Kleiefütterungsperiode stimmt mit den Resultaten GIRARDS über die Unverdaulichkeit von Kleie N überein und bestätigt dessen Arbeiten über Kleie P. (Journ. of Biol. Chem. 2. 203—16. [12/5.] United States Department of Agriculture. Chem. Abt.)

BRAHM.

H. D. Haskins, *Stickstoffstoffwechsel, beeinflusst durch Diät und alkalische Diuretica*. Veranlaßt durch die Verss. von FOLIN (Amer. Journ. of Physiology 13. 45. 66; C. 1905. I. 827—828. 1039) stellten Vf. eine Reihe von Verss. an 3 gesunden Menschen unter Beobachtung wechselnder Diät an. Es wurden Gesamt-N, Harnstoff u. Ammoniak-N bestimmt. Es zeigte sich, dafs bei normaler Kost (mindestens 5 g N enthaltend), einerlei ob rein vegetarisch, gemischt oder hauptsächlich aus Fleischnahrung bestehend, der ausgeschiedene Ammoniak-N dem Gehalt des ausgeschiedenen Gesamt-N proportional ist. Durch Alkalien (Natriumbicarbonat und Natriumcitrat) fällt die ausgeschiedene Ammoniakmenge auf ein Drittel der normalen Ausscheidung. Der ausgeschiedene Harnstoffgehalt steigt. Vf. erklären dies dadurch, dafs durch Steigerung des Alkaligehaltes des Blutes bei Gegenwart von

CO₂ gröfsere Mengen NH₃ zu kohlenurem und carbaminsurem NH₃ sich umlagern, die in der Leber oder anderen Organen in Harnstoff umgewandelt werden. (Journ. of Biol. Chem. 2. 217—29. [17/6.] Western Reserve University. Physiol. Lab.)

BRAHM.

M. von Linden, *Die Assimilationstätigkeit bei Puppen und Raupen von Schmetterlingen*. Die Verss. der Verfasserin sollten die Frage entscheiden, ob Puppen und Raupen von Schmetterlingen gleich den Pflanzen befähigt seien, die in der Atmosphäre enthaltene CO₂ in ihren Körper aufzunehmen und den C zum Aufbau organischer Substanzen zu verwerten. Durch gasanalytische Methoden konnte Verfasserin nachweisen, dafs Puppen und Raupen von Schmetterlingen in CO₂-haltiger Atmosphäre CO₂ absorbieren und O₂ unter Benutzung der Lichtenergie abgeben. N wird ebenfalls aus der Atmosphäre aufgenommen. Es tritt Gewichtszunahme, Steigerung des C-Gehaltes, u. Vermehrung der N-haltigen Substanz ein. Nach Ansicht der Verfasserin ist wahrscheinlich, dafs Schmetterlingspuppen im Stande sind, auch unter normalen Verhältnissen, wenn sie sich in atmosphärischer Luft befinden, aus ihrem Assimilationsvermögen Nutzen zu ziehen und in der Lage sind, bei langer Puppenruhe, wenigstens einen Teil der zerfallenden Körpersubstanz wieder zu ersetzen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1906. Supplement I. 1—108. [25/10.] Bonn. Univ.-Lab.)

BRAHM.

J. J. R. Macleod und **H. D. Haskins**. *Beobachtungen über das Verhalten der endogenen Purinausscheidung beim Menschen*. Vff. teilen die Ergebnisse von Verss. mit über den Einfluss von Citraten und Alkalien auf die endogene Purinausscheidung. Die Purinbasen wurden nach der CAMERER-ARNSTEINSCHEN Methode bestimmt. Vff. schliesen aus ihren Verss., dafs die endogene Purinausscheidung durch Änderung der Nahrung nicht wesentlich beeinflusst werde, vorausgesetzt, dafs letztere purinfrei ist. Die endogene Purinausscheidung ist individuell verschieden. Nach Einnahme von citronensaurem Na bis zur alkalischen Reaktion des Harnes wird die endogene Purinausscheidung vermehrt. Dieser Zustand hält einige Tage an, selbst nach Aussetzung der Citratgaben, bis der Harn wieder saure Rk. angenommen hat. Natriumbicarbonat verhält sich ebenso. (Journ. of Biol. Chem. 2. 231—42. [17/6.] Western Reserve University Phys. Lab.)

BRAHM.

T. R. Elliott u. **Herbert E. Durham**, *Über subkutane Injektionen von Adrenalin*. Injektion von Adrenalin erzeugt keinen Antikörper. (Journ. of Physiology 34. 490—98. 29/10. Cambridge. Physiolog. Lab.)

RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

B. H. Buxton und **Philip Shaffer**, *Die Agglutination und verwandte Reaktionen in physikalischer Hinsicht. I.* Um zu unterscheiden, inwieweit die Agglutination von Bakterien und die Fällung unorganisierter Suspensionen analoge Erscheinungen sind, wiederholen die Vff. zunächst mit *Mastix*, *Bakterien* (Typhusbacillen) und *Agglutinimbakterien* (mit dialysiertem Immuneserum behandelte Typhusbacillen) die Verss. BECHHOLD'S (Z. f. physik. Ch. 48. 385; C. 1904. II. 282) und bestimmen die niedrigsten Konzentrationen einer grossen Anzahl von Elektrolyten, die ausreichen, um diese Suspensionen binnen 24 Stunden auszuflocken. Auf das Ausflockvermögen der verschiedenen Elektrolyte sind folgende Faktoren von Einfluss: Höhere Valenz der Kationen wirkt in Mastixsuspensionen erhöhend, nicht aber in Suspensionen von Bakterien. Der elektrolytische Dissoziationsgrad ist nur von geringer Bedeutung. Höhere Zersetzungsspannung der Kationen erniedrigt die

Flockwirkung bei Mastix; bei den Bakterien und Agglutininbakterien ist die gleiche Tendenz vorhanden, aber nur geringe Unterschiede bei den verschiedenen Salzen. Die Bakterien werden überhaupt nur bei sehr starker Verdünnung durch Elektrolyte ausgefällt, was auf eine chemische Verb. zwischen Eiweißstoff der Bakterien u. den Kationen der Schwermetalle deutet. Die Ionenbeweglichkeit u. Hydrolyse dürften auch in manchen Fällen auf das Flockvermögen von Einfluß sein.

Wird der Nd., der beim Ausflocken von Mastix durch Pb-Salze entsteht, tagelang mit W. gewaschen, so lassen sich doch nicht alle Spuren Pb entfernen. Auch dies deutet auf die B. einer chemischen Verb. zwischen Metallion und den suspendierten Teilchen. — Die Tatsache, daß Bakterien nach Behandlung mit Immunsorum (Agglutininbakterien) viel leichter durch Elektrolyte ausgefällt werden, läßt sich durch die Annahme erklären, daß im Immunsorum ein Stoff „Agglutinin“ enthalten ist, der mit den Bakterien unter B. einer neuen Verb. reagiert, die durch Elektrolyte leicht ausflockbar ist.

Ähnlich wie BECHHOLD für Mastix „unregelmäßige Reihen“ erhalten hat, geben Normalbakterien „Vorzoneneffekte“, indem der Elektrolyt (namentlich Pb-, Cu-, Ag-Salze) sich in gewissen Konzentrationen plötzlich ganz anders verhält. Vielleicht sind die Bakterien nur in Elektrolytlsgg. von bestimmten Konzentrationen löslich. (Z. f. physik. Ch. 57. 47—63. 23/11. New-York. Cornell-Univ. Medical-Coll. Dep. of Exp. Pathology.)

BRILL.

B. H. Buxton und **Oscar Teague**, *Die Agglutination in physikalischer Hinsicht. II. Ein Vergleich verschiedener Suspensionen.* Die Unters. der Fällungs- und Ausflockungsgrenzen verschiedener Elektrolyte (cf. vorstehendes Ref.) wurde auf Suspensionen anderer unorganisierter Stoffe (von Sudan III, Phenolphthalein, kolloidalem Platin, Indigo, Rufs) und eine Reihe von verschiedenen Bakterienarten ausgedehnt. Alle Suspensionen wurden auf denselben Grad von Trübung gebracht. Mit Ausnahme von Rufs, ferner von kolloidalem Pt, das erst bei Verdünnungen von 1 : 4000 ausfällt, sind für alle unorganisierten Suspensionen die Flockungsgrenzen bei der Normalität $\frac{1}{500}$ vergleichbar. NaCl und CaCl₂ flocken Agglutininbakterien aus, nicht aber die Normalbakterien. Bakterien (mit Ausnahme der Choleraabakterien) und Agglutininbakterien zeigen Vorzonen, die unorganisierten Suspensionen nicht. Choleraagglutinin flockt nur bei $\frac{1}{2000}$ -n. Lsgg. aus, aber weder oberhalb, noch unterhalb dieser Konzentration.

Im allgemeinen werden die Agglutininbakterien bei niedrigeren Konzentrationen ausgefällt als Normalbakterien. Weitere Unterschiede sind, daß mit Aluminiumchlorid nur die unorganisierten Suspensionen „unregelmäßige Reihen“ geben, nicht aber die Bakterien und Agglutininbakterien; mit Fe₂Cl₃ nur die unorganisierten Suspensionen und Agglutininbakterien, nicht aber die Normalbakterien. (Z. f. physik. Ch. 57. 64—75. 23/11.)

BRILL.

Oscar Teague und **B. H. Buxton**, *Die Agglutination in physikalischer Hinsicht. III. Die von den suspendierten Teilchen getragene elektrische Ladung.* (Cf. vorstehende Ref.) In Überführungsgefäßen in Form von U-Röhren mit verengten Schenkeln wird gezeigt, daß alle Bakterienarten nach der Anode zu wandern, wonach es scheint, daß sie mit negativen Elektrizitätsladungen behaftet sind. Das Verhalten der unorganisierten Suspensionen und Agglutininbakterien in den Vorzonen und in der „sekundären Nichtflockungszone“ unter dem Einfluß des elektrischen Stromes wird geprüft, und es zeigt sich (Fe₂Cl₃ als Elektrolyt), daß innerhalb dieser Zone die Wanderung nach der Kathode gerichtet ist. Die Teilchen kehren also ihre Ladung um. Zwischen beiden Zuständen muß ein isoelektrischer Punkt vorhanden sein, bei dem die Umkehr und in dessen Nähe die

Ausflockung stattfindet. Dafs aber die Ausflockung eine alleinige Folge der Neutralisation der Ladungen ist, ist unwahrscheinlich, sondern es müssen noch andere Kräfte auftreten.

Vf. diskutieren die möglichen Erklärungen (Auftreten von Zwitterionen bei den Bakterien, Verdichtungskerne in den unorganisierten Suspensionen), ohne sich für eine Theorie zu entscheiden. Es wird schwer sein, eine Deutung zu geben, die für die Suspensionen von Eiweifsaggregaten, von anderen organischen Verbb. und von anorganischen Substanzen gilt. Im allgemeinen scheinen die Verss. die Ansicht BILLITZERS (Z. f. Physik. Ch. 45. 307; C. 1903. II. 1101) zu bestätigen, dafs die Fällung nicht notwendigerweise im isoelektrischen Punkt eintritt. Es müssen aufser der Neutralisation der Ladungen noch andere Gründe für die Ausflockung maßgebend sein. Die positiven Ionen der Elektrolyte spielen dabei zweifellos eine wichtige Rolle. — Vf. resumieren die immerhin beträchtlichen Unterschiede der verschiedenen Suspensionen: Unorganisierte Suspensionen zeigen keine Vorzonen, aber mit dreiwertigen Salzen unregelmäßige Reihen; Bakterien zeigen mit allen sie ausflockenden Elektrolyten Vorzonen; dagegen nie, auch mit dreiwertigen Salzen nicht, unregelmäßige Reihen; Agglutininbakterien zeigen Vorzonen mit SS. und zweiwertigen Salzen und unregelmäßige Reihen mit dreiwertigen. Die Ggw. von Serum ist ohne Einfluß, während sie die Auflockung unorganischer Suspensionen verzögert oder verhindert. (Z. f. physik. Ch. 57. 76—89. 23/11.)

BRILL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Bloch, *Analyse des Wassers einiger Brunnen des Arsenals von Est (Tien-Tsin)*. Vf. teilt die Ergebnisse der von DUVAL im Juni u. Juli 1903 u. von ihm selbst im September 1905 ausgeführten Analysen einiger Brunnen des genannten Arsenals mit. Das W. dieser Brunnen ist infolge seines Salz- und Nitratgehaltes als verdächtig, bezw. schlecht zu bezeichnen und die Benutzung der Brunnen zu untersagen. Andererseits hat das W. in Anbetracht der Abwesenheit von Nitriten und Sulfiden und des geringen Gehaltes an organischer Substanz und NH_3 als relativ rein zu gelten. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 251—54. April-Mai.) DÜSTERB.

Bloch, *Analyse des Wassers des Yang-Tse und des Gelben Flusses*. Vf. teilt je eine Analyse des W. des Yang-Tse, entnommen bei Hankow im Oktober 1905, und des Gelben Flusses, entnommen an der Eisenbahnbrücke Hankow-Peking im August 1905, mit. Unter den Analysenwerten fällt der außerordentlich hohe Gehalt an suspendierter Substanz im W. des Gelben Flusses — 11,184 g pro l bei 100°, bezw. 10,53 g bei Rotglut — auf. (Bull. des Sciences Pharmacol. 13. 255—56. April-Mai.) DÜSTERBEHN.

Bahr und P. Lehnkering, *Phosphorwasserstoffvergiftung durch elektrolytisch gewonnenes Ferrosilicium*. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 32. 123—29. Duisburg. — C. 1906. II. 899.) PROSKAUER.

Hans Much und Paul H. Römer, *Über belichtete Perhydramilch*. Gelegentlich der Verss. mit H_2O_2 (Perhydrol MERCK) keimfrei gemachter Milch (vgl. nachstehendes Referat) zeigte es sich, dafs man dieselbe nicht dem Licht aussetzen darf; sie bekam dann einen unangenehmen, geradezu widerlichen Geschmack, ohne dafs bakterielle Verunreinigungen in ihr nachzuweisen gewesen wären, während im Dunkeln aufbewahrte Kontrollproben tadellos schmeckten. Dieselbe Erscheinung

trat aber auch bei einer sauber ermolkenen Milch ohne Perhydrolzusatz am Lichte auf. Das H_2O_2 konnte also nicht zur Erklärung hierfür herangezogen werden, ebensowenig wie Fermentwrkkg., da auch im strömenden Dampf von 100° sterilisierte Milch die gleiche Geruchs- und Geschmacksveränderung bei Lichtzutritt zeigte.

Um diese Veränderungen zu schaffen, ist sowohl die Ggw. von O, als auch von Licht erforderlich; selbst bei 52° aus Perhydrasemilch im Vakuum erhaltenes Milchpulver nahm am Sonnenlichte die erwähnte Beschaffenheit an. — Die Mindestdauer der direkten Sonnenbelichtung für die erkennbare Zers. der Milch betrug 10 Min.; nach 20 Min. riecht und schmeckt die Milch vollkommen schlecht. Zerstreutes Tageslicht ruft erst nach 5tägiger Einw. den Umschlag hervor. In blauen Flaschen tritt derselbe zuerst und am stärksten ein; fast ebenso stark ist die Veränderung in Quarzflaschen. Da die Lichtwrkg. höchstwahrscheinlich auf einer Aktivierung des von der Milch absorbierten O beruht, so erscheint die Beobachtung, daß auch sichtbare Strahlen O aktivieren können, nach der theoretischen Seite hin sehr bedeutungsvoll. Vf. glauben, daß die zersetzende Wrkg. von Licht und O im wesentlichen das Milchlipp betreffen müsse, und daß es sich dabei um ein Talgigwerden in Sinne JENSENS (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 8. 11; C. 1902. I. 362) handelt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß derartig veränderte Milch für den Säugling schädlich werden kann.

Zur völligen Zers. des der Milch zugesetzten H_2O_2 hatten Vf. früher „Hämase“ verwendet; sie ersetzen diese jetzt durch eine sehr wirksame „Katalase“, von der 0,01—0,02 ccm zur Spaltung von 1 g H_2O_2 ausreichen. Von der Katalase werden 0,2 ccm für 1 l Milch benutzt. Die Katalase ist eine schwach gelbliche Fl. mit 1 bis höchstens 2‰ Trockensubstanz. Die Bewertung der Katalase geschieht durch Best. der Dosis, die ausreicht, um 20 ccm einer 1‰ig. Lsg. von H_2O_2 in spätestens 10 Min. völlig zu zersetzen. Diese „Normalkatalase“ ist 50mal wirksamer als die früher empfohlene Hämase. (Berl. klin. Wchschr. 43. 1004—7. 23/7. 1041—46. 30/7. Marburg. Inst. f. Hyg. u. exper. Therap.)

PROSKAUER.

A. Böhme, Ernährungsversuche mit Perhydrasemilch. Die von MUCH u. RÖMER angegebene „Perhydrasemilch“ wird so gewonnen, daß in das Melkgefäß 3,3 ccm MERCK'Sches Perhydrol (30‰ig. H_2O_2 -Lsg.) pro 1 Milch vorgelegt werden. Die unter aseptischen Kautelen das Euter keimarm verlassende Milch kommt sofort beim Austritt aus dem Euter mit dem Desinfiziens in Berührung. Nach 6—8stündiger Aufbewahrung im Dunkeln wird sie $\frac{1}{2}$ Stunde auf 52° erhitzt, dann noch 2—12 Std. ins Dunkle zurückgestellt, um nun mit der bisher von MUCH u. RÖMER, bzw. von dem BEHRING-Werk in Marburg hergestellten Katalase versetzt zu werden. 0,25 ccm dieser Katalase pro 1 Milch genügen, um das noch vorhandene H_2O_2 völlig zu zers. Nach MUCH und RÖMER wird durch dieses Verf. die Milch keimfrei, besonders frei von Tuberkelbacillen (Beiträge zur Klinik der Tuberkulose 5. Heft 3; vgl. auch vorstehendes Referat).

Die vom Vf. angestellten Ernährungsversuche ergaben, daß die Perhydrasemilch für Kinder und Säuglinge (auch kränkliche) über $\frac{1}{4}$ Jahr eine geeignete Nahrung darstellt, die einer gekochten Milch bester Beschaffenheit mindestens ebenbürtig ist. Die größere Gewichtszunahme mancher Kinder und das Schwinden der Rachitis scheinen sogar für eine direkte Überlegenheit der Perhydrasemilch zu sprechen. Sobald es gelingt, die noch bestehenden technischen Schwierigkeiten zu beseitigen und die Herstellungskosten zu verringern, dürfte die Perhydrasemilch der bisherigen Marktmilch weit vorzuziehen sein. (Deut. med. Wochenschr. 32. 1729—33. 25/10. Marburg. Med. Klin.)

PROSKAUER.

J. Bellier, Zusammensetzung eines gelben Wachses aus Annam. Vf. untersuchte

ein offenbar reines Wachs aus Annam, dessen Zus. in einzelnen Punkten von dem Wachs europäischer Bienen abweicht; da es jedoch im Handel wichtig zu werden scheint, dürfte die Kenntnis seiner Zus. erwünscht sein, sonst könnte es leicht als eine Fälschung angesehen werden. Äußerlich ist es von ungleicher brauner Farbe, filtriert aber dem Bienenwachs gleich. Wasserverlust bei $100^{\circ} = 5,02\%$, in Bzl. unl. $0,5\%$, Asche $0,08\%$. Die Analyse des getrockneten und filtrierten Wachses ergab D. $0,964$, F. 61° , VZ. der freien SS. $7,8$, der gebundenen SS. $86,6$, Gesamt-VZ.

$94,4$, Verhältnis der VZ. der gebundenen SS. 11 , Jodzahl 6 , durch Pottasche und Natronkalk entwickelter H $60,3$ ccm bei 0° und 760 mm, bei 250° unverseifbare KW-stoffe $10,5$. Das Wachs enthält also weniger freie und mehr als Ä. gebundene SS. als das europäische und es erinnert mehr an das Wachs indischer Bienen, besonders der *Apis dorsata*. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 366—68. 15/10.) DITTRICH.

F. A. Norton, *Misfärbung von Früchten und Vegetabilien in verzinnnten Gefäßen*. Vf. hat wiederholt eine Misfärbung von Frucht- und Gemüsekonserven in verzinnnten Blechbüchsen beobachtet. In den meisten Fällen ist es zweifellos, daß diese Misfärbung durch Sulfide der Schwermetalle veranlaßt wird. Nur selten, bei ungenügender Sterilisierung, sind H_2S entwickelnde Bakterien die Quelle des H_2S . Häufiger verursacht die Einw. der in den Früchten enthaltenen SS. auf zugesetzte Sulfite die B. von H_2S , doch kann auch starkes und andauerndes Erhitzen bei der Bereitung der Konserven die Abspaltung von H_2S aus Proteiden veranlassen. Der auf die eine oder andere Weise gebildete H_2S bildet mit dem in den Gefäßwänden und dem Lot enthaltenen Schwermetallen Sulfide, welche die Misfärbung verursachen. Bei säurehaltigen Konserven in verzinnnten Blechbüchsen dürfen deshalb keine Sulfite angewendet werden. Macht die Art der Konserven bei der Bereitung eine energische Dampfbehandlung erforderlich, so muß beim Verlöten der Büchsen ein Überschufs an Flufsmittel und die Verwendung von minderwertigem Lot vermieden werden, weil diese die Tendenz des Gutes, Schwermetalle aufzunehmen, erhöhen. Auch die Erhitzungsdauer soll nicht länger sein, als es die vollständige Sterilisierung unbedingt erforderlich macht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1503—8. Oktober. Aspinwall, Pa., National Cannery Lab.) ALEXANDER.

Pharmazeutische Chemie.

M. Scholtz, *Pharmazeutische Chemie*. Bericht über Fortschritte im 1. Halbjahr 1906. (Chem. Ztschr. 5. 433—36. 1/10. Greifswald.) BLOCH.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Tauruman* ist ein nach den Vorschriften von R. KOCH und SCHÜTZ dargestellter Impfstoff zur Verhütung der Rindertuberkulose, welche aus einer Emulsion lebender Tuberkelbacillen besteht. — *Syrolat* ist ein Ersatzmittel des Sirolins. — *Tymophen* wird ein fl. Analgetikum und Antiseptikum der Firma SICCO, G. m. b. H., in Berlin genannt. — *Jodofan* = Monojoddioxybenzolformaldehyd, $C_6H_3J(OH)_2 \cdot HCOH$, erhalten durch Einw. von Jod auf Formaldehyd und Dioxylzl., rötlich gelbes, kristallinisches, geruch- u. geschmackloses Pulver, l. in den üblichen Lösungsmitteln; soll als Wundantiseptikum in Form von Streupulver und Salbe Verwendung finden. — *Digitoxinum solubile titratum* H. M. ist ein Digalenersatz. — *Scopomorphin* heißt eine sterilisierte Lsg. von $0,0012$ g Scopolamin hydrochlor. Riedel u. $0,05$ g Morphin. hydrochlor. in W. ad 2 ccm, die in zugeschmolzenen Ampullen in den Handel kommt. — *Theonasal* ist ein Ersatzmittel des Theobromin-Natriumsalicylats. — *Borovertin* = Hexamethyl-

lentetramintriborat ist ein gelblich weißes, bitter schmeckendes, in W. l. Pulver, welches als Harnantiseptikum Verwendung finden soll. — *Ichthyopon* ist ein Ersatzmittel für Ammonium sulfoichthyolicum. — *Ichtolithium* u. *Ichtozincum* sind die Li-, bezw. Zn-Salze der Ichthyolsulfosäure. — *Dulcinol* ist ein Gemisch von Mannit mit sehr wenig Kochsalz. — *Hydrosolpräparate* enthalten H_2O_2 in sehr fester Bindung. — *Phytinum liquidum* ist das letzte Stadium in der Phytinbereitung vor der Umwandlung in Pulverform. — *Antipneumocochina* nennt SEMPRÚN ein Tuberkuloseschutz- u. heilmittel. Es besteht aus einer sterilen Fl., welche neben einer Calciumformiateiweißverb. einen Körper der Zus. $C_{18}H_{31}NSO_4$ enthält, der als Sulfocholetritisäure bezeichnet wird. — *Korysan* ist ein kohlen-saures Hämato-gen. — *Salenal* ist eine Salbe mit $33\frac{1}{3}\%$ Salen. — *Ancocit*, *Ansal* u. *Bigall* sind Abkürzungen für Antipyrin. coffeino-citricum, Antipyrin. salicylicum u. Bismutum subgallicum. — *Tuberal* ist ein neuer Name für Tuberkuloalbumin-Thamm. (Pharm. Zeitung, 51. 22/9. 856. 26/9. 889. 6/10. 923. 17/10. 932. 20/10. 953. 27/10. 988. 7/11. 998—99. 10/11. 1019. 17/11.)
DÜSTERBEHN.

Franz Zernick, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Geheimmittel*. II (Vgl. S. 1518.) *Dr. med. Hartmanns Nervennahrung Antineurasthin* besteht im wesentlichen aus einer Mischung von trockenem Eigelb, Milchzucker u. Kleber mit wenig Stärke, Dextrin u. aromatischen Geschmacks-korrigenzen. — *Brandol* von K. HOFFBAUER in Dortmund, ein sog. Heilmittel gegen Brandwunden, ist eine 1%ige Lsg. von Pikrinsäure. — *Fromosasprudel* der Fromosagesellsch. m. b. H., Berlin, enthält 0,8% Natriumdicarbonat, geringe Mengen Menthol und eine harzartige Substanz in 22 Vol.-% ig. A. gelöst. — *Müglitzol* (Chem. Werke Mügeln bei Dresden), Mittel gegen Fußschweiß, ist eine mit äth. Ölen parfümierte u. mit geringen Mengen eines ichthyolartigen Stoffes versetzte, etwa 6%ige Lsg. von Formaldehyd in denaturiertem Spiritus. — *Sulfo-pyrin* (EBERT & MEINEKE in Bremen) als Ersatz für Migränin besteht aus 86,5 Teilen Antipyrin und 13,5 Teilen Sulfanilsäure. — *Uricedin Stroschein* enthält nach einer neuen Unters. 2,5% NaCl und 66,5% Na_2SO_4 sicc.; der Rest besteht aus Natriumcitrat und Natriumtartrat. (Deut. med. Wochenschr. 32. 1747. Berlin-Steglitz. Pharmaz. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Carl Ganz, *Über Benzosalin, ein neues Antirheumaticum*. Das Benzosalin ist der Methylester der Benzoylsalicylsäure, unl. in k. u. w. W., geruch u. geschmacklos. Es wirkt antirheumatisch und antifebril. (Med. Woche 7. 509—11. 19/11.)
PROSKAUER.

Wilhelm Sternberg, *Über Dulcinol-Schokolade*. Für die Ernährung bei gewissen Krankheiten, wie Fettsucht, Diabetes, Gicht, empfiehlt Vf. eine Schokolade, welche an Stelle des Zuckers Mannit enthält; durch einen ganz minimalen Zusatz von NaCl erhält die Schokolade einen angenehmen Geschmack. (Deut. med. Wochenschr. 32. 1707—8. 18/10. Berlin.)
PROSKAUER.

E. L. Belloni, *Unterscheidung der verschiedenen pharmazeutisch verwendeten Benzoesäuren*. Die von CORMIMBOEUF und GROSAN (S. 812) angegebene Unterscheidung künstlicher und natürlicher Benzoesäure durch Ermittlung vorhandenen Chlors ist bereits 1886 von der vom Deutschen Apotheker-Verein für die Pharmakopöe gewählten Kommission vorgeschlagen und seitdem von den Pharmakopöen der wichtigsten Länder aufgenommen worden. Jedoch ist diese Probe nach den Erfahrungen des Vfs. nicht entscheidend, da auch reine Harzbenzoesäure chlorhaltig gefunden wurde, und die Fabrikanten sich mühen, den Chlorgehalt der künstlichen möglichst herabzusetzen. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 370—71. 15/10. Mailand.)
DITTRICH.

Alfred Helduschka, *Untersuchungen über Phosphorlebertran*. Vf. bestätigt die bekannte Tatsache, daß der Phosphorlebertran nicht unbegrenzt haltbar ist, daß er aber in der Stärke und Menge, wie er bis jetzt meistens angewandt wird, (0,01%ig), vollkommen die Haltbarkeit besitzt, die ein Arzt von einem Arzneimittel verlangen muß. Im Maximum betrug der Rückgang des Gehalts an freiem P 21% innerhalb 8 Tagen. Die Angabe ZWEIFELS, wonach in den verordneten, 0,0015%ig. Phosphorlebertranen in den meisten Fällen Phosphor überhaupt nicht nachweisbar war, dürfte in erster Linie auf unzuweckmäßige Arbeitsweise bei der Ausführung der MITSCHERLICH'schen Probe zurückzuführen sein. (Archiv f. Kinderheilkunde 33. 1—7. 25/10. Dresden. Lab. d. Kinderpoliklinik mit Säuglingsheim in d. Johannstadt; Sep. vom Vf.)
DÜSTERBEHN.

Julius Löwy, *Über die Bedeutung der Reaktion des Digitalisinfuses für seine Wirksamkeit*. Ein Digitalisinfus wird durch HCl von der Konzentration der Magensalzsäure in allen Fällen geschwächt. Die Ggw. von Pepsin ist bedeutungslos; dasselbe gilt von einer 0,25%ig. Helleboreinlg. Strophantinlg. dagegen bleibt selbst von einer höherprozentigen HCl ungeschädigt. Es genügt schon das Stehenlassen bei Zimmertemperatur, um ein Digitalisinfus innerhalb 24 Stunden fast auf die Hälfte seiner ursprünglichen Wirksamkeit zu bringen. Diese letztere Schädigung wird durch eine im Digitalisinfus vorkommende S. hervorgerufen und kann durch Neutralisation in der Mehrzahl der Fälle beseitigt werden. Die vorratsweise Herst. des Digitalisinfuses ist daher zu verwerfen. Die genaue Unters. der erwähnten S. wird noch vorgenommen. (Wien. klin. Wchschr. 19. 1157—60. 27/9. [Juli.] Prag. Pharmakol. Inst. d. Deut. Univ.)
PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

Luigi Colomba, *Barytin von Traversella und von Brosso*. (Vgl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 281; C. 1906. I. 1457.) Die Arbeit enthält ausführliche kristallographische Daten über *Barytin*. In Traversella kommt derselbe nur sehr selten vor, manchmal in weissen oder farblosen Kristallen, associiert mit *Pyrit*, *Siderit*, *Dolomit* und weniger häufig mit *Blende* und *Bleiglanz*. Ähnlich ist das V. von Barytin in Brosso, daneben wurde jedoch noch *Markassit* beobachtet. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 419—28. 7/10. Turin. Mineralog. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

Eyvind Boedtker, *Analyse einiger norwegischer Pyrite*. Die zunehmende Verarbeitung des in ungeheuren Lagern vorkommenden norwegischen Pyrits auf Schwefel und Kupfer veranlaßt den Vf., eine größere Zahl von Analysen des Minerals zu veröffentlichen. Die angewandten Untersuchungsmethoden für die Schwefelbest. waren die von FRESSENIUS u. LUNGE angegebenen, nur wurde bei der Oxydations-schmelze Natriumsuperoxyd (HEMPEL, Z. f. anorg. Ch. 3. 193; C. 93. I. 500) verwendet. 43 Analysen ergaben für S den Durchschnitt 44% bei einem Maximum von 49,26% und Minimum von 37,65%, für Cu die entsprechenden Werte 2, 3,62, 0,14%. Zwei Totalanalysen wurden ausgeführt:

	S	Cu	Fe	Mn	Co	Ni	Zn	Pb	Bi	As
I.	43,03	2,504	39,54	0,064	Spur	—	0,419	—	Spur	0,006
II.	42,59	1,490	40,11	0,032	0,114	Spur	0,720	Spur	—	0
	Ag	CaO	Sr Ba	MgO	P ₂ O ₅	CO ₂	C	SiO ₂ (Silikate)	O (ber.)	
I.	0,00148	3,66	Spur	0,43	0,028	1,94	—	7,58	0,89	
II.	0,00042	2,76	Spur	0,70	0,041	2,97	Spur	7,16	1,58	

Der norwegische Pyrit übertrifft an Qualität alle anderen außer dem spanischen; im Vergleich mit diesem zeichnet er sich aber durch seinen geringen As-Gehalt aus. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 9. 323—26. 21/10. [Juli.] Kristiania. Lab. d. Univ.) FRANZ.

G. Spezia, *Experimentelle Beiträge zur Kristallbildung des Quarzes*. In den *Atti della R. Accad. d. Scienze di Torino* 40. 1905; C. 1906. I. 76 beschriebenen App. wurde als Lösungsmittel eine Lsg. von $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ mit 2% Na_2SiO_3 gebracht. Im oberen am stärksten erhitzten Teile (326—337°) wurde zerkleinerter Quarz gelöst, im unteren Teile wuchsen drei normal zur Achse geschnittene, an Silberfäden hängende Prismen und ein langer Kristall weiter. Nach 100 Tagen war das unterste Prisma zu einem unvollständigen, kurzprismatischen Kristall mit bipyramidaler Begrenzung und scheinbarer Basis ausgewachsen. Von den beiden anderen Prismen bildete das eine einen länger prismatischen vollständigen Kristall, das andere einen solchen mit zwei je durch nur ein Rhomboeder begrenzten Spitzen. Auch der lange Kristall war weiter gewachsen, an den Wänden und Flächen des App. waren dünne Nadeln und Prismen mit nur einem Rhomboeder angeschossen. Die Silberfäden waren in den Quarz eingewachsen. Vf. schließt, daß kurze Prismen mit gleich großen Rhomboedern u. hexagonalem Habitus langsam gewachsen sind, lange Prismen mit einem vorherrschenden Rhomboeder aber durch rasches Wachstum entstehen. (*Atti della R. Accad. d. scienze di Torino* 41. 10 SS. 1906; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 159—60. 23/10. Ref. BRAUNS.) HAZARD.

P. D. Quensel, *Über die Bildung von Quarz in Silikatschmelzen*. Vf. benutzt meist ein Gemenge von 74 Oligoklas und 26 Kieselsäure, dem er neben Wasserdampf wechselnde Mengen von WO_3 , Borsäure, Na_2WO_4 oder auch Wasserdampf allein zuführte. Ein in ein gehärtetes Stahlrohr endendes Kupferrohr wurde von einem auf 10 Atmosphären berechneten Dampfkessel aus in den Schmelztiegel (7,5 cm hohe Plumbago Crucible Co.) eingeführt. Wenn das Gemenge im Tiegel geschmolzen war, wurde das Kupferrohr zum Glühen erhitzt und dann so langsam ein Wasserdampfstrom hindurchgeleitet, daß der Dampf nicht abkühlend auf die Schmelze wirkte. Mit Wasserdampf allein und auch bei Zusatz von 1—6% WO_3 wurden nach 4—120-stünd. Erhitzung stets kleine Quarze teilweise mit Dihexaeder- und sogar Prismenflächen erhalten. Die Schmelze von 1 g SiO_2 und 5 g Na_2WO_4 lieferte 4 Stdn. auf 950—1000° erhitzt Tridymit. Die Quarzbildung findet hauptsächlich bei ca. 900° statt, das WO_3 wirkt beschleunigend und die Kristalle vervollkommend, F. wird dadurch erniedrigt und die Viskosität verringert. Nicht gleichgültig scheint die Menge der Mineralisatoren zu sein. Über die Wirkung des Wasserdampfes sind die Verss. noch nicht abgeschlossen. (*Centr.-Bl. f. Min. u. Geol.* 1906. 657—64. 1/11. Graz.) HAZARD.

K. Kraut, *Über die Verbreitung des Nickels und Kobalts in der Natur*. Das hochrote *Nickelderivat* des *Dimethylglyoxims* läßt sich als analyt. Reagens auf Ni verwenden, wie TSCHUGAJEW (*Z. f. anorg. Ch.* 46. 144; *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 38. 2520; C. 1905. II. 651) mit Recht angibt. Vf. prüfte die Genauigkeit dieser Rk. Bei Abwesenheit fremder Substanzen lassen sich damit noch $\frac{1}{1000}$ mg Ni nachweisen, bei Abwesenheit von 2 g NH_4Cl noch $\frac{1}{100}$ mg. Betupfen mit rauchender HCl bringt die Farbe zum Verschwinden oder färbt grün, Aufblasen von NH_3 färbt wieder blutrot. Größere Mengen von Nickel dimethylglyoximin lassen sich sublimieren oder aus Eg in mkr. langen dichroitischen, gelbroten Nadeln abscheiden. Aus der salzsäuren, mit überschüssigem Oxim versetzten Lsg. wird durch H_2S und NH_3 ein Gemenge von Nickelsulfid und Nickeloximin gefällt, das allmählich wieder völlig

rot wird. Das Dimethylglyoximin ist aber auch ein Reagens auf Kobalt. Nickel begleitendes Co findet sich in der vom Nickeloximin abfiltrierten, überschüssigen NH_3 und Dimethylglyoxim enthaltenden Fl.; in ihr läßt sich das Co durch S-Verbb. (H_2S -W., Schwefelammonium oder Schwefelnatrium) nachweisen; in verschlossener Flasche färbt sich die Mischung bald blauviolett, bald tiefrot. Beim Verdampfen bleibt ein rotgelber Rückstand, der durch k. HCl nicht grün gelöst (wie bei Ni), sondern nur gerötet, durch NH_3 wieder rotgelb gefärbt wird. Ohne S-Verbb. färben sich die ammoniakalischen Co-Lsgg. nur schwachrot. Die Kobaltlg. soll nicht mehr als 1 mg Co in 10 ccm halten. Man mischt zuerst 20 ccm Glyoximlsg. mit 10 ccm Co-Lsg., verd. auf 50 ccm, fügt 10 Tropfen Schwefelammonium u. 10 Tropfen Ammoniakwasser hinzu u. füllt mit W. bis zu 100 ccm auf. Bei 1 mg Co ist die Farbe anfangs weinrot und dunkelt allmählich nach. Fügt man die Co-Lsg. zur ammoniakalischen, schwefelammoniumhaltigen Glyoximlsg., so entstehen im durchfallenden Licht grünlichrote Lsgg.

Mittels dieses Reagenzes liefs sich Ni nachweisen in der Asche des Torfes verschiedener Hochmoore, in der Asche einer Braunkohle von Bitterfeld und einer solchen von der Umgebung Kassels, einer Steinkohle des Saargebietes und einer Deisterkohle, in vulkanischem Tuff vom Vesuv und vom Posilip. Co wurde nachgewiesen in der Asche von Torfmooren, der Braunkohle von Bitterfeld und von Kassel und in einem ausgewaschenen Abraumsalz aus dem Kaliwerk Eime. — In der Asche eines Torfmoores fand Vf. 79% SiO_2 , 13% Al_2O_3 und Fe_2O_3 , 1,8% CaO, 1,8% P_2O_5 , auch SO_2 und Spuren Mn. (Z. f. angew. Ch. 19. 1793—95. 26/10. [Juli.] Hannover. Privatlab.) BLOCH.

F. Cornu u. A. Himmelbauer, *Mineralogische Notizen. Anthophyllit aus dem Biotitgranit von Fonte del Prete (Elba)*. Das Mineral bildet im Biotitgranit 1 cm dicke, feinfaserige, seidenglänzende, weiße bis braungrüne Stücke, die innen meist hohl, außen mit Biotitschuppen bedeckt sind. Ganz ähnlich sind die Vorkommnisse von Dürrenberg und Weiskirchen a. Donau, wo in der Grenzzone von Gneifs und Dioritschiefer Olivinfelsschollen in Anthophyllit u. Anomit umgewandelt sind, sowie die bekannten Kugeln von Hermannschlag in Mähren. Auch in Elba stehen ganz nahe Serpentine an, so dafs auch dort durch Vermittlung des SiO_2 -reichen Granitmagmas der Anthophyllit aus Olivin entstanden sein dürfte nach der Formel $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ (Olivin) + $\text{SiO}_2 = 2(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ (Anthophyllit). (Mittl. Naturw. Vereins a. d. Univ. Wien 3. 2—3; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 169—70. 23/10. Ref. BAUER.) HAZARD.

Giovanni d'Achiardi, *Die Minerale des Marmors von Carrara*. Die Minerale sind teils im Marmor eingeschlossen und dann mindestens so alt wie die Umwandlung des Kalks in Marmor, teils sitzen sie als jüngere CC. kristallisiert auf Klüften, Drusen und Spalten. Kalkspat mit 98,10 CaCO_3 und 1,90 MgCO_3 wird in Drusen von Quarz, Dolomit, Gips etc. begleitet. Dolomit in weissen, braunen, oft auch perlmutterglänzenden Hauptrhombodern, die in Drusen sattelförmige Gruppen bilden, hat die Zus. 55,95 CaCO_3 und 44,31 MgCO_3 . Malachit und Kupferlasur bilden mit Eisenhydroxyd dünne, erdige Beschläge auf Marmor. Von Silikaten sitzen im Marmor: Epidot im Bruch von Lorano mit Quarz, Kalkspat u. Dolomit als sehr dünnes Nadelchen. Glimmer als Sericit (Analyse 1) oder Muscovit (2) bildet sehr dünne Überzüge, Äderchen und Flecken. Albit ist sehr häufig, bildet Drusen oder bis 2 cm große Einzelkristalle. Neben Spuren von CaO wurde 3. und 4. als Zus. ermittelt. Letztere Analyse führt auf 2,37 Orthoklas, 95,92 Albit, 2,79 Anorthit.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O (110°)	Glühverl.	Summe
1.	55,53	23,66	3,09	0,09	3,67	11,81		2,15		100,00
2.	45,78	29,30	Spur	5,01	4,41	9,05	1,66	4,77		99,98
3.	68,70	19,47	—	Spur	—	—	11,83	—		—
4.	67,69	19,96	—	0,56	Spur	0,40	11,30	0,12	0,20	100,23

(Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Pisa. Memorie 21. 11 SS.; Proc. verb. 1906. 11/3. Memorie. 22. 14 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 175—78. 23/10. Ref. BAUER.) ETZOLD.

E. Hussak, *Über die Diamantlager im Westen des Staates Minas Geraes und der angrenzenden Staaten Sao Paulo und Goyaz, Brasilien.* Vf. gibt eine geologische und petrographische Beschreibung der Diamantlagerstätten. Nach derselben haben letztere eine große Verwandtschaft mit denen Südafrikas. Wenn auch in dem Magnetitpyroxenit von Catalao und in dem tuffartigen Gestein von Uberaba noch keine Diamanten gefunden worden sind, so ist ersterer doch dem Granatpyroxenit der Newlands-Mine und letzteres dem Kimberlit so ähnlich, dafs auch das Muttergestein der brasilianischen Diamanten sich als Urausscheidung eines eruptiven Gesteins ergeben dürfte. (Z. f. prakt. Geologie 14. 318—33. 20/10. Sao Paulo.) ETZOLD.

T. L. Watson, *Vorläufiger Bericht über die Bauxitlager in Georgia.* Die Lager bilden Pockets im Knox-Dolomit des Ordovicians. Der Bauxit wird von Gibbsit, Halloysit, Kaolin, Limonit u. Manganoxyd begleitet und zerfällt in eisenfreien und eisenhaltigen. Der erstere hat die mittlere Zus. Al₂O₃·2,89H₂O, der letztere enthält im Mittel 52,941 Al₂O₃, 12,29 Fe₂O₃, 28,396 H₂O, 2,83 SiO₂, 3,78 TiO₂, woraus sich unter Weglassung der SiO₂ u. TiO₂ die Formel Al₂O₃·2,65H₂O ergibt. Zwischen der Zus. der Pisolithe u. der Grundmasse liefsen sich durch Analysen keine Unterschiede nachweisen. TiO₂ ist nicht in Form freier Oxyde zugegen. Die Lager haben eocänes Alter, ihr Ursprung wird auf Quellen zurückgeführt, die den Schiefer-tonen unter dem Dolomit die Tonerde entnahmen. (Bull. Geol. Surv. of Georgia 1904. Nr. 11. 169 S.; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 161—62. 23/10. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

G. B. Richardson, *Zur Kenntnis von Trans-Pecos, Texas, nördlich der Texas- und Pacificbahn.* Ausführlicher wird berichtet über Steinsalz, das in großen, sich immer erneuernden Mengen an der Oberfläche flacher Seen vorkommt u. als Handelsprod. neben Spuren von Fe, Mg, Ca, K, 97,3 NaCl, 1,4 Na₂SO₄, 0,6 SiO₂ u. 0,6 Al₂O₃ enthält. — *Borax.* Die Verdunstungskruste eines Sees bestand aus 73,0 (Na, Mg, Ca) SO₄, 18,3 NaCl u. 8,7 Borax. — *Schwefel* findet sich gediegen, verbunden mit Gips im Nordosten von El Paso und im Norden von Reeves County. Bei Maverick Spring bildet er einen dünnen amorphen Überzug über Gips u. durchsetzt auch in kleinen Mengen die M. Kleine Kriställchen sind in einem 3 Fufs dicken, erdigen Lager eingeschlossen, auch bildet er dort eine kompakte, 2 Fufs mächtige Schicht. Der Sand und Kies der Gegend sind so mit S imprägniert, dafs ein bis 41 Fufs Tiefe ausgeführter Vers. einen mittleren S-Gehalt von 26% ergab. An der Stelle sollen bis zu 40 Fufs Tiefe 300000 t S lagern. Bei Rustler Springs überlagert erdiger, poröser Gips die 4 Fufs mächtige bräunliche, poröse, S-haltige M., welche in der Hauptsache Kieselerde mit wenig Tonerde, sowie 18,36% S enthält. Die B. des S (durch Oxydation von H₂S) geht noch vor sich. (Univ. of Texas Min. Surv. Bull. Nr. 9. 117 S.; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 178—80. 23/10. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

E. C. Eckel, *Chemische Zusammensetzung amerikanischer Schiefertone und Dach-schiefer.* Vf. berechnet die Durchschnittsanalyse von 27 mesozoischen u. känozoischen

Tonen und diejenige von 51 paläozoischen Tonen und aus beiden wiederum eine Durchschnittsanalyse (1), sodann diejenige (2) aus 36 Tonschiefern (Dachschiefern) des Jura, Carbon, Devon, Silur, Cambrium und Präcambrium. Es ergibt sich, daß die Dynamometamorphose wesentlich strukturelle, nicht chemische Änderungen verursachte.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Glühverl.
1.	60,15	17,21	4,04	2,90	2,32	1,41	1,01	3,60	3,82
2.	60,64	18,05	2,25	3,66	2,60	1,54	1,19	3,69	3,51

(Journ. of Geol. 12. 25—29; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 215—16. 23/10. Ref. JOHNSEN.) HAZARD.

Arthur Wiesler, *Über den Goldgehalt des Meerwassers*. Der Inhalt dieser Abhandlung ist schon im Ref. DE WILDE (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 19. 559; C. 1905. II. 647) enthalten. (Z. f. angew. Ch. 19. 1795—96. 26/10. [18/5.] BLOCH.

G. C. Laube, *Die böhmischen Bitterwässer*. In 2 Bezirken im südlichen Ausstreichen des böhmischen Mittelgebirges treten Bitterwässer auf, nämlich bei Wunitz an der östlichen und bei Saldschitz u. Püllna an der westlichen Abdachung. Sie nehmen ihren Ursprung in den Bittersalzmergeln, undeutlich geschichteten, gelblich bläulichgrauen, erdigen, im feuchten Zustande wenig plastischen, bei Saldschitz 4—6, bei Püllna 2—3 m mächtigen Bildungen, welche Gipskristalle u. -drusen, Markasitieren, Kalksteingeoden u. Trümmer von Basaltgesteinen enthalten, also tuffogener Natur sind. Die atmosphärischen Wasser dringen ein, lösen die darin enthaltenen Salze u. werden so zu Bitterwässern. Starke Ndd. bedingen Wasserreichtum, aber niedrigen Salzgehalt in den nur 1,5—2 m tiefen Brunnen. Hauptbestandteile der Wässer sind schwefelsaures Magnesium und Natrium, von ersterem enthalten die Brunnen bei Püllna 12—34, bei Saldschitz 11, von letzterem jene 16—21, diese 6 auf 1000 Teile. Da die Bitterwässer in dem vielerorts zutage austreichenden Mergel, also dicht an der Oberfläche entstehen, hat man die betreffenden Gebiete dem Ackerbau entzogen. (Internationale Mineralquellenzeitung, Wien 1904. 2 S.; N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 191—93. 23/10.) HAZARD.

F. Rinne, *Ein 1831 bei Magdeburg gefundenes Eisen*. Meteoreisen und Kunst- oder Zufallsprodd. von Eisen sind oft schwer zu unterscheiden, nach allen seitherigen Erfahrungen kommen nur in ersterem nebeneinander nickelarmes Eisen (Kamazit) und nickelreiches (Taenit) in irgend einer Form vor, doch braucht dieses Merkmal nicht vorhanden zu sein. Das Magdeburger Eisen nun ist kein Meteoreisen, sondern, wie auch der Vergleich von Analysen ergibt, eine recht kompliziert zusammengesetzte, beim Kupferhüttenprozefs gefallene Eisensau, deren Struktur Vf. durch Polieren, Reliefpolieren sowie Ätzen (namentlich mit Pikrinsäure) u. Anlassen polierter Flächen untersuchte. Makroskopisch treten Sulfid u. Phosphid einsprenglingsartig auf, u. Mk. sieht man oft rundliche Eisenkörner in einer spärlichen Grundmasse liegen u. zwar von Eisen mit Carbid oft in grober eutektischer Verwachsung oder von Carbid mit Phosphid oder auch von letzterem allein. Manchmal erinnern die Bilder recht sehr an granophyrische Quarzporphyre. In der Erstarrungsgeschichte sind drei Perioden zu unterscheiden: 1. Schmelzfluss, 2. Kristallisationsintervall, 3. Bildungen durch Umstehen in der bereits festen, wenn auch noch hoch temperierten M. Von den Bestandteilen Eisen, Carbid, Phosphid, Sulfid mit gediegen Cu, gehören die Sulfide sicher zu den Ausscheidungen aus dem Schmelzfluss, ferner das Eisen und ein Teil des Carbids und Phosphids, dagegen haben sich die staubförmigen, faserigen u. büscheligen Teilchen von Carbid u. Phosphid gewifs aus dem

bereits festen, wenn auch noch h. Eisen ausgeschieden. Alle diese Erscheinungen werfen nicht nur ein Licht auf das Wesen der Meteoriten, sondern laden auch zu Vergleichen mit silikatischen Eruptivgesteinen ein. Die Erstarrungsvorgänge im Kunsteisen werden durch Schemata erläutert. (N. Jahrb. f. Mineral. 1906. II. 61 bis 89. 23/10. Hannover.) HAZARD.

Analytische Chemie.

A. Kleine, Schwefelbestimmungsapparat (vgl. S. 626, Fig. 74). Soll die S. dem in den Kolben gebrachten zu untersuchenden Material zugeführt werden, so wird der Stopfen in den Kolbenhals eingesetzt, die S. in den Trichter gebracht, welcher mit die Raummasse angegebenden Marken, bis zu denen die Fällung erfolgt, versehen ist, der Stopfen ein wenig gedreht, so daß Rille im Kolben u. Stopfen verbunden sind, und die Säure langsam einfließt. Dann wird der Stopfen zurückgedreht und der Scheidetrichter mit kaltem Wasser gefüllt. In das Gasableitungsrohr ist ein Röhrrchen angeschmolzen, an dem das sich verdichtende Wasser herunterfließt. Soll dieses Röhrrchen zum Durchleiten von CO_2 oder H dienen, so wird es bis auf den Kolbenboden nach unten u. oben über das Rohr hinaus verlängert. Der App. kann auch zur Best. des Arsens verwendet werden und ist von STRÖHLEIN u. Co., Düsseldorf, zu beziehen. (Z. f. angew. Ch. 19. 1711—12; Stahl u. Eisen 26. 1193—94; Österr. Z. f. Berg-Hütt. 54. 530—31. 12/10. [26/7.])

BLOCH.

A. Kleine, Kohlenstoffbestimmungsapparat (vgl. Fig. 75). Nachdem die Chrom-

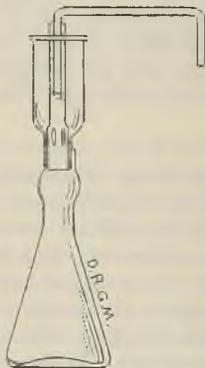


Fig. 74.

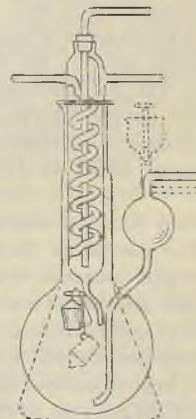


Fig. 75.

schwefelsäurelsg. 10 Min. vorgekocht ist, führt man das Eimerchen mit der Substanz mittels zweier ungleich langer Platindrähte in der in der Fig. gekennzeichneten Weise ein u. setzt den Kühler auf. Wenn man CO_2 -freie Luft durch geleitet u. die Natronkalkröhren eingeschaltet hat, läßt man das Eimerchen von der Spitze des Häkchens gleiten; es entleert sich u. bleibt mit dem längeren Draht am Häkchen hängen, so daß es nach beendigtem Lösen aus dem Kolben entfernt, u. die nächste Probe mit derselben Chromschwefelsäurelsg. analysiert werden kann; bei einer Einwage von 0,5 g kann man die Chromschwefelsäurelsg. sechsmal, bei einer Einwage von 3 g je nach der Beschaffenheit der Späne zwei- bis dreimal benutzen. — Statt des Rund-

kolbens können auch Kolben mit flachem Boden oder Erlenmeyerkolben Verwendung finden. — Zu bez. von STRÖHLEIN u. Co., Düsseldorf. (Z. f. angew. 19. 1712; Stahl u. Eisen 26. 1194; Österr. Z. f. Berg-Hütt. 54. 531. 12/10. [26/7.]) BLOCH.

Edmund Gräfe, *Kalorimeter zur Heizwertbestimmung von Gasen*. Eine Berichtigung einer irrthümlichen Auffassung der Gebrauchsanweisung zu dem früher (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 320; C. 1906. I. 1760) beschriebenen und von Herrn M. S. daselbst kritisierten Kalorimeter. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 723—24. 1./11. [20/6.] Webau.) HAHN.

M. S., *Kalorimeter zur Heizwertbestimmung von Gasen*. Eine Erwiderung zu vorstehendem Referat. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 724—25. 1./11.) HAHN.

W. Jaeger und H. von Steinwehr, *Eichung eines Berthelotschen Verbrennungskalorimeters in elektrischen Einheiten mittels des Platinthermometers* (cf. Z. f. physik. Ch. 53. 153; C. 1905. II. 1149). Ein Hg-Thermometer läßt bei 2° Temperaturdifferenz nur bis auf 1‰ genau messen. Mit einem in eine enge Messingröhre isoliert eingeschlossenen Pt-Widerstandsthermometer kann man die Genauigkeit weiter treiben. Die Vf. haben mit denselben elektrischen App. die Änderung der spezifischen Wärme des Ws. zwischen + 5 u. + 25° gemessen. Die Zahlen von FISCHER und WREDE (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1904. 687; C. 1904. I. 1548) sind um 2—3‰ zu groß.

Für eine genaue Eichung von Kalorimeter + Bombe + W. kommt nur die elektrische Methode in Betracht. Die verschiedenen Methoden, den Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung zu berechnen, werden diskutiert. Die Korrekturen für die Trägheit des Thermometers u. der Bombe sind klein (von der Größe $1 - 4 \times 10^{-4}$). Der Wasserwert der Heizspule ist nur ca. 24 g bei ca. 3,3 kg W. Die Einzelheiten der Messung müssen im Original eingesehen werden. Der BERTHELOTSche Quirlrührer ist weniger brauchbar als ein sich auf- u. abbewegender Ringrührer. Mit letzterem sind die Abweichungen vom Mittel $< 1\%$. Der Wasserwert der untersuchten Bombe wird in Wattsekunden pro Grad (17068—17095) angegeben. (Ann. der Physik [4] 21. 23—63. 25/10. [14/7.] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

L. M. Tolman und W. B. Smith, *Bestimmung von Zucker mittels des Refraktometers*. STOLLE (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1901. 335. 469; C. 1901. I. 1214. H. 55) hat die Refraktion wss. Lsgg. von Rohrzucker, d-Glukose, Lävulose und Laktose mit dem PULFRICHschen Refraktometer bestimmt und hat gezeigt, daß bei gleich konz. Lsgg. die Refraktometerzahlen nur wenig voneinander abweichen. STOLLE hat auch gezeigt, daß das Verhältnis des Brechungsindex zur D., nach der LORENZschen Formel berechnet, eine Konstante, 0,206, ist. Vf. berichten über Verss., welche den Zweck verfolgten, den Wert und die Genauigkeit des ABBÉSchen Refraktometers für derartige Unterss. zu prüfen, die STOLLESchen Verss. zu kontrollieren und die Verss. auf von STOLLE nicht untersuchte Zuckerarten (Maltose, käufliche Glukose, Dextrin) auszudehnen.

Aus den Verss. der Vf. ergibt sich, daß das Refraktometer ein geeignetes Instrument darstellt, um in Lsgg. den Gehalt an l. Kohlehydraten unter denselben Bedingungen zu bestimmen, bei denen der Gehalt aus der D. ermittelt werden kann. Beide Methoden geben übereinstimmende Resultate. Die Best. der Refraktion bietet vor der D.-Methode manche Vorteile (Schnelligkeit und Leichtigkeit der Ausführung, Kleinheit der erforderlichen Probe), so daß bei Unterss., bei denen Schnelligkeit und nur annähernde Genauigkeit erforderlich ist, die Anwendung des

Refraktometers zu empfehlen ist. Das Butterrefraktometer ist nicht anwendbar, weil bei diesem der Umfang der Skala für Lsgg. mit weniger als 50% Zucker nicht ausreicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1476—82. Okt. U. S. Dep. of Agr. Food Division of the Bureau of Chem.)

ALEXANDER.

Leslie Hamilton Berry, *Notiz über die Bestimmung von Halogenen in organischen Substanzen*. Die Methode ist eine Vereinigung derjenigen von PIRIA und SCHIFF mit der Rhodantitration nach VOLHARDT und zeichnet sich durch Schnelligkeit und Bequemlichkeit aus. Die Substanz wird in einem kleinen Pt-Tiegel abgewogen, dieser dann mit einem Gemisch von 1 Teil wasserfreiem Na_2CO_3 und 5 Teilen reinem gepulverten, ungelöschten Kalk gefüllt, umgekehrt in einen größeren Pt-Tiegel gesetzt und der Zwischenraum mit demselben Gemisch von Na_2CO_3 und Kalk ausgefüllt. Man erhitzt ganz allmählich innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde mit einer Gebläseflamme bis zur Rotglut, läßt abkühlen und löst den Tiegelinhalt langsam in einem großen Überschuss kalt gehaltener verd. HNO_3 (1 Teil S. auf 4 Teile W.). Dann wird ein bekannter Überschuss von $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. zugefügt, auf dem Wasserbade bis zum Klarwerden erhitzt, das Silberhaloid abfiltriert und das Filtrat mit $\frac{1}{10}$ -n. KCNS und Ammoniak Eisenalaun als Indikator titriert. Bei jodhaltigen Substanzen darf nur Na_2CO_3 allein verwendet werden, um die B. von Calciumjodat zu vermeiden. Behufs vollständiger Zers. empfiehlt es sich, nur geringe Substanzmengen (0,1—0,25 g) anzuwenden. Die Methode gibt auch mit sehr flüchtigen Substanzen wie Jodoform und Dibrombenzol sehr genaue Resultate. (Chem. News 94. 188. 19/10. Finsbury. Techn. Coll.)

HAHN.

E. J. Constam und R. Rougeot, *Über die Parrsche Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Steinkohlen*. Die Angaben über die Leistungen des PARRSchen Kalorimeters sind sehr geteilt (vgl. PARR, Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 646; 24. 167; C. 1900. II. 1050; 1902. I. 848; LUNGE, Z. f. angew. Ch. 14. 800. 1270; C. 1901. II. 658; HEMPEL, Z. f. angew. Ch. 14. 1162; C. 1901. II. 1275; V. KONEK, Z. f. angew. Ch. 16. 519; OFFERHAUS, Z. f. angew. Ch. 16. 911; C. 1903. I. 1086; LANGBEIN, Z. f. angew. Ch. 16. 1075; C. 1903. II. 1470; LUNGE und GROSSMANN, Z. f. angew. Ch. 18. 1250; C. 1905. II. 920). Die Vff. untersuchten 26 Proben verschiedener Steinkohlen, die vorher in Bomben nach MAHLER, BUNTE und nach LANGBEIN kalorimetriert worden waren, im PARRSchen Kalorimeter. Sie prüften besonders: 1. Ob die Temperaturerhöhung, welche beim Verbrennen von 0,5 g Weinsäure mit einem Meßbecher, ungefähr 10 g Na_2O_2 , in einer PARRSchen Patrone hervorgerufen wird, konstant bleibt, wenn man das Superoxyd einer Flasche entnimmt, die häufig geöffnet wurde. 2. Ob sich bei systematischer Vergleichung der in der kalorimetrischen Bombe gefundenen Verbrennungswärmen von Proben der verschiedenen Steinkohlengattungen (von den gasarmen Anthraciten bis zu den gasreichen Gasflammenkohlen) mit den im PARRSchen Kalorimeter beobachteten Temperaturerhöhungen ein gemeinsamer Faktor für alle Steinkohlen oder vielleicht für jeden Kohlentypus ein besonderer Faktor ableiten lasse, der es ermöglicht, die Verbrennungswärme der Steinkohle mit einer für technische Zwecke genügenden Genauigkeit zu ermitteln. 3. Ob ein solcher Faktor oder Koeffizient beeinflusst wird außer von der Qualität des verwendeten Na_2O_2 noch von dessen Körnung. 4. Welchen Einfluß die Vernachlässigung der Strahlungsverluste während des Versuches auf die Endresultate der Kalorimetrierung im PARRSchen App. ausübt. 5. Ob die Verbrennung von Steinkohlen im PARRSchen Kalorimeter (bei Anwendung eines Zusatzes von Weinsäure u. Kaliumpersulfat) eine vollständige ist u. wenn nicht, ob die Menge des verbrannten Rückstandes vernachlässigt werden kann.

Die Resultate, deren experimentelle Grundlagen im Original angeführt sind, sind folgende: 1. Eine Verschlechterung der Qualität des *Natriumsuperoxyds* im Laufe von 1½ Monaten war trotz häufigen Öffnens der Flasche nicht eingetreten. 2. Der Faktor, mittels dessen man aus der beobachteten Temperaturerhöhung die Wärmeentw. im PARRSchen Kalorimeter berechnet, ist für ein und dieselbe Kohle nicht nur abhängig von der Qualität des Natriumsuperoxyds (seinem Inhalte an Na_2O_2 u. H_2O), sondern auch von dessen Korngröße, sowie von der Art der Temperaturmessung (ob mit oder ohne Berücksichtigung der Strahlungskorrektur). Die davon herrührenden Differenzen können für die gleiche Kohle über 3% der Verbrennungswärme betragen. 3. Die Korrektur für Strahlungsverluste während des Verf. kann wegen der sonstigen Unsicherheit der Versuchsergebnisse vernachlässigt werden. 4. Die Abweichungen der im PARRSchen Kalorimeter gefundenen Verbrennungswärmen von den in der kalorimetrischen Bombe bestimmten sind bei Verwendung von hochgrädigem Na_2O_2 des Handels nicht größer, als bei Benutzung von feingepulvertem; sie werden am kleinsten bei Verwendung eines Überschusses von feingepulvertem Na_2O_2 gleichzeitig mit Kaliumpersulfat. Dadurch wird aber das Verf. komplizierter u. die Versuchsdauer länger. Es ist den Vff. in keinem einzigen Falle gelungen, eine Kohlenprobe in der PARRSchen Patrone vollständig zu verbrennen. Die Vff. vermuten, daß das PARRSche Verf. mit einem methodischen Fehler behaftet ist, und nehmen an, daß nicht der gesamte C der Kohle zu CO_2 verbrannt, (die sich mit Na_2O_2 zu $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}$ umsetzt), sondern daß daneben noch unvollständige Verbrennungen einhergehen. Auch ist beim Arbeiten mit diesem App. Vorsicht wegen Explosionsgefahr am Platze. — Die Vff. würden es nicht wagen, gestützt auf die mittels eines PARRSchen Kalorimeters erhaltenen Versuchsergebnisse ein Urteil über die Verbrennungswärme u. den daraus abgeleiteten Heizwert einer Steinkohle zu fällen. (Z. f. angew. Ch. 19. 1796—1806. 26/10. 1963. 23/11. [10/5.] Zürich.) BLOCH.

G. Lunge und H. Grossmann, *Zur Bestimmung der Verbrennungswärmen nach Parr*. Erwiderung auf einige Bemerkungen von CONSTAM und ROUGEOT (vgl. vorst. Ref.). (Z. f. angew. Ch. 19. 1963. 23/11. [29/10.]) BLOCH.

F. Bendemann, *Neue Orsatapparate für die technische Gasanalyse*. (Vgl. HAHN, C. 1906. I. 1287. 1627.) Bei der technischen Gasanalyse handelt es sich heute vielfach um *Kraftgase* aus Generatoren (*Misch- oder Dowsongas*), die einen viel höheren Gehalt an CO haben (etwa 30%) als das Leuchtgas, während H nur in ziemlich kleinen Mengen (etwa 12%) und Methan oft nur in geringen Spuren darin vorkommt. Für solche Gase ist die Absorptionsfähigkeit einer Kupferchlorürpipette zu gering. Man sieht deshalb noch eine zweite Kupferchlorürpipette am App. vor, welche immer nur zur Absorption des letzten Restes von CO benutzt wird, nachdem die groben Mengen in der ersten Pipette aufgenommen sind; man kann dann 30 und mehr Analysen ohne Fehler hintereinander machen. — Sind größere Mengen von O zu absorbieren, so empfiehlt es sich, wenn man nicht Phosphor nehmen will, auch eine zweite Pipette mit Pyrogallussäure vorzusehen. — Zur Verbrennung ist bei Mischgas eine bedeutend größere Gasprobe zu benutzen als bei Leuchtgas, damit die Kontraktionen nicht zu winzig werden (etwa 30 ccm Gasrest + 70 ccm Luft). Wegen des hohen N-Gehaltes kann man sogar unbedenklich bis nahe an die Knallgasmischung gehen, ohne Explosionen befürchten zu müssen. Man kann der Explosionsgefahr stets vorbeugen, wenn man das abgemessene Luftvolumen zunächst allein in die Verbrennungspipette bringt, während man den ganzen Gasrest in der Pyrogallussäurepipette aufbewahrt, man mißt nun erst die Gasprobe ab und drückt sie, während die Platinspirale schon glüht, in die Verbrennungspipette. —

Für den Ingenieur empfiehlt es sich, H und CH_4 gemeinsam zu verbrennen und nachträglich CH_4 durch CO_2 -Absorption zu bestimmen. Um die ziemlich beträchtliche Temperaturerhöhung des Gases bei der Verbrennung unschädlich zu machen, ist es sehr empfehlenswert, die Verbrennungspipette mit einem Wassermantel zu versehen, der mit demjenigen der Bürette hintereinander geschaltet ist; man verbindet den tiefsten Punkt des Büretten- und den höchsten Punkt des Pipettenmantels mit je einer größeren Wasserflasche und erreicht durch abwechselndes Hoch- und Tiefstellen dieser Flaschen eine wirksame Kühlung. Kühlwasser und der ganze App. überhaupt müssen genau die Raumtemperatur angenommen haben. (Nach Zeitschr. d. Ver. d. Ing. aus J. f. Gasbel. 49. 853. 29/9.) BLOCH.

Amerikanische Wasseruntersuchungsmethoden. Überblick über die vom Committee on Standard Methods of Water Analyses to the American Public Health Association empfohlenen chemischen Untersuchungsmethoden. (J. f. Gasbel. 49. 894—96. 13/10.) BLOCH.

C. J. Koning, Chemische und biologische Untersuchungen. In Fortsetzung seiner Arbeit (S. 1349) berichtet Vf. über die biologische Unters. von Trinkwasser u. über eine Unters., die sich mit dem Entstehen von Flecken auf Tabaksblättern durch Pilze beschäftigt. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 1182—92. 10/11. [7/11.] 1203—8. 17/11. [Okt.] Bussum.) LEIMBACH.

G. Lunge, Zur Schwefelbestimmung im Pyrit. Polemik gegen DENNSTEDT und HASSLER (S. 1581) (Z. f. angew. Ch. 19. 1854—55. 2/11. [1/10.]) BLOCH.

W. Van Dam, Über die Bestimmung des Stickstoffs in den salpetersauren Salzen. In Nachprüfung der von DÉBOURDEAUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1668; C. 1903. II. 463) angegebenen Stickstoffbest. in salpetersauren Salzen, die auf der Oxydierbarkeit der HNO_3 durch Oxalsäure in Gegenw. von Mangansulfat beruht, findet Vf., daß die Rk. rasch und sicher nur dann verläuft, wenn etwas salpetrige S. als Katalysator zugegen ist, daß sie aber bei Verwendung reinen Salpeters am Anfang stark gehemmt ist und erst nach längerem Sieden unter dann plötzlich auftretender Gasentw. erfolgt. Von Bedeutung ist es auch, die Luft im App. durch CO_2 zu ersetzen, weil die Luft einen Teil der Oxalsäure oxydiert und infolgedessen zu höheren N-Werten Anlaß gibt. Schliesslich glaubt Vf. noch, daß man nicht, wie das DÉBOURDEAUX getan hat, eine bestimmte Temperatur angeben kann, bei der die Rk. ein Ende nimmt. Die Rk. verläuft nur rascher in dem Maße, in dem die Temperatur steigt. (Rec. trav. chim Pays-Bas 25. 291—96. Okt.) LEIMBACH.

A. Hubert und F. Alba, Bestimmung des Arsens, Kupfers, Bleis und Zinks in Weinen. Je nachdem man 200—1000 ccm Wein zur Unters. anwendet, erhitzt man 20—50 ccm reiner H_2SO_4 in einem schräg gestellten Kjeldahlkolben zum Sieden u. läßt den Wein, nachdem man ihm 20 Vol.-% reiner HNO_3 zugesetzt hat, aus einem Tropftrichter langsam zufließen, was je nach der Weinmenge 40 Min. bis 3 Stdn. dauern soll. Das Volumen der Fl. im Kolben soll immer möglichst unverändert bleiben. Zum Schluß erhitzt man so lange, bis sich Schwefelsäuredämpfe an der Kolbenöffnung zeigen, und nur noch 5—10 ccm Fl. vorhanden sind. Nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen W. bestimmt man in einem Teil der Lsg. das Arsen im MARSHESchen App. Der andere Teil wird in einer Platinschale bei 120° eingeengt und dann mittels einer kleinen Flamme so lange erhitzt, bis der größte Teil der H_2SO_4 verjagt ist; dann wird mit NH_3 alkalisch gemacht, mit wenig HNO_3 wieder angesäuert und so viel W. hinzugegeben, daß die Schale fast völlig gefüllt ist. Bei 60 — 70° wird nun elektrolysiert: an der eingesenkten Kathode scheidet sich das

Kupfer als Metall, in der Schale das *Blei* als Dioxyd ab. Die Lsg. wird bei andauerndem Strom abgehebert, ebenso das mehrfach hinzugegebene Waschwasser. Nach dem Neutralisieren mit NH_3 und Zusatz von NH_4Cl wird das *Zink* durch Schwefelammon gefällt. Zur Erkennung der abgeschiedenen Metalle dienen die gewöhnlichen qualitativen Rkk. (Mon. scient. [4] 20. II. 799—802.) FRANZ.

Fred F. Flanders, *Eine neue qualitative Probe für Calcium*. Die gebräuchliche Methode zur Trennung von *Barium*, *Strontium* und *Calcium* besteht darin, daß man mit Ammoniumcarbonat in ammoniakal. Lsg. ausfällt, den ausgewaschenen Nd. in Essigsäure löst, Ba durch Kaliumchromat oder -dichromat entfernt, Sr u. Ca aus ammoniakal. Lsg. wieder ausfällt, den Nd. von neuem in Essigsäure oder HCl löst, Sr durch Ammoniumsulfat entfernt u. schliesslich durch Zusatz von Ammoniumoxalat zur ammoniakal. Lsg. auf Ca prüft. Vf. empfiehlt die folgende Modifikation dieser Methode, bei der die Gefahr vermieden ist, daß die Ca-Probe durch Spuren Ba u. Sr, die in der Lsg. verblieben sind, unsicher gemacht wird.

Es wird zunächst bis zur Auflösung des Sr-Ca-Gemisches in Essigsäure (nicht HCl) wie sonst verfahren. Ein Teil dieser Lsg. wird mit Gipswasser auf Sr geprüft. Der andere Teil wird mit einem gleichen Volumen Ammoniumchlorid und einigen ccm Ferrocyankaliumlsg. versetzt. Bei Ggw. von Ca entsteht ein hellgelblichgrüner Nd. Die Empfindlichkeit der Probe ist 1:7000, während die Empfindlichkeit der Ammoniumoxalatprobe bei den vorhandenen Versuchsbedingungen 1:14000 beträgt. Unter gleichen Bedingungen und innerhalb der Grenzen der Ferrocyandprobe ist das Volumen des durch Ferrocyand bewirkten Nd. ca. viermal so groß, wie das des durch Ammoniumoxalat hervorgerufenen Nd. Verhältnismäßig frische Kaliumferrocyanidlsgg. scheinen die besten Resultate zu geben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1509—11. Oktober. Pullman. State Coll. of Washington.)

ALEXANDER.

Hermann Groszmann und **Bernhard Schück**. Der Schluss des Ref. auf S. 1585 soll heißen: Die Rk. ist nicht so empfindlich wie die Rk. von Tschugajew (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2520; C. 1905. II. 651). Sie tritt aber auch bei Ggw. von Co, welches keine analoge Verb. bildet, ein. Redaktion.

Harold C. Bradley, *Eine empfindliche Kupferreaktion und eine mikrochemische Probe auf Zink*. Der Vf. zeigt, daß die Blaufärbung des *Blauholzhamatoxyline* durch Kupfersalze eine außerordentlich empfindliche Rk. ist, welche den Nachweis des Cu noch bei einer Verdünnung von 1:100000000 zuläßt; sie ist 1000 mal so empfindlich wie die Jodkalium-Stärkereaktion und 10000 mal empfindlicher als die Ferrocyandreaktion. — *Nitroprussideink* ist im Gegensatz zu den amorphen unl. Schwermetallnitroprussiden ein charakteristisch kristallisierender Körper, welcher auch in Ggw. amorpher Fällungen unter dem Mikroskop leicht identifiziert werden kann. Es empfiehlt sich, mit nicht zu verd. Lsgg. zu arbeiten und das Cu zuvor durch H_2S zu fällen. Die Rk. ist viel empfindlicher als die gewöhnlichen Fällungsrkk. des Zn. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 326—28. Oktober. Chem. Lab. der Yale Medical School.) FRANZ.

Richard Fanto, *Über Säurezahlen*. Um in den Angaben der Säurezahlen die herrschende Mannigfaltigkeit zu vereinfachen, schlägt der Vf. vor, den maßanalytisch ermittelten aktiven H' in mg auf 100 g oder 100 ccm des untersuchten Stoffes anzugeben. Eine Umrechnung in bestimmte SS. ist natürlich leicht auszuführen. Analog wären Verseifungszahlen durch OH' , bezogen auf 1 g Basis, auszudrücken. (Z. f. angew. Ch. 19. 1856—57. 2/11. [5/9.]) FRANZ.

N. Schoorl, *Die Gehaltsbestimmung von Formalin*. Vf. hat sich mit der Ge-

haltsbest. von Formalin beschäftigt, wie sie nach BLANK u. FINKENBEINER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1326; C. 1906. I. 1675) von der Niederländ. Pharmakopöe vorgeschrieben wird, stellt sich 4 Fragen: 1. Kann der grofse Überschufs H_2O_2 beschränkt werden? 2. Ist Lakmus der empfehlenswerteste Indikator? 3. Hat die Reihenfolge des Zusatzes von $NaOH - CH_2O - H_2O_2$ Einfluss auf das Ergebnis? 4. Ist Erwärmen auf dem Wasserbad dem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vorzuziehen? und kommt in Beantwortung dieser Fragen zu folgender Titrationsvorschrift: Wird zu 3 g Formaldehydls. ein Gemisch von 50 ccm n. Alkali u. 50 ccm einer vorher neutralisierten 3%igen H_2O_2 -Lsg. gesetzt und danach das Gemisch 15 Minuten lang auf dem kochenden Wasserbad erwärmt, dann müssen nach Abkühlung und Zufügung von Phenolphthalein als Indikator 16—17 ccm n. S. zur Neutralisation verbraucht werden. Im allgemeinen findet man den Gehalt an Formaldehyd in % gleich der Anzahl ccm verbrauchtem n. Alkali. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 1155—62. 3/11. [Okt.] Amsterdam. Pharm.-Chem. Lab. d. Univ.) LEIMB.

G. Lunge und A. Rittener, *Bestimmung der Kohlensäure für sich oder in Gemischen mit anderen, durch Alkalilösungen absorbierbaren Gasen (Schwefelwasserstoff, Chlor)*. Das Verfahren ist eine Ergänzung der von LUNGE und MARCHLEWSKI (Z. f. angew. Ch. 6. 395) ausgearbeiteten Methode für solche Fälle, in denen das LUNGEsche Gasvolumeter nicht benutzt werden kann. Soll ein fertig vorliegendes Gas untersucht werden, so läfst man es direkt in eine Buntbürette eintreten, für gebundene CO_2 kombiniert man damit das von LUNGE und MARCHLEWSKI angegebene Entwicklungsköhlchen. Der Doppelbohrungsbahn der Bürette wird am besten mit den von GREINER u. FRIEDRICHS eingeführten Schrägbohrungen verwendet. Als Sperrflüssigkeit dient eine gesättigte Kochsalzls. Das zu untersuchende Gas läfst man in die evakuierte Bürette eintreten und bringt die Sperrflüssigkeit erst nach dem Temperatenausgleich mit dem Gas in Berührung. Nach dem Ablesen läfst man durch den Trichter der Bürette Natronlauge (1 : 2) einfliefsen und schüttelt die Bürette zur Erleichterung der Absorption. Nach festgestellter Volumenkonstanz wird abgelesen. Die Differenz ist das CO_2 -Volumen, das auf 0° und 760 mm reduziert wird. Als Tension der Kochsalzls. werden 80% von der des W. angenommen. Die Umrechnung auf das Gewicht darf nicht mit Hilfe der Gaskonstante vorgenommen werden, nur das experimentell bestimmte Litergewicht ist anzuwenden. Die alkal. gewordene Sperrflüssigkeit kann nicht wieder benutzt werden; die Anwendung einer Bürette mit Wassermantel ist mit Nachteilen verknüpft. *Best. von H_2S und CO_2 nebeneinander*. Das Einfüllen erfolgt wie bei einer CO_2 -Best. In diesem Falle ist noch eine zweite Buntbürette erforderlich, deren nicht eingeteilter unterer Raum durch Anfüllen mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodls. und Titration derselben nach dem Auslaufen gemessen werden mufs. Der Inhalt der oberen Kapillaren beider Büretten wird mit Quecksilber ausgewogen. Wenn Bürette I die Temperatur der Umgebung angenommen hat, wird II mit so viel $\frac{1}{10}$ -n. Jodls. durch Ansagen gefüllt, dafs ihr Volumen mindestens die Hälfte des Gases in I ausmacht, und auferdem um so viel mehr, als den vorhandenen H_2S zu oxydieren vermag. Dann werden die oberen Kapillaren beider Büretten durch einen Schlauch verbunden und beide Hähne von II geöffnet. Das Gas in I wird auf Atmosphärendruck gebracht, abgelesen (b), das Niveaugefäfs wird gehoben und der obere Hahn von I geöffnet. Das Gas tritt nach II über, wobei die entsprechende Menge Jodls. abfliefst. Ist etwa die Hälfte des Gases in II, dann schiefst man alle Hähne, liest in I ab (d) und läfst H_2S und CO_2 in I durch $NaOH$ absorbieren (Ablesung e). In II liest man das Volumen der Jodls. (f) ab (den unteren Raum mitzählen) u. schüttelt um H_2S zu oxydieren. Die teilweise verbrauchte Jodls. wird mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat titriert (g ccm Verbrauch). Man erhält folgende Gleichung:

$$(100 - d) = (100 - b) - (d - b)$$

(von $d - b$ ist das Volumen der Kapillaren abzuziehen). Nach der Reduktion dieser Volumina auf Normalzustand ergibt sich, daß $(d - b)$ ccm (red.) Gas ($f - g$) ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. verbraucht haben, also hätte das Gesamtvolumen $(100 - b)$ ccm: $\frac{(100 - b)(f - g)}{d - b}$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. verbraucht, woraus der H_2S berechnet werden

kann, denn 20000 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. entsprechen 34,06 g H_2S . Die g H_2S sind mittels der wirklichen Gasdichte in ccm umzuwandeln und von der in I auf das Gesamtvolumen berechneten abgelesenen Absorption abzuziehen, wobei man das Volumen des CO_2 erhält. Bei Abgasen des CLAUS-CHANCESchen Verf. läßt man das Gas durch I und II hintereinander streichen, bestimmt in I $H_2S + CO_2$ und in II H_2S durch Einbringen der Jodlsg. durch den Trichter.

Best. von Cl und CO_2 nebeneinander: Es ist nur eine Buntbürette notwendig. Das Ausstreifen der Gase aus dem Entwicklungsgefäß erfolgt durch Wasserstoff-superoxyd. b ccm werden in der Bürette abgelesen. In den Trichter bringt man einen Überschufs von $\frac{1}{10}$ -n. Arsenlsg. (d), welche man langsam quantitativ in die Bürette eintreten läßt. Dann wird der untere Hahn geschlossen und 30%iges NaOH in die Bürette gebracht, solange diese noch einläuft. Es soll des Druckes wegen nur sehr wenig Lauge im Trichter bleiben. Ablesung c ccm. Den Inhalt der Bürette läßt man auslaufen, säuert mit HCl an, fügt $NaHCO_3$ hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., wovon e ccm verbraucht werden. Dieses Vorgehen ist aber nur möglich, wenn nicht mehr als 50–60 ccm Gas in der Bürette waren, da sonst Arsen möglicherweise in die durch den unteren Hahn abgeschlossene Sperrflüssigkeit kommt, welche dann mittitriert werden müßte. Da 20000 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Arsenlsg.

22030 ccm Cl_2 entsprechen, sind $\frac{22030}{20000} \times (d - e)$ ccm Chlor in der Bürette und außerdem $(c - b)$ (reduziert) — ccm Chlor = ccm CO_2 . (Z. f. angew. Ch. 19. 1849–54. 2/11. [11/8.] Zürich. Techn. chem. Lab. des Polytechn.) FRANZ.

W. D. Bigelow und F. C. Cook, *Die Trennung von Proteosen und Peptonen von den einfacheren Aminokörpern.* Bei früheren Unterss. (U. S. Dept. Agr., Bureau of Chem., Bull. 90) haben Vff. gefunden, daß die SCHJERNINGSche Tannin-Salzmethode zur *Trennung von Proteosen und Peptonen* (Z. f. anal. Ch. 39. 545; C. 1900. II. 1132) vor anderen für diesen Zweck angegebenen Methoden Vorteile bietet. Bei längerer Anwendung dieser Methode hat sich jedoch gezeigt, daß geringe Änderungen der Versuchsbedingungen die Resultate merklich beeinflussen. Vff. haben deshalb eingehende Verss. ausgeführt, um festzustellen, ob es möglich ist, die Versuchsbedingungen so zu fixieren, daß genauere Resultate erzielt werden können. Es hat sich gezeigt, daß bedeutend bessere und konstantere Resultate erhalten werden können, wenn sowohl der Tannin-, als auch der Salzgehalt des Reagenzes erhöht wird. Die Ausführung der modifizierten Tannin-Salzmethode geschieht in folgender Weise: Es werden 1 g Fleischpulver, 2 g von Präparaten breiiger Konsistenz und 10–20 ccm fl. oder halbf. Extrakte verwendet. Feste und breite Präparate werden in einer 100 ccm-Flasche in etwas k. W. gel., ohne daß das Volumen 20 ccm übersteigt. Dann werden 50 ccm einer NaCl-Lsg. zugesetzt, die 30 g NaCl in 100 ccm enthält. Lsg. und Probe werden gut gemischt und die Flasche in einem Eisschrank bei ca. 12° stehen gelassen, bis die Lsg. die Temperatur des Schrankes angenommen hat (ca. 1 Stunde lang). Dann werden 30 ccm einer 24%igen, auf 12° abgekühlten Tanninlsg. zugesetzt und das Gesamtvolumen auf 100 ccm gebracht. Der Inhalt der Flasche wird gut durchgeschüttelt und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Am nächsten Morgen wird die

Lsg. bei 12° in eine graduierte 50 ccm-Flasche filtriert und im Filtrate der N-Gehalt bestimmt. Dies geschieht auch in einem aliquoten Teil des Filtrats eines blinden Vers., bei dem nur die Reagenzien angewendet worden sind. Der in den 50 ccm des Filtrats der Probe ermittelte N-Gehalt wird entsprechend dem Ergebnisse des blinden Vers. korrigiert und ergibt dann, multipliziert mit 2, den N-Gehalt des gesamten Filtrats. Dieser umfaßt den als NH_3 vorhandenen N und allen N der Fleischbasen, mit Ausnahme des durch das Tannin-Salzreagens gefällten Anteiles des Kreatins.

Bei der Prüfung von Prodd., die unl. oder koagulierbare Proteide enthalten, werden 20 ccm des Filtrats von den koagulierbaren Proteiden für die Best. benutzt. Der in der angegebenen Weise durch das Tannin-Salzreagens gefällte N (aus der Differenz berechnet) besteht aus dem in Form von Proteosen und Peptonen vorhandenen N. Durch Abzug des durch Zinksulfat fällbaren N von dem gesamten, durch Tannin-Salzreagens fällbaren N wird der Pepton-N erhalten.

Der Fehler, der dadurch hervorgerufen wird, daß ein Teil des Kreatins durch das Tannin-Salzreagens gefällt wird, kann dadurch korrigiert werden, daß das Kreatin vor der Fällung mit dem Tannin-Salzreagens und dann nach der Fällung im Filtrate bestimmt wird. Vf. benutzten dazu die von FOLIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 10. 391) für die Best. von Kreatin im Harn angegebene Methode. Vor Anwendung dieser Methode ist es notwendig, das Kreatin durch HCl in Kreatinin überzuführen. Bei dem Peptonfiltrat wird die Kreatinbest. durch die große Menge des vorhandenen Tannins beeinträchtigt. Dieses muß deshalb auf folgende Weise entfernt werden: 40—50 ccm des Tannin-Salzfiltrats werden zur Umwandlung des Kreatins in Kreatinin auf dem Wasserbade mit HCl erhitzt, dann werden 5 ccm 10%ig. BaCl_2 -Lsg. zugefügt und mit NaOH deutlich alkal. gemacht. Der Inhalt der Flasche wird dann gut durchgeschüttelt, filtriert und der Nd. mit W. gewaschen. Filtrat und Waschwasser sind nun praktisch frei von Tannin. Nachdem das überschüssige Ba durch H_2SO_4 ausgefällt und der Nd. ausgewaschen worden ist, ist das Filtrat für die Kreatinbest. fertig. Der Prozentgehalt an Peptonen muß entsprechend der so ermittelten Werte korrigiert werden. Selbstverständlich muß auch der NH_3 -Gehalt der ursprünglichen Probe ermittelt und der Prozentgehalt an Peptonen entsprechend korrigiert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1485—99. Oktober. U. S. Dep. of Agr., Bureau of Chem.)

ALEXANDER.

R. Marcille, Mikroskopische Mehlanalyse. Im Gegensatz zu der etwas schwierig auszuführenden Methode GASTINE (S. 280) schlägt Vf. ein wenn auch nicht vollkommen einwandfreies Verf. zum Nachweis fremder Stärkearten im Mehl vor, welches jedoch einfach und rasch ausführbar ist. Man siebt das Mehl durch ein feines Sieb und läßt von dem erhaltenen griesartigen Rückstand einen Teil auf einen Tropfen destilliertes W. fallen, welcher sich auf einem Objektträger befindet. Nach kurzem Erweichen drückt man einen zweiten Objektträger (kein Deckglas) fest darauf, ohne zu reiben, und untersucht das Präparat sofort u. M., fremde Stärkekörner sind auf diese Weise leicht zu erkennen. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 371—72. 15/10. Tunis. Lab. der Ackerbaudirektion.)

DITTRICH.

E. v. Baumer, Erfahrungen auf dem Gebiete der Milchkontrolle. Mit Rücksicht auf die nicht immer richtig ausgeführte Milchkontrolle teilt Vf. die Erfahrungen mit, welche er in 21-jähriger Praxis gesammelt hat. Die größeren Verfälschungen sind leicht nachzuweisen, um so schwieriger aber manche andere, z. B. geringe Wasserzusätze, welche besonders bei großen Milchlieferungen äußerst lohnend sind. Der Gehalt der Milch an fettfreier Trockensubstanz ist nicht nur äußerst genau festzustellen, sondern auch sehr konstant; dadurch läßt sich ein

event. Wasserzusatz auf Grund der Stallprobe genau berechnen. Immerhin muß man besonders bei Beanstandungen wegen geringer Wasserzusätze das ganze Tagesgemelke und die Diphenylaminrk. heranziehen, letztere muß nach den Erfahrungen des Vf. stets positiv ausfallen. Absichtliche teilweise Entrahmung kann nur selten mit Sicherheit nachgewiesen werden; dazu gehört eine Reihe unauffälliger Beobachtungen, öftere Entnahme von Proben der Handelsmilch u. von Stallproben. Vielfach kann die Entrahmung auch unabsichtlich geschehen sein, wenn z. B. die Milch bei Abgabe aus den Gefäßen nicht jedesmal gut durchgeschüttelt wurde, so daß erst die obere fettreichere verkauft u. später die untere fettärmere zur Unters. gebracht wurde. Vf. ergänzt seine Ausführungen durch eine Reihe Beispiele aus seiner Praxis. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 513—21. 1/11. Erlangen.) DITTRICH.

Alfred W. Sikes, *Über die Bestimmung von Eiweiß in der menschlichen Milch*. Der durchschnittliche Gehalt der menschlichen Milch an Eiweiß beträgt 2,2% (1,66—3,02%). Mittels h. A. kann das Eiweiß aus der Milch vollständig gefällt werden. Der h. A. extrahiert die nichteiweißartigen Bestandteile vollständig. Zusatz geringer Menge Citronensäure verhindert die Fällung der Salze. (Journ. of Physiology 34. 481—89. 29/10. London.) RONA.

Trillat und Santon, *Neues Verfahren zur Bestimmung der Eiweißsubstanz der Milch; Kontrolle der Methode*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. 1906. I. 1512.) Nachzutragen ist folgendes. Das mit Formaldehyd behandelte Kasein ist vollkommen unl. in sd. W., A., Ä., Bzl., Toluol, Aceton, CCl₄, verd. u. 50%ig H₂SO₄, HCl u. Essigsäure, desgl. in verd. Kali- und Natronlauge, sowie in konz. sd. NH₃, im Magen- u. Pankreassaft. — Die Best. der Eiweißsubstanzen der Milch kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man den Formaldehyd der Milch erst nach der Säure zusetzt, den Kolben sodann verschließt und vor dem Abfiltrieren des Kaseins bis zum vollständigen Erkalten stehen läßt. Diese Modifikation der Methode ist von den Vff. vorgeschlagen worden, um dem Einwand zu begegnen, daß die sich bei der älteren Arbeitsweise der Laboratoriumsluft mitteilenden Formaldehyddämpfe den Nachweis von Formaldehyd in einer Milch in dem gleichen Laboratorium unmöglich machen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 906—12. 5/10.) DÜSTERBEHN.

G. Patein, *Vereinfachung der Methoden zur Bestimmung der Laktose*. (Vgl. J. Pharm. Chim. [6] 20. 385 u. 501; C. 1904. II. 767; 1905. I. 301 u. S. 824.) Die Schlußfolgerungen, in welche Vf. seine Ausführungen zusammenfaßt, lauten folgendermaßen. 1. Es gibt nur ein Verf. zur Best. der Laktose, welches auf alle Milchsorten anwendbar ist, d. i. die Best. mittels FEHLINGScher Lsg. Die zur Best. vorbereitete Laktoselsg. muß genau der zehnfach verd. Milch entsprechen; in diesem Falle kann der Fehler, welcher durch den von der Butter u. dem Kasein eingenommenen Raum verursacht wird, vernachlässigt werden. 2. Das Resultat ist in wasserfreier Laktose auszudrücken. 3. Wenn man bei der Analyse der Kuhmilch die polarimetrische Methode zur Anwendung bringen will, muß man die Fl. mit dem Merkurinitratreagens reinigen. Arbeitet man mit der nach der Methode von ADAM gemäß der vom Vf. gegebenen Vorschrift bereiteten Kleinnmilch, so ist eine Korrektur unnötig. Verwendet man dagegen reine Milch, so muß man $\frac{1}{10}$ ihres Volumens an Merkurinitratreagens zusetzen und die notwendige Korrektur mit Hilfe der vom Vf. angegebenen Formel berechnen und anbringen. Bei der Zuckerberechnung benutze man den Wert 1,96 g, damit das Resultat als wasserfreie Laktose erscheint. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1022—30. 5/11.) DÜSTERBEHN.

Hans Aron und Franz Müller, *Über die Lichtabsorption des Blutfarbstoffs.* (Untersuchungen mit dem HÜFNERSchen Spektrophotometer.) Auf Grund einer Reihe von Unterss. am HÜFNERSchen Spektrophotometer fanden Vff. den Mittelwert des Absorptionsverhältnisses des Blutfarbstoffs bei 1,47 (HÜFNER 1,578). Relativ häufig wiesen gesunde Tiere für das Absorptionsverhältnis Abweichungen vom Mittelwert auf. Das Absorptionsverhältnis nimmt bei längerem Aufbewahren des Blutes nicht ab. Vff. glauben, dass die HÜFNERSche Forderung, dass das Absorptionsverhältnis bei frischem Blut nicht mehr als 2,5% unter dem Mittelwert liegen darf, nicht aufrechterhalten werden kann. Um *Hämoglobinbest. mit dem Spektrophotometer* auszuführen, ist es erforderlich, eine konstante Beziehung zwischen Lichtabsorption und Fe-Gehalt sowohl für Blut, als auch für Hämoglobinpräparate, wie dieselbe von HÜFNER und anderen Autoren im Gegensatz zu BOHR als feststehend erachtet wird, anzunehmen. Die absoluten Werte der Konzentrationsbest. des Blutfarbstoffs stützen sich auf die Best. des Fe-Gehaltes u. besitzen daher die gleiche Unsicherheit. Für exakte Best. des Blutfarbstoffs ist das Spektrophotometer dem MIESCHERSchen Hämometer vorzuziehen, da es damit gelingt, in stark methämoglobinhaltigem Blut die Oxyhämoglobinkonzentration und zugleich den Gehalt an Methämoglobin annähernd zu bestimmen. Bei allen quantitativen Blutunterss. empfiehlt es sich, die Defibrinierung durch Schütteln mit Hg vorzunehmen, wenn man dasselbe nicht direkt in Na_2CO_3 -Lsg. auffangen kann. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1906. Supplement I. 109—32. 25/10. Berlin. Tierphys. Inst. der Landw. Hochschule.) BRAHM.

Stefan von Horoszkiewicz und Hugo Marx, *Über die Wirkung des Chinins auf den Blutfarbstoff nebst Mitteilung einer einfachen Methode zum Nachweis von Kohlenoxyd im Blut.* 10—15%ige Chininlsgg. erweisen sich als sehr brauchbares Extraktionsmittel für alte Blutflecke; man erhält braungelbliche Lsgg. mit einem charakteristischen Streifen im Spektrum zwischen C u. D, entsprechend Wellenlängen 628—596, statt der ursprünglichen Oxyhämoglobinstreifen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 460; C. 1906. I. 1443.) Die Umwandlung des Blutes in das „Chininblut“ geht beim Aufkochen der Mischung augenblicklich vor sich. Mischt man das zu untersuchende Blut mit einer 8%ig. Lsg. von Chininchlorid im Verhältnis von 2:4, erhitzt langsam und gleichmäßig bis zum einmaligen Aufkochen und fügt nach dem Abkühlen 2—3 Tropfen von ganz frischem Schwefelammonium zu, indem man sofort kräftig schüttelt, so wird n. Blut schmutzig braungrün, kohlenoxydhaltiges Blut aber leuchtend rot (karminartiger Farbenton). Der Farbenton ist viele Wochen hindurch haltbar.

Im Chininblut scheint ein Körper vorhanden zu sein, der zur Gruppe des TAKAYAMAschen Kathämoglobins gehört. (Beitr. z. Toxikol. u. gerichtl. Med. Stuttgart 1905); andererseits ist die Verwandtschaft des Körpers mit den Hämatischen nicht zu leugnen. Filtriert man Chininblut, wäscht den auf dem Filter befindlichen Rückstand bis zum Entfernen des Chinins mit h. W. aus und l. ihn in Aceton, so erkennt man in dieser Lsg. spektroskopisch neben den eingangs erwähnten Streifen im Rot zwischen C u. D einen schwachen Schatten im Grün, der nach seiner Lage etwa dem 2. Streifen des Hämochromogens entspricht, und ein kräftiges Band im Blau unmittelbar vor der F-Linie. Nach Zusatz von Ammoniumsulfid geht die braunrötliche Farbe der Acetonlsg in Grün über, und es erscheinen die beiden Hämochromogenstreifen. In alkoh. Lsg. verhält sich das gewaschene Chininblut, wie in Aceton. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Berl. klin. Wechschr. 43. 1166—57. 27/8. Berlin. Unterr.-Anst. f. Staatsarzneikunde d. Univ.) PROSKAUER.

W. Ludwig u. H. Haupt, *Über die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren*

der Butter. Da die Best. der gewöhnlichen Werte zur Aufdeckung von Verfälschungen nicht genügte, zogen Vf. auch die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren nicht bloß von Butter, sondern auch von anderen Fetten tierischen und pflanzlichen Ursprungs heran. Diese ist im Gegensatz zu den Refraktometerzahlen und der VZ. des Fettes sehr konstant. Vf. fanden die Refraktion der nichtflüchtigen Fettsäuren bei Butter zu 29—30,2, dagegen bei Palmin zu 16,1 u. 16,5, bei Kunstspeisefett zu 40,0, Oleomargarine zu 35,2, Schweinefett zu 35,5, Rindertalg zu 35,9, Baumwollsamöl zu 46,8. Mischungen von Butter mit anderen Fetten sind daher auf diesem Wege leicht zu erkennen. Zur Abscheidung der Fettsäuren wurden die Fette mit überschüssiger konz. NaOH (1 : 1) kalt zusammengemengt, einige ccm A. hinzugegeben u. auf dem Wasserbade erwärmt. Die erhaltene Seife wurde in W. gegossen, die Fettsäuren durch verd. H_2SO_4 abgeschieden, mit W. gekocht, erstarren gelassen, von neuem mit frischem W. gekocht, gewaschen, getrocknet und filtriert. — Auch aus dem Destillationsrückstand von der Best. der Refraktometerzahl lassen sie sich nach wiederholtem Kochen desselben mit W. gewinnen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 12. 521—23. 1/11. Leipzig. Chem. Unters.-Anstalt d. Stadt.)

DITTRICH.

G. Halphen, *Studie über den Nachweis der Weinverfälschungen*. In der Erwartung, daß es möglich sein würde, auf diese Weise die einen anormalen A. + S.-Wert zeigenden natürlichen Weine zu charakterisieren, hat Vf. bei zahlreichen Weinen den A.- und S.-Gehalt bestimmt und gefunden, daß bei den n. Weinen das Verhältnis von S. : A. in dem Maße wächst, wie der Alkoholgehalt abnimmt. Als Säurewert wurde in allen Fällen, wo dies möglich war, der Gehalt an nichtflüchtiger S. gewählt und diesem Wert 0,7 für die flüchtigen SS. hinzugezählt. Da die für jeden Alkoholgehalt berechneten Verhältniszahlen neben zahlreichen Übereinstimmungen mit der obigen Regel auch ziemlich beträchtliche Abweichungen vom Mittelwert, bald nach plus, bald nach minus, zeigten, hat Vf., um brauchbare Werte zu erhalten, nur die Minima der Verhältniszahlen in Kurven aufgezeichnet. Diese Kurven betreffen ausschließlich Rotweine und umfassen neben den Mittelwerten von ca. 5400 Analysen französischer und ausländischer Weine, ausgeführt im städt. Lab. von Paris, 365 Analysen von Weinen der Gironde, 103 von Weinen des Hérault, 53 von Weinen des Beaujolais-Mâconnais, 25 von kleinen Weinen aus Aramontrauben (Analysen von X. ROCQUES), 6 von südfranzösischen Weinen, 30 von algerischen und tunesischen Weinen (Analysen von ROCQUES, SARTHOU und BLAREZ), 11 von Weinen der unteren Loire. Bei etwa $\frac{1}{3}$ der untersuchten Weine ist eine Wässerung von 20% durch die Verhältniszahl S. : A. nicht erkennbar.

Die Aufstellung dieser Kurven ist insofern von Interesse, als sie den Wert S. + A. vervollständigt. Die kleinen Weine, bei denen die Summe A. + S. unter den n. Wert herunterzugehen pflegt, zeigen in unverfälschtem Zustande das höchste S. : A.-Verhältnis. Ein alkoholreicher, gewässerter Wein wird daher eine niedrige Verhältniszahl aufweisen. — Vgl. im übrigen die Abhandlungen von GAUTIER u. HALPHEN (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1375; C. 1903. II. 213) u. HALPHEN (Ann. Chim. anal. appl. 8. 246; C. 1903. II. 767). Der Nachweis eines Wasserzusatzes zum Wein wird an einer Reihe von Beispielen erörtert. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 879—906. 5/10.)

DÜSTERBEHN.

C. Hartwich, *Einige Bemerkungen über den Pfeffer*. 1. Zur Charakterisierung verschiedener Pfeffersorten empfiehlt Vf. auch das Gewicht des Pfeffers, welches er als „Korngewicht“ bezeichnet. Man bestimmt es, indem man von der gut durchgemengten Probe 30 oder 100 Körner wägt und diese Wägung mit neuen

Körnermengen mehrfach wiederholt. Der Durchschnitt der Wägungen, auf 100 oder 1 Korn berechnet, ergibt dann das Korngewicht. Weißer Pfeffer besitzt, weil aus reifen oder fast reifen Körnern gewonnen, durchschnittlich ein höheres Korngewicht als der schwarze. Bei einer größeren Anzahl Proben verschiedener Herkunft fand Vf., daß bei schwarzem Pfeffer der schwerere tenerer als der leichte ist, während dies bei weißem Pfeffer umgekehrt ist. — 2. In mehreren Mustern schwarzen, vorderindischen Pfeffers fand Vf. mehrere % einer ebenfalls von einer Piperacee herrührenden Frucht, welche sich von dem sehr ähnlichen Pfeffer nur dadurch unterscheidet, daß die beim Pfeffer gewöhnlich vorhandene Höhlung des Perisperms fehlt, dieses vielmehr völlig mit stärkemehlhaltigem Gewebe ausgefüllt ist. — 3. In Malabar-Pfeffer fand Vf. etwa 10% von einem Insekt angefressene Früchte. — 4. Schwarzer Pfeffer war mit einem fremden Samen verunreinigt, dessen Natur nicht festzustellen war. — 5. Schwarzer Pfeffer war anscheinend durch Ruß gefärbt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 524—30. 1/11. Zürich.) DITTRICH.

H. D. Haskins, *Vorläufige Mitteilung über eine Harnstoffbestimmungsmethode*. Vf. beschreibt eine Methode zur Harnstoffbestimmung, die eine Modifikation der MÖRNER-FOLINSche Methode darstellt. 5 ccm Harn (wenn alkalisch, ansäuern, wenn eiweißhaltig, zur Hälfte verdünnen) + 5 ccm 10% Phosphorwolframsäure in 10% HCl in Centrifugenröhre verschlossen 6 Stunden absetzen lassen, dann zentrifugieren. Überstehende Flüssigkeit in trockenem Fläschchen mit BaCO₃ neutralisieren, 0,5 g Ba(OH)₂ zusetzen, zentrifugieren. 8 ccm (oder 10 ccm) (= 4, bezw. 5 ccm Harn) werden in 50 ccm graduiertem Kolben mit 10% HCl neutralisiert (Phenolphthaleïn als Indikator). Neutrale Flüssigkeit wird im Wasserbade bei 50° auf 1,5 ccm verdampft unter Benutzung eines warmen Luftstromes. Zusatz von 1 g Ba(OH)₂, erneutes Trocknen im Luftstrom. Nach dem Abkühlen wird mit Mischung von Äther + 99% Alkohol (gleiche Teile) auf 50,5 ccm aufgefüllt, 12 Stunden absetzen lassen. Überstehende Flüssigkeit unter Benutzung eines kleinen App., der Verdampfen des Ä.-A.-Gemisches verhindert, filtriert. 40 ccm Filtrat in 300 ccm Rundkolben im Luftstrome bei 50° nahezu verdampft. 20 g MgCl₂ kristallisiert und 3 ccm HCl zugesetzt und die Best. nach FOLIN zu Ende geführt. Berechnung. Gef. ccm NH₃ × 0,04375 = N in 100 ccm Harn. Gef. ccm NH₃ × 0,0937 = CO(NH₂)₂ in 100 ccm Harn, wenn 8 ccm überstehende Fl. benutzt. Für 10 ccm ist der Faktor für N = 0,05833 und für CO(NH₂)₂ = 0,12501. Die Methode schließt die Mitbest. von NH₃, Kreatinin, Allantoin, Hippursäure, Harnsäure u. andere Purinkörper, Harnfarbstoffe und Aminosäuren aus. (Journ. of Biol. Chem. 2. 243—49. [17/6.] Western Reserve Univ. Phys. Lab.) BRAHM.

Meisenburg, *Über Harnsäurebestimmung durch direkte Fällung*. Vf. hat die von HIS und PAUL (Berl. klin. Wchschr. 37. 420; C. 1900. II. 42; Ztschr. f. physiol. Ch. 31. 1; C. 1901. I. 21) angegebene *Rotationsmethode der Harnsäurebest.* im Harn an einem größeren Material geprüft und mit der Silberfällungsmethode nach SALKOWSKI-LUDWIG verglichen. Die Übereinstimmung beider Methoden war bei den meisten Vers. eine ziemlich gute; in anderen fanden sich größere und nicht zu vernachlässigende Differenzen. Die SALKOWSKI-LUDWIGSche Methode gibt keine absolut genauen Werte, da sowohl ein Verlust durch Zers. in alkoh. Lsg., als auch ein Zuviel durch eingeschlossenen Schwefel oder Farbstoff möglich ist, wenn die Harnsäure durch Wägung und nicht durch N-Best. der ausgefallenen Kristalle bestimmt wird. Das HISSche Verf. könnte zuviel Harnsäure ergeben, wenn die Kristalle größere Mengen von Farbstoff oder anderer Harnsubstanzen einschließen. — Bei einer Temperatur von 18° befindet sich in manchen n. Harnen die Harnsäure als solche, nicht als Salz in übersättigter Lsg. Schon eine ganz geringe Säuerung

des Harns genügt, um bei 48stündiger Rotationszeit (vgl. HIS u. PAUL l. c.) ziemlich konstante Harnsäurewerte zu erhalten.

Um für die Harnsäurebest. nach der Rotationsmethode den zur Sättigung erforderlichen Harnsäurezusatz möglichst klein zu gestalten, benutzt HIS als Zusatz das sog. „Keimsalz“, das aus einem Gemisch von Milchzucker und Harnsäure besteht; 1 g dieses „Keimsalzes“ enthält 0,25 mg Harnsäure. Die Versuchsanordnung gestaltet sich dann wie folgt: Zu 180 ccm Harn werden 5 ccm HCl (D. 1,14) und ca. 1 g des Keimsalzes gesetzt; die Mischung wird auf der Rotationsvorrichtung von HIS 48 Stdn. rotiert. Zur Kontrolle wurde derselbe Harn mit gewogener Harnsäuremenge rotiert, und gleichzeitig eine Best. nach SALKOWSKI-LUDWIG vorgenommen. Als Resultat dieser verschiedenen Verss. ergab sich, daß man in der Rotationsmethode ein Verf. besitzt, das eine genaue quantitative Best. der Harnsäure im Harn ermöglicht. Die genauesten Werte gibt die Methode, wenn man zu dem zu untersuchenden Harn 5 ccm HCl (D. 1,14) und eine gewogene Menge Harnsäure, ca. 0,1 g, zusetzt und diese Mischung bei 18° 48 Stunden hindurch in Bewegung hält. Für die allgemeinen quantitativen Bestst. von kurzer Dauer wird die SALKOWSKI-LUDWIG'sche Methode vorzuziehen sein. Der Vorteil der Rotationsmethode liegt darin, daß sie nur die als solche in Leg. befindliche Harnsäure ausfällt, alle anderen ev. vorhandenen komplexen Harnsäureverb. aber nicht berührt. Sie eröffnet also die Möglichkeit, zu prüfen, ob gewisse Arzneimittel in stande sind, die Harnsäure in komplexe Verb. überzuführen und daraus andere vielleicht für die Therapie brauchbare Lösungsbedingungen zu ermitteln. Vf. teilt einige nach dieser Richtung hin angestellte Verss. mit. (Arch. f. klin. Med. 87. 424—36. Leipzig. Med. Klinik.)

PROSKAUER.

Herm. Hildebrandt, *Zum Nachweis von Chloraten im Harn.* Der Nachweis gründet sich auf der von SCHOLTZ (Arch. der Pharm. 243. 353; C. 1905. II. 570) angegebenen Rk. zwischen Chloraten u. NaNO_2 bei Ggw. von HNO_3 . Da sich im Harn aber Stoffe befinden, die die reduzierende Wirkung der N_2O beeinträchtigen, indem sie letztere entweder reduzieren oder vielleicht oxydieren, so muß bei der Unters. des Harns anders verfahren werden, wie bei reinen Chloratlsgg.. Die Tatsache, daß der Harnstoff auf Nitrite reduzierend wirkt, spricht dafür, daß es sich bei dem störenden Einfluß des Harns auf die Rk. zwischen Chlorat und Nitrit im wesentlichen um einen Reduktionsvorgang handelt.

In der Praxis würde sich der Nachweis von Chloraten im Harn derart zu gestalten haben, daß man eine abgemessene Menge des verdächtigen Harns nach dem Ansäuern mit HNO_3 so lange mit AgNO_3 -Lsg. versetzt, bis man ein klares Filtrat erhält. Letzterem setzt man die zur Reduktion erforderlichen Reagenzien (Nitrite) sowie AgNO_3 so lange zu, bis kein Nd. mehr entsteht. Die auf einem aschefreien Filter gesammelte Menge AgCl wird gewichtsanalytisch bestimmt. Aus der größeren oder geringeren Menge des nach der Reduktion erhaltenen Nd. von AgCl wird man schon während der Operation abschätzen können, ob große Mengen von Chlorat vorhanden sind.

Nach subkutaner Darreichung von Chloroform bei einem Hunde liefs sich in dem entsprechenden Harn kein Chlorat nachweisen. Normale Harns liefern nach völliger Ausfällung mit AgNO_3 und HNO_3 ein Filtrat, das auf Zusatz des Reduktionsmittels keine Ag -Fällung gibt. (Vrtlsschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 32. 81—89. Halle a. S. Pharmakol. Inst.)

PROSKAUER.

A. W. K. de Jong, *Die Extraktion der Kokablätter.* Das Trocknen der Kokablätter geschieht am besten an der Sonne oder bei möglichst niedriger Temperatur. Um die besten Bedingungen für die kalte Extraktion der trockenen Blätter mit

Na-Carbonat als Alkali zu finden, wurde festgestellt, daß 200 ccm einer 5%igen Na-Carbonatlsg. in 22 Stdn. 0,2 g Alkaloide lösen, 200 ccm 1% Ammoniak in 29 Stdn. 0,2 g und 200 ccm 3,5% HCl in 30 Stdn. 1,6 g Alkaloide. Dabei muß aber gesagt werden, daß die beiden ersten Mittel mit den Alkaloiden, die am Boden des Gefäßes lagen, nicht in innige Berührung gekommen waren. Die Fraktion 135—200° des Petroleum ist ein besseres Lösungsmittel für Alkaloide als die höher sd. Fraktionen. Auf 1 kg trockene Blätter sind 50 g wasserfreie Soda und 0,5 l W. zu verwenden. Die Einw. muß eine Stde. dauern. Auf 1 kg Blätter sind 4 kg Petroleum zu verwenden. Eine nur wenig bessere Ausbeute wurde erzielt, wenn man statt gepulverter Blätter die Blätter in Puderform extrahierte, wobei 43 g durch Maschen kleiner als $\frac{1}{2}$ mm gingen, 351 g durch solche von $\frac{1}{2}$ —1 mm und 6 mg durch solche von 1—2 mm. HCl zwecks Abtrennung der Alkaloide aus dem Petroleum ist nur bis zum Auftreten der sauren Rk. zuzusetzen und danach Na-Carbonat bezw. Ammoniak nur so viel, als wieder zum Binden der HCl nötig ist. Die Verwendung von Ä. als Extraktionsmittel gibt bessere Resultate als die Verwendung von Petroleum. Die Ausbeuten mit Petroleum lassen sich aber verbessern, wenn man das Na-Carbonat durch Ammoniak ersetzt.

Die warme Extraktion der trockenen Blätter mit Na-Carbonat als Alkali gelingt am besten bei 60—70° mit Ausbeuten bis 93%. Nächst Ä. ist das beste Extraktionsmittel CCl_4 . Es darf aber nicht übersehen werden, daß bei der Berechnung der mit Ä. erhaltenen Resultate die Löslichkeit des Ä. in W. und seine Flüchtigkeit eine Korrektur notwendig machen. Die Extraktion frisch gepflückter Blätter ist infolge der in ihnen eingeschlossenen 75% W. unvorteilhaft. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 311—29. Okt. [Mai.] Buitenzorg- Java.) LEIMBACH.

H. Franke, Zur Gerbstoffanalyse. Die Best. des Gesamtextraktes erfordert vor allem eine absolut blanke Lsg. des Materials. Zur Erzielung dieser Vorbedingung setzt man einem bestimmten Teil der vorschriftsmäßig bereiteten Lsg. den zehnten Teil seines Volumens an Kochsalzlsg. zu, die im l genau 22 g NaCl gel. enthält, läßt $\frac{1}{4}$ Stunde unter zeitweiligem Umschwenken stehen und filtriert die trübe Fl. durch die PARKERSche Filterkerze. Das Filtrat ist in den meisten Fällen sofort absolut blank, und zwar sowohl im durch-, wie im auffallenden Licht. 50 ccm des Filtrates werden in bekannter Weise zur Best. des Gesamtextraktes benutzt. Das Gesamtgewicht des Rückstandes e entspricht $e - 0,1 + \frac{1}{10}(e - 0,1)$ wahren Gesamtextrakt. Gerbstoffverluste durch den NaCl-Zusatz sind während des kurzen Stehens nicht zu befürchten. (Pharm. Centr.-H. 47. 887—88. 25/10.) DÜSTERB.

Edward Mac Kay Chace, Eine Methode zur Bestimmung von Citral in Citronenölen und Citronenextrakten. Vf. empfiehlt die folgende Methode, die eine Modifikation der von MEDICUS (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. 2. 299; C. 95. II. 1060) angegebenen Methode zur Best. von Aldehyd im Weingeist darstellt.

Normale Citrallsg. 1 g chemisch reines Citral (SCHIMMEL & Co.) wird mit 50-volum%ig. A. zum Liter aufgefüllt. — Fuchsinlsg. 0,5 g werden in 100 ccm W. gel., eine 16 g SO_2 enthaltende SO_2 -Lsg. zugesetzt, bis zur Entfärbung stehen gelassen u. zum Liter aufgefüllt. Die Lsg. ist nicht länger als 2—3 Tage haltbar. — Bei Ausführung der Best. müssen alle Reagenzien, sowie die Vergleichsröhren auf 15° gebracht werden. Dies geschieht in einem konstant auf 15° erhaltenen Wasserbade. 2 g Citronenöl oder 20—30 g Extrakt werden in eine 100 ccm-Flasche gebracht, auf 15° abgekühlt u. mit A. von 15° bis zur Marke aufgefüllt. Aliquote Anteile dieser Lsg., ca. 4 ccm, werden in die Vergleichsröhren gebracht, 20 ccm aldehydfreier A., 20 ccm Fuchsinlsg. zugesetzt und mit A. auf 50 ccm aufgefüllt. Die Vergleichsröhren werden in der gleichen Weise unter Anwendung von 4 ccm

der Normallsg. beschickt. Nachdem alle Röhren 10 Min. lang im Bade stehen gelassen worden sind, werden sie entweder direkt oder unter Anwendung eines Kolorimeters verglichen. Wird ein Kolorimeter angewendet, bei dem die Farbtiefe in Prozenten der Normallsg. angegeben wird, so ist eine Korrektur notwendig, da die entwickelte Farbtiefe der vorhandenen Menge Citral nicht proportional ist. Um eine solche Korrektur zu vermeiden, wird zuerst eine orientierende Probe ausgeführt u. dann für die korrekte Best. das Gewicht der Probe derart bemessen, daß eine Lsg. entsteht, die annähernd ebenso stark ist, wie die Normallsg., d. h. 1 mg Citral im ccm enthält. Die Zahlen, die man mit der zweiten Probe bekommt, sind meist so genau, daß eine Korrektur nicht mehr erforderlich ist. Der durch Citronenöl hervorgerufene Farbton stimmt nicht vollkommen mit dem überein, den Citral gibt. Dies wird wahrscheinlich durch die Ggw. von Citronellal veranlaßt, da Zusatz von Limonen zur Normallsg. den Farbton nicht beeinträchtigt.

Vf. hat eine große Anzahl von Bestst. mit der angegebenen Methode ausgeführt. Die Resultate waren bei Citronenextrakten immer befriedigend, bei Ölen dagegen weniger gut. Der maximale Fehler betrug bei Ölen weniger als 0,5%, u. im Durchschnitt waren die Bestst. auf 0,2% genau. Ein wesentlicher Punkt bei Anwendung der Methode ist, daß die Temperatur der Reagenzien u. Vergleichsröhren auf 15° gebracht wird, und daß Probe und Vergleichslsg. in genau der gleichen Weise behandelt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1472—76. Okt. U. S. Dep. of Agr., Bureau of Chem.)

ALEXANDER.

Chas. Baskerville, *Notiz über die Herstellung von Kautschukproben für die Analyse.* Vf. empfiehlt, die Kautschukproben mit fl. Luft gut zu kühlen und im gefrorenen Zustande in einem großen Achatmörser zu zerreiben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1511. Okt.)

ALEXANDER.

Friedrich Simon, *Eine neue Reaktion auf freie Salzsäure im Mageninhalte.* Man löst eine kleine Messerspitze reinen, trocknen Guajakharzpulvers in 10 Tln. Spirit. Aetheris nitrosi und 40 Tln. Weingeist; diese Lsg. schichtet man in einem Reagensglase über etwa 5 ccm des filtrierten Mageninhaltes. Bei Ggw. von freier HCl im Mageninhalte bildet sich durch Ausfällung des Harzes sofort ein grauweißer Ring, der nach einigen Sekunden deutlich blau — bei geringen Mengen HCl grün — wird. Vorsichtiges Erwärmen des Glases über kleiner Flamme beschleunigt das Erscheinen der Rk. Die HCl des Mageninhaltes macht aus dem Äthylnitrit N_2O , frei, die das Guajakharz zu blauem Guajakonsäureozonid oxydiert. Milchsäure bewirkt erst bei 1,25% eine Blaufärbung. (Berl. klin. Wchschr. 43. 1431. 29/10. Charlottenburg.)

PROSKAUER.

Technische Chemie.

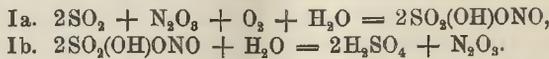
J. M. Liebig, *Über Turmfällungen* (vgl. HEINZ S. 175; vgl. auch LUNGE S. 826). Vortrag über Vorteile und Nachteile der in Anwendung befindlichen Füllungen von Glover- und Gay-Lussac-Türmen (Z. f. angew. Ch. 19. 1806—10. 26/10. [24/7.] Zuckmantel b./Teplitz.)

BLOCH.

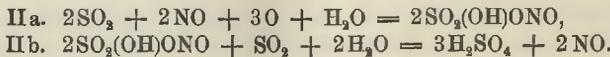
Max Büttner, *Über Aluminiumzellen.* Dem Aufsatz von ROLOFF und SIEDE (S. 1221) ist berichtend hinzuzufügen, daß nicht die Gleichrichter von GRISSON-Hamburg und NODON-Paris, sondern allein ein vom Vf. angegebener sich für die elektrische Beleuchtung von Eisenbahnzügen bewährt haben. Da sich in der wissenschaftlichen Literatur keine Angaben über diese Aluminiumzellen finden, so

gibt der Vf. eine Beschreibung ihrer Herst. und ihrer Eigenschaften und teilt auch eine Reihe von Verss. mit, die ihre Wirksamkeit illustrieren. Die eine Elektrode besteht aus Aluminium, die andere aus Eisen, als Elektrolyt eignet sich nur *Ammoniumborat*. Kalium- und Natriumsalze wirken weit schlechter. Auch wenn die Al-Elektrode Anode ist, wird der Strom niemals völlig abgeschnitten, jedoch auf einen relativ geringen Reststrom reduziert. Die Einzelheiten der Abhandlung haben lediglich technisches Interesse, daher sei auf das Original verwiesen, besonders auch in betreff der in Eisenbahnzügen zur Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Beleuchtung erforderlichen automatischen Regulier- und Schaltvorrichtungen. (Z. f. Elektroch. 12. 798—808. 2/11. [18/10.] Akkumulatorenfabrik.) SACKUR.

M. Neumann, *Zur Theorie des Gloverturnprozesses und über die Möglichkeit der Herstellung der Schwefelsäure in Türmen*. Vf. greift auf die nicht modifizierte LUNGESche Kammertheorie zurück, die im wesentlichen geeignet ist, allen an sie gestellten Anforderungen gerecht zu werden. Sie lautet:



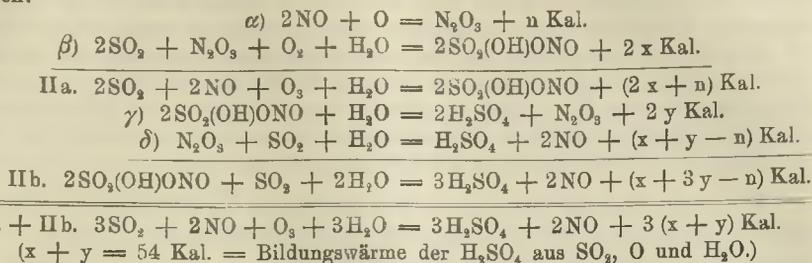
Für den Anfang der Kammer tritt aufser dem eigentlichen Kammerprozess der sekundäre Prozess der Oxydation der SO_2 durch NO und der Zers. der Nitrosylschwefelsäure unter Mithilfe von SO_2 in Wirksamkeit:



Dieser Prozess ist um 50% wirksamer als der nach I. (aus 2 Mol. NO = $3\text{H}_2\text{SO}_4$ gegen $2\text{H}_2\text{SO}_4$ bei I.) und vornehmlich seinem Auftreten an dieser Stelle soll die intensivere Schwefelsäurebildung zu danken sein. Der hier nur sekundäre Prozess ist nach LUNGE der im Glover allein herrschende und trägt nicht zum wenigsten bei zu der außerordentlichen Fruchtbarkeit des Turmes. Der Vf. wirft die Frage auf, warum dieser Prozess in den Kammern nur im vorderen Teil und dann nur als ein sekundärer auftreten kann, und warum es bisher nicht gelungen ist, ihn auch für den weiteren Verlauf der Schwefelsäurebildung in den Kammern nutzbar zu machen. Im Glover wird nur ein geringer Teil der NO-Moleküle oben in Nitrosylschwefelsäure (nach IIa.) verwandelt, unten frei gemacht (nach IIb.), mit den Röstgasen nach oben getragen und wieder in Nitrosylschwefelsäure verwandelt, der größte Teil entweicht mit den Röstgasen und dem Wasserdampf in die Kammer, zunächst wohl, weil die Zeit zur Oxydation, resp. Aneinanderreihung der SO_2 -, O-, NO-, H_2O -Moleküle zu kurz bemessen ist. Zur Hebung der Gloverwirksamkeit müßte also die Gasgeschwindigkeit in demselben verzögert werden.

In den Kammern ist und bleibt das N des N_2O_3 dreiwertig (I.), bevor es aber im Glover zur B. von Nitrosylschwefelsäure aus NO (IIa.) kommt, muß notwendigerweise die Oxydation des zweiwertigen N (im NO) zum dreiwertigen (der Nitrosylschwefelsäure) vorausgegangen sein, d. h. die intermediäre B. von N_2O_3 aus NO. Ebenso muß die Denitrirung der Nitrosylschwefelsäure bis auf NO die intermediäre Abspaltung von N_2O_3 und dessen Reduktion zu NO voraussetzen. Die Oxydationen von *Stickoxyd* zu höheren Oxyden sind aber exothermische Prozesse, und der Vorgang $2\text{NO} + \text{O} = \text{N}_2\text{O}_3$ löst 20,1 Kalorien aus. Ebenso müssen alle Reduktionsvorgänge der höheren Oxyde zu NO endothermische Rkk. sein, die die entsprechenden vorher emittierten Bildungswärmen wieder absorbieren. Die Gloverrkk. sind also nicht einfache Kondensations- und Auflösungsprozesse, sondern wohlcharakterisierte Oxydations- und Reduktionsprozesse, die sich mit Berücksichtigung

der jeweiligen thermischen Erscheinungen in ihnen in die Zwischenrkk. auflösen lassen:



Die Zone, in der sich durch Kühlung eine Oxydation des NO zu N_2O_3 , resp. zu $\text{SO}_2(\text{OH})\text{ONO}$ nach IIa. erzielen läßt, ist also mit Recht als Oxydationszone zu bezeichnen, während die untere Zone der Denitrierung nach IIb. als Reduktionszone fungiert.

Um nach dieser modifizierten Glovertheorie die Reaktionstätigkeit des Glovers und damit seine Wirksamkeit als Schwefelsäurebildner erheblich zu heben, muß, was dem Vf. ebenso wichtig, resp. noch wichtiger scheint als Verzögerung der Gasgeschwindigkeit, durch stärkere oder künstliche Kühlung der (oberen) Oxydationszone möglichst viel Reaktionswärme aus α) und β) hinweggenommen und so möglichst vielen NO-Mol. Gelegenheit gegeben werden, Nitrosylschwefelsäure zu bilden und als Nitrose nach unten zu fließen. Jeder energischeren Kühlung oben muß eine erhöhte Reaktionstätigkeit zunächst oben und darauf unten im Turm entsprechen. Auch ist der Vf. der Ansicht, Gaseintrittstemperaturen von 350–400° sind zum Zwecke lediglich der Denitrierung bei Verzicht auf Konzentrationswrkg. selbst nach der eine endothermische Rk. in sich begreifenden Gleichung IIb. durchaus nicht erforderlich.

Aus LUNGEES wie auch aus RASCHIGS Theorie geht also hervor, daß der Gloverprozeß in lokal getrennten Phasen, der Oxydationsphase in der kalten und der Reduktionsphase in der heißen Zone, verlaufen muß, die mit nach oben und unten sich abschwächenden Intensitäten allmählich ineinander übergehen. Dieser Prozeß wird bei gewissen mittleren Temperaturen von etwa 50–90° als ein sekundärer, langsam verlaufender, sich auch in der dem Glover folgenden Kammer, resp. an den um 40–50° kälteren Wänden, abzuspielen vermögen. Der direkten Identifizierung von Glover- und Kammerprozeß nach RASCHIG (Z. f. angew. Ch. 18. 1316; C. 1905. II. 932) tritt aber Verfasser entgegen. Die Glovergase sind am Anfang der ersten Kammer schon erheblich weniger konzentriert als im Glover und werden fortschreitend immer ärmer an $\text{SO}_2 + \text{O}$ bei im Verhältnis von O : SO_2 stets steigendem Gehalt des ersteren. Um aber bei der im Verhältnis von O : SO_2 sich stetig steigenden und der Reduktion von N_2O_3 zu NO im Sinne der Gleichung δ) entgegenwirkenden O-Menge diese Rk. dennoch ermöglichen zu können, genügt nicht dieselbe hohe Temperatur der Reduktionszone, sondern die Temperatur bedarf einer dauernden Steigerung. Da diese Möglichkeit in den Kammern nicht gegeben ist, wird sofort die bequemer verlaufende und keiner Temperaturzuführung bedürftige Hydrolysisierung der Nitrosylschwefelsäure Platz greifen nach Ia. und Ib. Der vermutlich geringe Überschuss von NO (über das Verhältnis $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3$) in der 1. Kammer dürfte von im Glover und in der Gasleitung nicht oxydierten NO herrühren und sucht an den Kammerwänden Gelegenheit zur Oxydation. Wollte man in der Kammer Schwefelsäurebildung nach der Glovergleichung ermöglichen, so müßten die hier an SO_2 und O ärmeren Gase höhere Reduktionstemperatur als die minimalste im Glover vorfinden, z. B.

150—160°, dann müßte Gelegenheit zur kräftigen Kühlung, und die darauf folgende Reduktionszone müßte etwa 180° warm sein, und in diesem Sinne fort mit dauernd steigenden Temperaturen der Reduktionszonen. Um dies zu ermöglichen, schlägt Vf. vor, die LUNGESche Idee des Kammerersatzes durch Reaktionstürme zu kombinieren mit der Idee der weiteren Erzwingung der Schwefelsäurebildung nach den Gloverkk. IIa. und IIb. Über das Wesen dieses Verf. in praxi ist schon nach dem DRP. 169729 C. 1906. I. 1638 referiert worden. (Z. f. angew. Ch. 19. 1702 bis 1708. 12/10. [29/6.*] Cronberg i/T.-Nürnberg.) BLOCH.

G. Lunge, *Über die Vorgänge im Gloverthurm und in den Bleikammern.* Richtigstellung einiger von NEUMANN (vgl. vorst. Ref.) angeführten Bemerkungen. (Z. f. angew. Ch. 19. 1931—33. 16/11. [18/10.] Zürich.) BLOCH.

Albert T. Otto, *Das Skoghund-Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure.* Die Retorten stehen mit einem Tonturm mit säurefester Füllung in Verb., an den sich ein wassergekühlter Kondensator anschließt. Die dampfförmige Salpetersäure verdichtet sich nach dem Passieren des Turmes im Kondensator, wird beim Herabrieseln über die Turmfüllung durch die emporsteigenden warmen Gase von leichtflüchtigen Verunreinigungen (N-Oxyde, Cl) befreit und läuft am Fuß des Turmes durch einen Kühler in Behälter ab. Die den Kondensator passierenden Gase gelangen in mit W. oder H₂SO₄ berieselte Endtürme. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 325—26. 15/9.) BLOCH.

Moslard, *Die neuen Bleiglanzenschwefelungsprozesse.* Der Vf. gibt eine Zusammenstellung der Ansichten über die chemischen Rkk. bei den Entschwefelungsprozessen mittels Kalk oder Kalksalzen. Es werden behandelt: die Verf. HUNTINGTON-HEBERLEIN (Patent 95601; C. 98. I. 648), CARMICHAEL-BRADFORD (Engl. Patent vom 30. Januar 1902) und SAVELSBERG (Amerik. Patent vom 22. März 1904). (Mon. scient. [4] 20. II. 789—97.) FRANZ.

P. Heermann, *Beiträge zur Kenntnis der Färbereiprozesse. X. Lösungsmedium und Beizfähigkeit metallischer Beizen.* (Vgl. C. 1906. I. 102.) Vf. hat abgekochte Seide mit Lsgg. von Chlorzinn, salpetersaurem Eisen und basischem Chromchlorid, welche mit wechselnden Mengen von Alkohol und von Glycerin versetzt worden waren, unter sonst gleichen Bedingungen gebeizt u. die Aufnahme an Beize durch Veraschung bestimmt. Es zeigte sich, daß Alkohol, in geringeren Mengen zugesetzt, die Beizfähigkeit genannter Beizen nicht wesentlich beeinflusst, Glycerin hingegen sehr stark beizhindernd wirkt. (Färberzeitung 17. 343—44. 1/11.) PRAGER.

Clayton Beadle, *Leimen von Papier mit Viskose.* Angaben über Fabrikation von Viskose u. Festigkeits- etc. Eigenschaften von damit geleimtem Papier. (Chem. News 94. 127—30. 14/9.) BLOCH.

Leo Ubbelohde, *Abhängigkeit der Siedepunkte der Erdöldestillate vom Barometerstande.* (Vorläufige Mitteil.). Um die Grundlagen für eine Umrechnungstabelle zur Zurückführung der Kp. von Petroleumdestillaten auf den mittleren Barometerstand zu erhalten, wird eine Formel für den Wirkungsbereich des Barometerstandes auf die Destillationsergebnisse entwickelt. Ist a die Siedepunktsdifferenz für eine Differenz von 1 mm Luftdruck und b der Luftdruck, dann ist $(b - 760) a$ die Abweichung des Kp_v vom Kp₇₆₀. Ist dann m die bei 1° Wärmeanstieg überdestillierende Menge, so weicht die bei b mm erhaltene Menge von der bei 760 mm erhaltenen ab um $A = (b - 760) a \cdot m$. Nun ist $m = \frac{M}{S}$, wenn M die Gesamtmenge und S das Temperaturintervall des destillierten Stoffes ist. Dieses einge-

setzt ergibt $\Delta = \frac{b-760}{S} \cdot a \cdot M$ oder $\Delta\% = \frac{(b-760)}{S} \cdot a \cdot 100$. Der Fehler in % des Destillates ist also umgekehrt proportional der Entfernung der Siedegrenzen und demnach besonders groß bei gut fraktionierten Destillaten, wenn der Druck nicht berücksichtigt wird. Der Wert für a ist für alle Temperaturen festzustellen und soll zur Berechnung einer Tabelle dienen, welche die Änderungen der Siedegrade innerhalb der möglichen Schwankungen des Luftdruckes enthält. Die Unterss. werden auch auf Terpentinöl und Kienöl ausgedehnt. (Z. f. angew. Ch. 19. 1855—56. 2/11. [28/9.]) FRANZ.

J. Hudler, *Beiträge zur Berechnung des Nutzeffektes der Feuerungsanlagen*. Der Vf. wendet sich gegen die Schlußfolgerungen GEIPERTS (cf. Seite 180) bezüglich der Frage des Betriebes von Generatoren mit oder ohne Dampf; die von diesem angenommene Idealzus. der Generatorgase ist für die Berechnungen ungeeignet. Vf. leitet vielmehr aus in analoger Weise angestellten Rechnungen ab, daß der durch die abziehenden Gase entstehende Verlust unter allen Umständen auch bei ausschließlicher Vorwärmung der Oberluft beim Betrieb ohne Dampf geringer ist als mit Dampf. Generatoren sollten mit dem mit Rücksicht auf das Material unerläßlichen Minimum von Dampf betrieben werden.

Bunte bemerkt dazu, daß GEIPERT nur die Benutzung der von ihm ermittelten Konstanten an einem Rechnungsbeispiel zeigen wollte. (J. f. Gasbel. 49. 963—65. 3/11. Oberschönweide b. Berlin.) BRILL.

A. Noble, *Untersuchungen über Explosivstoffe*. (Cf. Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 381—86; C. 1905. II. 995.) Unters. von italienischem u. norwegischem Ballistit etc. nach den l. c. mitgeteilten Methoden u. theoretische Folgerungen, die im Original nachzulesen sind. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 218—24. 6/9. [28/6.]) BLOCH.

Monni, *Über den Zusatz von Kohle zu Nitrozellulose-Nitroglycerinpulvern*. Die Korrosion der Gewehrläufe und Geschützrohre durch nitroglycerinhaltige Pulver rührt wahrscheinlich davon her, daß die bei der Detonation des Nitroglycerins entstehende CO_2 bei hoher Temperatur dem Metall der Waffe Kohlenstoff entzieht. Die Zerätzung der Wände wird durch Zusatz von *Kohle* zu Ballistit erheblich vermindert. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 305—8. 1/9. Fontana Liri. Vortrag auf d. internat. Kongress in Rom.) BLOCH.

Edmund Stiasny, *Die Einwirkung von Formaldehyd auf Gerbstoffe*. Zur Arbeit von KAUSCHKE (S. 1787) bemerkt der Vf., daß er in seiner Mitteilung nicht die Kondensierbarkeit mit Formaldehyd, sondern ebenfalls die verschiedene Löslichkeit der Kondensationsprodd. als Unterschied zwischen Protokatechu- und Pyrogallolgerbstoffen bezeichnet habe. (Collegium 1906. 396. 10/11. [25/10.]) FRANZ.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 22e. Nr. 177345 vom 1/7. 1905. [26/10. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von roten Farbstoffen*. Überläßt man die Lsg. einer *Arylthioglykolsäure*, z. B. die *Phenylthioglykolsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2 \cdot \text{COOH}$, in schwachrauchender Schwefelsäure bei gewöhn-

licher Temperatur einige Zeit sich selbst, so tritt Farbstoffbildung ein, die in erster Linie auf die wasserentziehende Wrkg. der Schwefelsäure zurückzuführen ist. Gleichzeitig findet Oxydation statt; es entwickelt sich schweflige S. und durch die Einw. der rauch. Schwefelsäure tritt Sulfonierung ein unter B. einer Farbstoffsulfoäure. Die Nuance derselben variiert von rot- bis blaviolett; die damit auf Wolle und Seide in saurem Bade erzielten Färbungen fallen sehr gleichmäÙig aus und sind durch hervorragende Lichtechtheit ausgezeichnet. Wie die Phenylthioglykolsäure können solche im Benzolkern substituierten Derivate angewendet werden, welche die Substituenten nicht in Orthostellung enthalten; man erzielt dann bei völlig gleichbleibendem Verf. analoge Farbstoffe. Die Verwendung von Sulfoäuren der Phenylthioglykolsäure bildet nicht den Gegenstand des vorliegenden Verf.

Kl. 22 e. Nr. 177346 vom 16/7. 1905. [26/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 177345 vom 1/7. 1905; vgl. vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von roten Farbstoffen. An Stelle der Arylthioglykolsäure gemäß dem Hauptpat. können nun auch *Arylthioglykolcarbonsäuren* zur B. von Farbstoffen benutzt werden. Während gewöhnliche Schwefelsäure auf Arylthioglykolcarbonsäure in der Kälte kaum eine Einw. ausübt, färbt sich die ursprünglich gelbbraune Lsg. beim Erwärmen auf 25–30°, rascher bei Wasserbadtemperatur grün, wobei schweflige S. u. wohl auch Kohlensäure entweicht. Gießt man das Reaktionsgemisch in W., so scheiden sich rote Flocken ab, die in W. unl. sind, in Alkali sich aber leicht lösen. Verwendet man rauchende Schwefelsäure von 30%, so erhält man je nach der Menge der verwendeten S. und je nach dem Grade des Erwärmens auf dem Wasserbade unter Entw. von schwefliger S. und Kohlensäureabspaltung Farbstoffe, die auch direkt in W. l. sind. Die erhaltenen Farbstoffe scheinen mit den nach dem Verf. des Hauptpat. gewonnenen identisch zu sein. Die *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* z. B. kann durch Einwirkung von Chloressigsäure auf die bekannte *Thiosalicylsäure*, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$, erhalten werden. Sie ist in k. W. wl., in h. W. etwas leichter l. und kristallisiert aus der Lsg. in gelblichweiÙen Kristallen, die bei 213° schmelzen und in A. u. Aceton leicht, in Bzl. und Lg. schwieriger l. sind. Die neuen Farbstoffe färben in saurem Bade Wolle in blauroter Nuance an. Bemerkenswert ist ihr großes Egalisierungsvermögen, sowie auch ihre Lichtechtheit.

Kl. 22 e. Nr. 177347 vom 16/7. 1905. [26/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 177345 vom 1/7. 1906; vgl. vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes. Das im Hauptpat. beschriebene Verf. lässt sich auch auf die *Arylthioglykolsulfosäuren* mit freier o-Stellung ausdehnen, und zwar geht bei diesen die Farbstoffbildung (Ringschließung) sogar leichter vor sich. Die entstehenden Farbstoffe zeigen gegenüber Alkalien eine größere Beständigkeit als die nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhältlichen. Als Beispiel dient die *Thioglycinsulfosäure*, $C_6H_4SCH_2COHSO_2H$, welche erhalten wird, wenn man die aus *Sulfanilsäure* durch Diazotieren, Umsetzen mit Schwefelnatrium u. Verkochen der Reaktionsmasse unter Stickstoffentw. erhaltene *Thiophenol-p-sulfosäure*, $C_6H_4SHSO_2H$, mit Chloressigsäure kocht. Der aus derselben erhaltene Farbstoff erzeugt auf Wolle rote Nuancen von sehr großer Lichtechtheit.