

Apparate.

W. Gaede, Demonstration einer rotierenden Quecksilberluftpumpe. Die Pumpe arbeitet ohne Hahn u. Ventil. In einem gußeisernen, mit einer dicken Glasplatte (g_1) (s. Fig. 1 u. 2) verschlossenen Gehäuse (g), das mit einer Wasserluftpumpe (r) verbunden u. zum Teil mit Hg gefüllt ist, ist eine von aussen um die Achse a drehbare Porzellantrommel (A) angebracht, die mit dem auszupumpenden Gefäß kommuniziert (R). Die Trommel ist innen mit konzentrischen und radialen Zwischenwänden versehen (z, m), so daß sie in mehrere Kammern zerfällt (K_1, K_2). Mit der Wasserluftpumpe wird vorgepumpt, dann die Trommel gedreht. Das Hg schließt in der Trommel Räume ab, deren Volumen sich beim Drehen ändert; die Kammer mit dem sich vergrößernden Volumen (K_1) kommuniziert (durch f_1) mit dem aus-

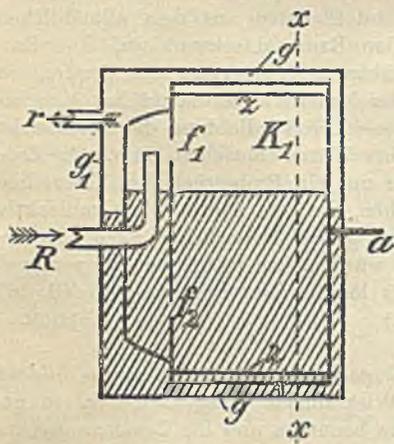


Fig. 1.

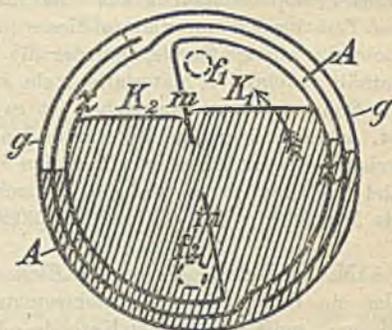


Fig. 2.

zupumpenden Gefäß, der Raum, dessen Volumen abnimmt (K_2), kommuniziert [durch den Raum A (s. Fig. 2)] nur mit dem Vorvakuum, an das er das Gas abgibt. Diese Pumpe hat vor ähnlichen Konstruktionen den Vorteil der größeren Billigkeit; ferner ist der Weg des Hg klein, so daß es geringe Geschwindigkeit bekommt; die größte Menge des Hg und die Wände, die mit dem hohen Vakuum in Verb. stehen, kommen mit dem Vorvakuum nicht in Berührung, so daß ein Verschleppen von Gas unmöglich ist. Bei 20 Touren pro Minute und einem Anfangsdruck von 9 mm konnte ein Raum von $6\frac{1}{4}$ l in 20 Minuten auf 0,0001 ccm evakuiert werden. (Physikalische Ztschr. 6. 758—60. 9/11. [26/9*.] 1905. Freiburg i. Br.-Meran.)

W. A. ROTH-Berlin.

Franz Hugershoff, *Stativplatte mit schlittenartigen Ausschnitten für Laboratoriumszwecke*. Unter der Fußplatte des Stativs sind schlittenartige Vertiefungen angebracht. Dadurch erhält die Platte einen festeren Stand, das Stativ fällt weniger leicht um als das gebräuchliche und kann auch mit verstellbarer Schraubklemme am Tisch befestigt werden. (Chem.-Ztg. 29. 1208. 22/11. 1905. Leipzig.) BLOCH.

Franz Hugershoff, *Wechselseitige Antriebsvorrichtung für Rührer*. Statt des gewohnten einen Antriebsrades sind bei dieser Vorrichtung zwei gegenüberstehende Antriebsräder angebracht, welche, nach Art eines Quirls bewegt, den Rührer rechts u. links zu treiben vermögen u. so eine sehr innige Mischung zweier Fl. bewirken. Die Antriebsräder tragen Vorsprünge; das Funktionsrad des Rührers wird von einem Vorsprung so lange nach rechts gedreht, bis der Vorsprung des entgegengesetzt angeordneten Antriebsrades die Antriebswelle erfasst und linksherum dreht. (Chem.-Ztg. 29. 1208. 22/11. 1905. Leipzig.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. H. Darwin, *Die Entwicklung der unorganischen Welt II*. (Rede vor der 75. Vers. der British Association zu Johannesburg in Südafrika; vgl. Naturw. Rundsch. 20. 521; C. 1905. II. 1401.) Redner betrachtet nun unter dem Gesichtspunkt der Theorien von der natürlichen Auslese verschiedene Theorien der *Entw. der Himmelskörper*; er selbst setzt der KANT-LAPLACESchen Nebularhypothese eine solche gegenüber, welche auf den Ursprung der Sonne und Planeten aus dem allmählichen Anlagern von Meteorsteinen hinweist, die den Raum durchwandern. Die Entstehung von Doppelsternen, Planeten und Trabanten erinnert an das Vorstrecken eines Protoplasmafadens aus einer M. lebender Materie. Der Mond hat sich als ein Teil der Erdmaterie von dieser losgelöst. — Die Verdichtung der Materie ist nicht die einzige Quelle, von der die Sonne ihre Wärme beziehen kann. Die Erde enthält radioaktive Materialien, sie stellt aber nur ein Probestück der Materialien des Sonnensystems dar, daher ist es fast sicher, daß die Sonne selbst radioaktiv ist, wärmeerzeugende Materialien enthält. So große Fortschritte auch die Beweisung der verschiedenen Theorien bedeuten würden, das Rätsel von Ursprung u. Ziel des Universums wird der Mensch niemals lösen. (Naturw. Rundsch. 20. 585 bis 588. 16/11.; 597—601. 23/11. [30/8.*] 1905.) BLOCH.

M. Le Blanc, *Kann ein Element sowohl positive wie negative Ionen bilden?* Um ein Urteil über die elektromotorische Wirksamkeit eines Elementes zu gewinnen, muß man es als Kathode oder Anode benutzen und die Zersetzungsspannung an ihnen mit der an einer unangreifbaren Elektrode gefundenen vergleichen. Tritt eine Erniedrigung ein, so hat sich das Element kathodisch, bezw. anodisch aufgelöst. Im Falle einer Überspannung ist das Ausbleiben der Gasentwicklung u. die gleichzeitige Auflösung des Elementes als Kriterium anzusehen. Es ergab sich, daß *Schwefel* und *Selen* in Kalilauge sich kathodisch auflösen, und zwar ersterer als zweiwertiges Anion S_2^{--} und letzteres als Polyselenion Se_x^{--} . Der Zahlenwert von x schwankt; als Maximum wurde 4,4 erhalten. Von einer *Tellurkathode* in 1-n. KOH sinken blutrote Schlieren zu Boden; gleichzeitig entsteht grauer Tellurstaub, der jedoch in konz. Lauge und in einer Wasserstoffatmosphäre ausbleibt. Offenbar bildet sich ebenso wie beim S und Se ein Anion Te_x^{--} mit $x = 2$, das sich gemäß der Gleichung: $Te_2^{--} = Te' + Te$ zers. An der Telluranode tritt ebenfalls Auflösung, jedoch keine Schlierenbildung ein. Die Analyse ergab, daß das Te vierwertig in Lsg. geht; wahrscheinlich lagern sich die vier-

wertigen Kationen mit OH' zu den Anionen TeO₃'' um. Die Eigenschaften des Tellurs, sowohl positive wie negative Ionen zu bilden, ist höchst bemerkenswert u. gibt zu einer Reihe von Ausblicken Anlaß, die experimentell weiter verfolgt werden sollen. (Z. f. Elektrochemie 11. 813—18. 17/11. [5/11.] 1905. Karlsruhe. Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochem. Techn. Hochschule.) SACKUR.

W. P. Dreaper, *Der Zustand von Lösungen*. Die ARRHENIUSsche Theorie der freien Ionen beruht auf willkürlichen Annahmen, ebensowenig kann die LOWRYsche Theorie der hydratisierten Ionen befriedigen. Vf. stellt an ihre Stelle die Annahme, daß jedes Atom einen konstanten Betrag an Affinität besitzt. Durch Vereinigung mit dem Lösungsmittel wird ein Teil der Affinität durch dieses gebunden und die Affinität zum anderen Verbindungsbestandteil verringert und event. aufgehoben. Die Leitfähigkeit ist durch eine Aneinanderreihung der Molekeln zu erklären. Die weitere Ausführung dieses Gedankens muß im Original nachgelesen werden. (Chem. News 92. 229—32. 17/11. 1905.) SACKUR.

R. Malmström, *Versuch einer Theorie der elektrolytischen Dissociation unter Berücksichtigung der elektrischen Energie*. Die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz haben zur Aufstellung einer großen Reihe von Theorien und Formeln geführt. Vf. berechnet zunächst aus der VAN DER WAALSschen Gleichung unter der Bedingung, daß die Konstante a für eine Mischung aus drei Stoffen eine quadratische Funktion der Molekelzahlen ist, eine Zustandsgleichung, die unter gewissen Annahmen mit der JAHNSchen identisch wird. In dieser Ableitung fehlt jedoch eine Berücksichtigung der elektrischen Energie der Ionen, welche man ihrerseits aus den kinetisch berechneten Ionengröße und -ladung ableiten kann. Unter der Voraussetzung, daß die Ionen um gewisse Gleichgewichtslagen schwingen, ohne zusammenzustossen, wird eine allgemeine Gleichung der freien Energie eines dissociierten Elektrolyten entwickelt. Aus dieser ergibt sich z. B. für das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz die Form (in der üblichen Bezeichnungsweise):

$$\log \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha} - k_1 (c \alpha)^{1/2} = k_2,$$

die Gefrierpunktserniedrigung:

$$\Delta T = \frac{R T^2}{q} \cdot \frac{n}{n_0} \left[1 - \alpha \left(1 + \frac{1}{2} \frac{k}{R T} (c \alpha)^{1/2} \right) \right]$$

etc. Zur Prüfung wurden zunächst für KCl die Dissociationsgrade aus dem Leitvermögen nach KOHLRAUSCH unter der Annahme $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ berechnet. Der erste Ausdruck der obigen Gleichung mußte dann eine lineare Funktion des zweiten sein. Dies ist nicht genau der Fall, doch sind die Abweichungen viel geringer als bei einer entsprechenden Prüfung der JAHNSchen Formel. Die Ursache dieser Diskrepanz zwischen Theorie und Erfahrung liegt vielleicht darin, daß die Dielektrizitätskonstante nicht, wie bei der Ableitung der Formel angenommen, konstant ist, sondern sich infolge der Elektrostriktion ändert. Ähnlich sind die Ergebnisse für NaCl, LiCl und LiNO₃. Die Gefrierpunktsformel schließt sich den Erfahrungen schlechter an. Daraus geht hervor, daß die Theorie in ihrer jetzigen Form noch nicht vollständig genügt. (Z. f. Elektrochemie 11. 797—809; Ann. der Physik [4] 18. 413—19. 17/11. [18/1.] 1905.) SACKUR.

C. Hensgen, *Zur Dissociation der Elektrolyte*. Vf. hat früher gefunden (J. f. pr. Chem. 63. 554; C. 1901. II. 451), daß eine durch Auflösung von festem CuSO₄

hergestellte Lsg. die Stoffe CuO und SO_3 nicht im einfachen konstanten Molenverhältnis enthält, sondern daß das Verhältnis $\text{SO}_3 : \text{CuO}$ stets größer als 1 ist u. mit der Temperatur und der Zeit variiert. Diese Tatsache macht z. B. die übliche Erklärung des LUDWIG-SORETSchen Phänomens hinfällig. Zum Beweis wurde eine kalt hergestellte homogene Lsg. von CuSO_4 partiell auf 98° erwärmt und 5 verschiedene Schichten der Lsg. analysiert. (Die Analyse bestand in der Wägung von Cu_2S u. BaSO_4 .) Das Molenverhältnis hatte in der kältesten untersten Schicht den Wert 1,004, nahm in der 4. bis 1,012 zu u. sank in der obersten bis 1,009. Gleichzeitig trat überall eine sichtbare Abscheidung von basischen Salzen ein. Diese Abscheidung ist die Ursache einer Verminderung des Volumengewichtes der wärmeren Lsg., aus der früher die Konzentrationsabnahme geschlossen wurde. Andererseits war diese Konzentrationsänderung viel geringer, wenn zu den Verss. eine in der Wärme dargestellte CuSO_4 -Lsg. benutzt wurde. Die Konzentrationsänderung ist daher nicht eine Wrkg. des mit der Temperatur veränderlichen osmotischen Druckes, sondern der durch die Wärme bedingten chemischen Dissociation des CuSO_4 .

Bei allen früheren Arbeiten über die Volumengewichte von Lsgg. wurde auf diese chemische Dissociation keine Rücksicht genommen; mithin entbehren alle auf diese fußenden physikalisch-chemischen Untersuchungen einer experimentellen Grundlage; dies gilt besonders für die Best. von Überführungszahlen etc. Vf. teilt daher ausführliche Best. der D.D. und Konzentrationsverhältnisse von verschieden hergestellten CuSO_4 -Lsgg. mit. Alle Neutralsalze erleiden diese Dissociation; der Übergang vom festen Salz in die Lsg. erfolgt niemals quantitativ. Auch bei der Entziehung des Lösungsmittels aus einer Lsg. durch Ausfrieren oder Verdampfen tritt eine Änderung des Konzentrationsverhältnisses ein, wodurch eine Korrektur der diesbezüglichen Formeln zu Molekulargewichtsbestat., die diese Änderung nicht berücksichtigen, erforderlich wird. Der experimentelle Beweis wird wiederum an CuSO_4 -Lsgg. erbracht. Vf. bespricht im einzelnen die Probleme, die infolge der von ihm aufgefundenen Nichtäquivalenz von Base und S. in Lsgg. einer Neubearbeitung unterzogen werden müssen; ihre Anzahl ist so groß, daß von einer Aufzählung im Ref. Abstand genommen werden muß; zu ihnen gehören sämtliche Sätze und Begriffe der neueren physikalischen Chemie u. Elektrochemie. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 345—477. 30/10. 1905.) SACKUR.

Harry C. Jones und Augustus P. West, *Untersuchung über die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in wässrigen Lösungen und über den Einfluß der Temperatur auf die Dissociation.* Nach einem kurzen Überblick über die bisherigen Unterss. über den *Einfluß der Temperatur auf Dissociation, Leitfähigkeit und den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit* berichten Vff. über umfassende Unterss., die den Zweck verfolgten, den Einfluß der Temperatur auf die Dissociation innerhalb der gewöhnlichen Temperaturgrenzen, $0-35^\circ$, genau zu bestimmen. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit wurden nach der KOHLRAUSCHschen Formel berechnet u. der Einfluß der Temperatur auf diese Koeffizienten studiert. Die Unterss. erstrecken sich auf 32 anorganische u. organische Verb. Es wurden untersucht: NH_4Cl , NH_4Br , NaBr , NaJ , Na_2CO_3 , $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, KCl , KBr , KJ , KNO_3 , K_2SO_4 , KHSO_4 , K_2CO_3 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, CaCl_2 , CaBr_2 , SrBr_2 , BaCl_2 , MgCl_2 , ZnSO_4 , MnCl_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, HCl , HNO_3 , H_2SO_4 u. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4$. Die Konzentration der untersuchten Lsgg. erstreckte sich von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{1024}$ -n. Betreffs Einzelheiten in der Ausführung der Verss. sei auf das Original verwiesen.

Die erhaltenen Resultate sind mit einer einzigen Ausnahme gleichartig. Die prozentuale Dissociation u. die prozentualen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit verringern sich bei steigender Temperatur. Der Einfluß der Temperatur auf

die Temperaturkoeffizienten, ausgedrückt in Leitfähigkeitseinheiten, ist jedoch bei Salzen u. Säuren verschieden. Bei Salzen steigen die Temperaturkoeffizienten mit steigender Temperatur, während sie sich bei den SS. mit steigender Temperatur verringern. Die Resultate der Vf. stehen im Einklang mit den Befunden von DUTOIT u. ASTON (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 540; C. 97. II. 561), RAMSAY u. SHIELDS (J. Chem. Soc. London 63. 1089; C. 93. II. 708), VONVILLER (Philos. Mag. [6] 7. 655; C. 1904. II. 80), BOUSFIELD u. LOWRY (J. Chem. Soc. London 51. 467; C. 1902. II. 1289) und der THOMPSON-NERNSTschen Hypothese über die Beziehungen zwischen Dissociationsvermögen u. Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels. (Amer. Chem. J. 34. 357—422. Nov. [Mai] 1905. JOHNS HOPKINS Univ., Chem. Lab.)
ALEXANDER.

Erich Marx, *Die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen*. Vf. weist mittels einer eleganten Methode, deren komplizierte Einzelheiten rein physikalischen Charakters sind, nach, daß die Röntgenstrahlen innerhalb einer Fehlergrenze von 5% die Geschwindigkeit der Lichtstrahlen besitzen. Nach der Methode läßt sich jede Art von Strahlung, die periodisch erzeugbar oder durch periodische Kräfte zerlegbar ist u. polare Eigenschaften eines schwingenden Systems auslöst, untersuchen. (Physikalische Ztschr. 6. 768—78. 9/11. [26/9.*] 1905. Leipzig-Meran.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Seitz, *Über eine neue Art sehr weicher Röntgenstrahlen*. Verschlechtert sich das Vakuum in der Röhre (wird sie „weich“), so sinkt die Kathodenspannung, und die Intensität der Röntgenstrahlen nimmt bis zum Verlöschen ab, vielleicht, weil die Strahlen die Glaswand nicht mehr durchdringen können. Für eine Glaswand liegt die Grenze bei 90000 Volt; ersetzt man sie unter gleichzeitiger Verkleinerung der Röhre durch ein Al-Fenster, so erhält man auf der photographischen Platte noch eine Rk., wenn die Spannung auf 600 Volt abgesunken ist. Die Eigenschaften der Strahlen mit kleiner Spannung sind qualitativ denen der Strahlen mit höherer Spannung gleich. Doch ist das Durchdringungsvermögen der Strahlen so gering, daß ihre Heilkraft sehr klein ist. Die Absorption gehorcht streng dem bekannten Exponentialgesetz; doch darf man daraus nicht auf Homogenität schließen, da der Absorptionskoeffizient von der Entladungsspannung in weitem Mafse unabhängig ist. (Physikalische Ztschr. 6. 756—58. 9/11. [26/9.*] 1905. Würzburg-Meran.)

W. A. ROTH-Berlin.

A. Gockel, *Weiteres über die Radioaktivität einiger schweizerischer Mineralquellen*. Im Anschluß an frühere Mitteilungen (Chem.-Ztg. 29. 308; C. 1905. I. 1069) berichtet Vf. folgendes: Die Leitfähigkeit der CO₂ aus den Tarasper Quellen, an Ort und Stelle in den von CURIE und MACHE (Wiener Sitzungsberichte 1904. 113. IIa. 1336) angewandten Mafseinheiten gemessen, ist im Maximum 1,4. In 2 Tagen sinkt der Wert auf 0,5, in weiteren 24 Stunden auf 0,25. Das Abklingen der induzierten Radioaktivität ging bedeutend langsamer vor sich als das der von Radium induzierten Aktivität. Quellgas aus Baden (Schweiz) ergab unmittelbar an der Quelle eine Stromstärke von 1,10. Tarasper Quellschlamm, nach einer Woche untersucht, zeigte dreimal stärkere Radioaktivität als der Fangoschlamm. Erhitzen steigerte die Emanation nicht, längeres Erhitzen nahm dem Sinter die Fähigkeit, Emanation abzugeben. Für die Abklingungskonstante der induzierten Radioaktivität ergab sich ein dem für Thorium nahestehender Wert. Der Quellabsatz verlor in 3 Monaten fast vollständig seine Radioaktivität, die also induziert war und wahrscheinlich von Thoremation herrührte.

Von CO₂- u. Fe-haltigen Quellen kam weiter das W. von Disentis zur Unters., dessen Emanationsmenge nach 2 Tagen mit der Durchlüftungsmethode bestimmt, den Wert 8,8 im 1 ergab, nach weiteren 8 Tagen den Wert 3, nach 14 Tagen 1,3.

Die im App. induzierte Radioaktivität zeigte die Abfallkurve des Radiums. 1 l H_2S -haltiges W. von Alvaneu (Graubünden) gab 2,7 Stromstärke. Die aus 1 l W. der Quellen im Simplontunnel (2 Proben von der Brieger, eine von der Iseller Seite) gewonnene Emanation lieferte nach 1 Tage eine Stromstärke von 0,6 (wie das W. von Franzensbad), ohne daß dies aber als Maximalwert angesehen werden muß. Die Radioaktivität der Emanation nahm nur sehr langsam ab, nach 3 Monaten aber war das W. inaktiv.

Das W. verschiedener k. Schwefelquellen der Schweiz erwies sich als inaktiv. Auch der Ton aus der Gegend von Freiburg (Schweiz) war unwirksam. Die Luft in den Baderäumen von Ragaz, besonders aber auch von Baden (Aargau) war stark ionisiert. (Chem.-Ztg. 29. 1201. 18/11. 1905. Freiburg. Schweiz.) LEIMBACH.

H. Rubens, *Das Emissionsspektrum des Auerstrumpfes*. Vf. führt die Messung des gesamten Emissionsspektrums mit Spiegelspektrometer u. linearer Thermosäule aus. Untersucht wird ein n-Auerbrenner (DGA. 99,2% Thorium, 0,8% Ceroxyd), der Brenner ohne Strumpf und mit durch Fe_2O_3 entleuchtetem Strumpf. Deren Kombination gibt das Energiespektrum des Strumpfes allein, dessen Temperatur zu 1500—1600° gefunden wird. Das Emissionsvermögen ist im Blau sehr hoch und nimmt nach Rot hin stark ab, um bei sehr langen Wellen wieder zu wachsen. Die Ansicht von NERNST u. BOSE, daß der Auerstrumpf seine hohe Temperatur neben seiner feinen Massenverteilung in erster Linie der geringen Gesamtemission verdankt, wird bestätigt. (Physikalische Ztschr. 6. 790—92. 9/11. [28/9.*] 1905. Berlin-Meran.)

W. A. ROTH-Berlin.

Mathias Cantor, *Das mechanische Äquivalent der Verbrennung und Konstruktion eines rationellen Verbrennungsmotors*. Der durch eine chemische Veränderung erzielbare Arbeitsbetrag ist theoretisch aus dem Anfangs- und Endzustand zu berechnen. Dies Maximum des überhaupt erzielbaren Arbeitsbetrages nennt Vf. das mechanische Äquivalent der chemischen Verwandlung. Das Verhältnis der von einem (Verbrennungs-) Motor gelieferten Arbeit zum mechanischen Äquivalent des im Motor sich vollziehenden chemischen Prozesses ist der rationelle Nutzeffekt des Motors. Je kleiner das Anfangsvolumen des zu verbrennenden Gases, desto größer der Nutzeffekt. Vf. schlägt vor, Petroleum u. dergl. in glühendes, festes Oxyd, z. B. CuO , hineinzupressen und das reduzierte Cu wieder zu oxydieren, wobei der Sauerstoff der Luft auf ein 7000-mal kleineres Volumen gebracht wird, und die Oxydation zur Arbeitsleistung benutzt werden kann. (Physikalische Ztschr. 6. 805 bis 806. 9/11. [20/9.] 1905. Würzburg.)

W. A. ROTH-Berlin.

L. Marino und G. Sericano, *Physikalisch-chemische Studie über die chemische Natur der Enzyme und ihre Wirksamkeit*. Über die chemische Natur der Enzyme ist nichts bekannt. Über die Wrkg. des Lichtes auf die Enzyme gehen die Befunde stark auseinander. — Die Vff. arbeiten mit *Emulsin* und *Maltase*. Emulsin ist — entgegen früheren Angaben — empfindlich gegen Licht; die Wirksamkeit nimmt bis zu einem Minimum ab, um wieder anzusteigen, usf. mit deutlicher Periodizität. Die Vff. halten es für sehr möglich, daß alle Enzyme ähnliche Erscheinungen zeigen. Die Herst. des Emulsinpräparates wird genau beschrieben. Nach fünfmaliger Fällung, Extraktion etc. enthält das Präparat noch 0,5% Asche (Mg- und wenig Ca-Phosphat). Beide Präparate, Emulsin u. Maltase, waren weiß, in W. l.; die Lsgg. hatten einen Stich ins Rötliche. Tropft man eine konz. Emulsinlsg. in viel W., so entsteht eine Trübung, die bei Zugabe von mehr Emulsin nachläßt u. bei Zugabe von viel W. wieder auftritt. Die Erscheinungen erinnern an Hydrolyse. Das gel. u. das abgesetzte Emulsin hat die gleiche Zus. Oberhalb 30° bleiben die Lsgg. auch bei Zugabe von viel W. klar. Maltase zeigt ein ähnliches Verhalten,

nur liegt die Temperatur, oberhalb deren keine Ausfällung mehr eintritt, tiefer. Man sieht, wie sehr es auf Temperatur u. Konzentration ankommt. Die Zus. des Emulsins ist im Mittel folgende: 43,68% C, 7,62% H, 13,64% N; die der Maltase: 43,48% C, 6,87% H, 6,80% N. Das Verhältnis C:H ist also das gleiche; das Emulsin enthält genau doppelt so viel N als die Maltase.

18—20%ig. Emulsinlsgg. werden unter Ausschluss von Sauerstoff dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Aktivität der Lsgg. wird von Zeit zu Zeit gemessen, zugleich das Leitvermögen, das Drehungsvermögen und der Brechungsexponent. Unter gleichen Verhältnissen werden von Emulsin bei Beginn der Belichtung 93,6% Salicin zersetzt, nach 6 Tagen 70,2, nach 11 Tagen 15,1, nach 16 Tagen 28,0, nach 21 Tagen 35,0, nach 26 Tagen 38,5, nach 60 Tagen ca. 10%. Emulsinlsgg., die nur den Licht- oder nur den Wärmestrahlen ausgesetzt waren, änderten sich gar nicht. Schwächeres Sonnenlicht wirkte auf die Lsgg. nicht ein. Dasselbe gilt für Maltaselsgg. Das gel. Emulsin, dessen Wirksamkeit nach 60 Tagen so stark zurückgegangen war, war chemisch und physikalisch unverändert. Emulsin- u. Maltaselsgg. von gleicher Konzentration haben dasselbe Leit-, Brechungs- und Drehungsvermögen. (Gaz. chim. ital. 35. II. 407—17. 2/11. [30/1.] 1905. Lab. f. pharmaz. Ch. Genua.)
W. A. ROTH-Berlin.

Victor Henri, *Gesetze der Enzymwirkung und heterogene Katalyse*. (Vgl. Z. f. physik. Ch. 51. 19; C. 1905. I. 96; daselbst weitere Literaturangaben.) Keine Enzymrk. ist monomolekular, man kann nur empirische Formeln aufstellen. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des vom Enzym angegriffenen Stoffes ist für alle Enzyme die gleiche. Die NERNSTsche Theorie der heterogenen Rkk. ist auf die Enzyme nicht anwendbar. Man würde viel größere Geschwindigkeiten berechnen, als gefunden sind. Der Diffusionsvorgang verläuft viel schneller als der eigentliche, in seinem Wesen noch unbekanntem Umsetzungsvorgang. Vf. stellt, unter der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeiten der beiden Vorgänge der Konzentration des reagierenden Körpers proportional sind, eine sehr komplizierte, aber allgemein gültige Formel für die Enzymrkk. auf. Diejenige Kurve, welche die von einem Kolloid absorbierte Menge eines zugefügten Stoffes in ihrer Abhängigkeit von der Größe des Zusatzes darstellt, und diejenige, welche die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Enzymrk. von der Konzentration darstellt, ähneln sich sehr. Das läßt sich leicht erklären, wenn man annimmt, daß der vom Enzym angegriffene Körper sich zwischen Lsg. und Kolloidphase verteilt u. die Geschwindigkeit der Rk. an der Kolloidoberfläche der Konzentration in der Kolloidphase proportional ist. Auch die Wrkg. mancher Gifte läßt sich durch einen ähnlichen Gedankengang erklären. — In der Diskussion wird vornehmlich die Wrkg. der Viskosität besprochen. (Z. f. Elektrochemie 11. 790—94. 27/10. [2/6.*] 1905. Paris-Karlsruhe.)
W. A. ROTH-Berlin.

Anorganische Chemie.

Osc. Knoblauch, *Über die spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes für Druck bis 8 Atm. und Temperaturen bis 350°*. Vf. beschreibt kurz die Anordnung der gemeinsam mit Max Jakob angestellten Verss. Die beobachtete Abhängigkeit der spezifischen Wärme c_p des Wasserdampfes von Druck u. Temperatur ist die gleiche wie die von R. LINDE theoretisch geforderte u. von H. LORENZ experimentell gefundene, d. h. Abnahme mit steigender Temperatur und Zunahme mit wachsendem Druck. Eine ausführliche Mitteilung erscheint später. (Physikalische Ztschr. 6. 801—2. 9/11. [28/9.*] 1905. München-Meran.) W. A. ROTH-Berlin.

G. F. A. Ten Bosch, *Arsenikhaltiges Wasserstoffsperoxyd*. Vf. hat in 1 l Wasserstoffsperoxyd des Handels 128 mg As_2O_3 nachgewiesen und warnt vor Verwendung eines derartigen Präparats in der Therapie. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 951. 18/11. 1905. Leiden.)
LEIMBACH.

Raoul Pictet, *Zur Geschichte und Theorie der Verflüssigung der Luft*. WILLIAM SIEMENS nahm 1854 ein Patent auf ein Verf. zur Darst. von fl. Luft, das im Prinzip dem LINDESchen gleicht. Die von LINDE gegebene Theorie ist falsch, da es sich nicht um innere, sondern um äufsere Arbeit handelt. Berechnet man die Temperaturenniedrigung nach beiden Annahmen, so erhält man bei tiefen Temperaturen erhebliche Differenzen. Messungen des Vfs. zeigen, dafs die Temperaturdifferenzen der äufseren Arbeit entsprechen. Das Verf. von HAMPSON wird erwähnt und ein Verf. des Vfs., Sauerstoff aus fl. Luft darzustellen (siehe nachsteh. Ref.). — In der Diskussion vermag niemand die Ansicht des Vfs. zu teilen. (Physikalische Ztschr. 6. 785—87. 9/11. [27/9.*] 1905. Wilmersdorf-Meran.)
W. A. ROTH-Berlin.

Raoul Pictet, *Über industriellen Sauerstoff, seine Herstellung und Bedeutung*. Verdampft fl. Luft, so kann man mit der bei der Verdampfung entstehenden Kälte mit 2 Atm. Druck eine der verdampfenden gleiche Luftmenge verflüssigen und so grofse Mengen fl. Luft kontinuierlich und billig herstellen. Da der O_2 zuletzt verdampft, kann man ihn getrennt auffangen und zu 1 Pfennig pro cbm darstellen, was namentlich die Beleuchtungstechnik umwälzen dürfte. (Physikalische Ztschr. 6. 787. 9/11. [27/9.*] 1905. Wilmersdorf-Meran.)
W. A. ROTH-Berlin.

A. Domergue, *Schwefelblumen und sublimierter Schwefel*. Die Entgegnung (Ann. Chim. anal. appl. 10. 393; C. 1905. II. 1482) hat Vfs. Absichten mit der Best. des in CS_2 unl. Anteils von sublimiertem Schwefel mißverstanden. Nur die Folgerung, dafs ein weniger als 12% in CS_2 unl. Schwefel enthaltendes Präparat durch gemahlene Schwefel verfälscht sei, ist zulässig, während ein höherer Gehalt noch nichts über die Reinheit der Ware besagt. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 431 bis 433. 15/11. 1905.)
WOY.

R. Brauns, *Ungewöhnlich lange Beständigkeit des monoklinen prismatischen Schwefels*. Vf. hat ein Präparat von monoklinem Schwefel 6 Jahre lang erhalten. Dasselbe ging verloren, indem es aus Versehen erwärmt wurde, und die aus dem geschmolzenen Schwefel wieder entstandene unbeständige Modifikation nach einem Tage in die beständige rhombische überging. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1905. 678. 15/11. 1905. Kiel.)
HAZARD.

Maurice Coste, *Elektrisches Leitvermögen des Selens*. Zur Messung des Leitvermögens schm. man gewöhnlich das Se zwischen 2 Metallplatten. Bei plötzlicher Abkühlung erstarrt es glasig u. ist nicht leitend. Beim Erwärmen tritt Umwandlung in metallisches und leitendes Selen ein. Diese Methode leidet an dem Fehler, dafs Se mit allen Metallen Verbb. bildet, selbst Au wird durch Se angegriffen. Vollständig intakt bleibt nur Kohlenstoff, den man zweckmäfsig in der Form von sibirischem Graphit anwendet. Für die Verss. wurde das Se aufs sorgfältigste gereinigt. Se wurde unvollständig in reiner KCN-Lsg. gel., die Lsg. filtriert u. mit h. HCl tropfenweise gefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde das Se im Vakuum destilliert. Die Umwandlung der glasigen in die amorphe Modifikation beginnt immer an der Peripherie. Beim Abkühlen auf die gewöhnliche Temperatur nimmt das umgewandelte metallische Se den Endwert seines Leitvermögens erst

nach einiger Zeit an. Der Widerstand eines Parallelepiped von den Kanten 90, 1 und 0,5 mm betrug:

am Anfang	44 000 Ohm	nach 24 Stunden	78 000 Ohm
nach 1 Stunde	60 000 „	nach 48—96 Stunden	36 000 „
nach 2 Stunden	63 500 „		

Gegen Licht ist Se um so empfindlicher, je weniger kompakt seine metallische Modifikation ist. Wahrscheinlich beruht die Wrkg. des Lichtes auf 2 Ursachen: 1. auf einer Veränderung der Oberfläche des Se, 2. auf Erwärmung infolge Absorption der Lichtstrahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 715—17. [6/11.*] 1905.) SACKUR.

Erich Müller und Romuald Nowakowski, *Herstellung kolloidaler Lösungen von Selen und Schwefel durch elektrische Verstäubung*. Kolloidale Selenlsgg. hat SCHULZE (J. f. pr. Chem. [2] 32. 390) durch Reduktion neutraler, sehr verd. SeO₂-Lsgg. mit SO₂ erhalten, während GÜTBIER (Z. f. anorg. Ch. 32. 106; C. 1902. II. 877) sich des Hydrazinhydrats als Reduktionsmittel bediente. — Die Vf. schmelzen auf einem Platinblech nur so viel Selen auf, daß noch ein Teil des Metalles frei bleibt, tauchen das Blech dann als Kathode in reines W. ein u. stellen ihm einen Pt-Draht als Anode gegenüber. An der Berührungsstelle Selen-Platin treten dann schon bei geringer Spannung des Stromes bräunlichgelbe, später weißlichrote Schlieren auf, während ein Teil des Se an der Anode in roten Flocken wieder ausgefällt wird. Schliesslich erhält man wss. Lsgg. von *kolloidalem Selen*, die nach dem Filtrieren im durchfallenden Licht feurig gelbrot, bezw. in dünneren Schichten schmutziggelb, und im auffallenden Licht weißlichgelbrot erscheinen. Für sich aufbewahrt, setzen sie nur langsam Se ab, durch Elektrolyte, im besonderen durch saure, werden sie aber rasch und vollständig gefällt. — Bei einer Stromspannung von 20 Volt beansprucht die Herst. etwas konzentrierter Lsgg. dieser Art mehrere Stunden; bei 220 Volt vollzieht sich die Rk. wesentlich rascher, doch wird in diesem Fall die Belästigung durch *Selenwasserstoff*, der bei der elektrischen Verstäubung des Selens stets auftritt, so erheblich, daß man in geschlossenen Gefäßen arbeiten muß, durch welche Wasserstoff geleitet wird, der den SeH₂ in eine vorgelegte Waschflasche mit AgNO₃-Lsg. übertreibt. Bei Anwendung der höheren Stromspannung empfiehlt es sich ferner, die Anode in einem Raum unterzubringen, der durch ein Stück tierischer Blase von der Kathode getrennt ist. — Behandelt man in gleicher Weise ein partiell mit Schwefel überzogenes Platinblech, so erhält man mit 220 Volt innerhalb 1 Stunde eine milchigweiße, wss. Lsg. von *kolloidalem Schwefel*, die kräftig nach *Schwefelwasserstoff* riecht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3779—81. 25/11. [9/11.] 1905.) STELZNER.

E. Groschuff, *Über die Jodsäure*. I. Verhalten der Säure beim Erhitzen. Zunächst wurde in einer dem BECKMANN'schen App. ähnlichen Vorrichtung das Verhalten der S. beim Erwärmen beobachtet und gefunden, daß sie bei ca. 80° rasch verwiterte. Bei 110° wurde das Thermometer stationär, u. der Wasserdampf entwich lebhafter. Dann wurde die S. wieder trocken, ohne daß bis 190° ein Haltepunkt zu beobachten war. Besonders deutlich läßt sich die B. einer Teilschmelze bei 110° erkennen, wenn man im geschlossenen Rohr erhitzt. Als Siedegrenze wurde ebenfalls 110° beobachtet, wengleich dabei auch große Überschiebungen vorkommen können. Das bei 110° entstehende Prod. erwies sich von der Zus. J₂O₅ + 1/2 H₂O und war schon von MILLON beobachtet, seine Existenz aber von anderen Forschern bestritten worden. Das letzte Drittel W. wird erst gegen 190° abgegeben, dabei tritt geringe Zers. ein. Unter 300° kann man die

Jodsäure leicht verflüchtigen. Vf. versuchte nun, mit Hilfe eines Registrierpyrometers den Umwandlungspunkt von $J_2O_5 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ oder $J_2O_5 \cdot JO_3H$ genauer festzulegen, konnte aber nur einen Haltepunkt zwischen $190-200^\circ$ erkennen; der diskontinuierliche Übergang und damit die Existenz der Verb. als chemisches Individuum scheint durch die Verss. erwiesen; vgl. die Kurve im Original.

II. Löslichkeit und Modifikationen in Wasser. Durch Beobachtung der Temperatur, bei welcher aus einer gesättigten Lsg. durch Abkühlen abgechiedene feste Phase verschwindet, ermittelte Vf. bei $13,5^\circ$ 286,1 g auf 100 H_2O mit D⁴. 2,4256 u. bei 18° 293,1 g auf 100 W. mit D⁴. 2,4711. Wegen auftretender Übersättigungserscheinungen ergänzte Vf. diese Unterss. durch Schüttelverss. Während die Kristallisationsgeschwindigkeit gering ist, ist die Löslichkeit beträchtlich, nimmt aber mit Zunahme der Sättigung ab. Die Übersättigung liefs sich bis zu einem Gehalt von 95 % S. beim Erwärmen u. bis zu 2 % über H_2SO_4 oder P_2O_5 treiben. Aus Lsgg., welche bei 0° übersättigt sind, findet auch bei weiterem Abkühlen trotz Impfens keine Abscheidung von Jodsäure statt. Bei -20° läfst sich der Glasstab in der M. kaum noch bewegen, und schliesslich wird sie glashart. Als eutektische Temperatur S.-Eis ergab sich ca. -14° mit 72,7 % HJO_3 . KÄMMERER hatte angeblich ein Hydrat, $HJO_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$, gefunden. Vf. konnte dies jedoch nicht bestätigen.

Auch über 100° wurden die Verss. fortgesetzt; dabei kam dem Vf. die geringe Kristallisationsgeschwindigkeit zustatten. Denn es konnte auf 0° fast ohne Konzentrationsänderungen abgekühlt werden. Die erhaltenen Werte sind tabellarisch zusammengestellt u. als Mol. J_2O_5 : 100 Mol. Lsg. graphisch verwertet. Z. B. wurde gefunden in g HJO_3 auf 100 g Lsg. -15° 73,8, 0° 74,1, $+16^\circ$ 75,6, 80° 82,5, 110° 86,5 ($HJO_3 + HJ_3O_8$), 140° 88,3 (HJ_3O_8). Die Bodenkörper stehen in Klammern.

III. Löslichkeit der HJO_3 in HNO_3 von 27,73 % von 40,88 % HNO_3 [in W.]

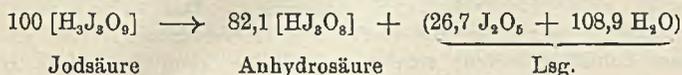
t°	0	18	9	74,1
		21	10	75,8

In 100 %ig. HNO_3 ist sie sehr gering.

IV. Molekulargewicht und elektrische Leitfähigkeit. Die Bestst. des Mol.-Gew. unternahm Vf. mit der BECKMANN'schen Gefriermethode und erhielt Werte, die mit früher gewonnenen nahezu übereinstimmten. Sie liegen zwischen den beiden von der Theorie für eine einbasische HJO_3 gegebenen Grenzen 175,87 bis 87,94 und nur teilweise zwischen den für $H_2J_2O_8$ gegebenen Grenzen 351,72 u. 117,25, sie zeigen im Gegensatz zu den nach der LANDSBERGERSchen Methode durch ROSENHEIM und LIEBKNECHT ermittelten Zahlen eine scharf ausgeprägte Abhängigkeit von der Konzentration der Lsg., sie nehmen ferner mit der Verdünnung rasch ab u. nähern sich schliesslich dem für die völlig dissocierte HJO_3 verlangten Grenzwert. Zur weiteren Aufklärung hat Vf. auch Leitfähigkeitsmessungen für verschiedene Temperaturen herangezogen. Danach nimmt die Dissociation mit der Temperatur nur wenig ab. Eine Zusammenstellung der nach beiden Methoden erhaltenen entsprechenden Werte zeigt wenig gute Übereinstimmung. Die Abweichungen werden aber kleiner, wenn man mit ROSENHEIM und LIEBKNECHT annimmt, dafs HJO_3 sich mit zunehmender Konzentration polymerisiert, u. die i-Werte entsprechend umrechnet. Neben Doppelmolekülen $H_2J_2O_8$ könnte mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auch $H_3J_3O_8$ in Frage kommen. Vgl. die Tabelle im Original. Damit im Einklang steht auch die von F. MYLIUS gefundene Eiweisfrk.

V. Allgemeines. Es sind also folgende Verb. der Jodsäure festgestellt: HJO_3 , J_2O_5 u. HJ_3O_8 (Anhydrosäuren). Die ausserdem noch existierende amorphe Modifikation der Jodsäure kann als stark übersättigte Lsg. aufgefasst werden, so-

wohl in bezug auf HJO_3 und HJ_2O_8 . Während die kristallische Form in absol. A. unl. ist, wird die amorphe von diesem leicht aufgenommen. Die kristallische HJO_3 verwittert an trockener Luft, kehrt aber in feuchter Luft zum Anfangszustand zurück. Die Abspaltung von Wasser aus $2\text{J}_2\text{O}_6 \cdot \text{JO}_3\text{H}$ würde zu dem Schema J_6O_{18} für Jodsäureanhydrid führen. Der Verlauf der Wasserabspaltung bei 110° kann quantitativ durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Ebenso wie die Jodsäure existiert Metaphosphorsäure in mehreren polymeren Modifikationen. Im Gegensatz zu HNO_3 sind Hydrate der Jodsäure nicht herstellbar gewesen. (Z. f. anorg. Ch. 47. 331—52. 9/11. [25/8.] 1905. Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt.)

MEUSSER.

Petru Bogdan, *Der Dissociationszustand der Salpetersäure*. Man kann aus dem Teilungsverhältnis eines starken Elektrolyten zwischen W. und einem organischen Lösungsmittel Aufschluß über die Gültigkeit des OSTWALDschen Gesetzes erhalten, wenn der Elektrolyt im 2. Lösungsmittel dasselbe Molekulargewicht besitzt wie sein undissoziierter Anteil in W. Diese Methode ist zuerst von ROTHMUND und DRUCKER (Z. f. physik. Ch. 46. 827; C. 1904. I. 508) für *Pikrinsäure* angewendet worden. Vf. stellt analoge Vers. mit HNO_3 , W. und Ä. an. Ein Vorvers. bewies, daß HNO_3 in Ä. das einfache Mol.-Gew. besitzt, da die Siedepunkterhöhung die normale ist. Es ergab sich eine strenge Gültigkeit des OSTWALDschen Verdünnungsgesetzes in der wss. Phase; doch besteht die Möglichkeit, daß in verdünnteren Lsgg. Abweichungen auftreten. Die angewendeten Konzentrationen betragen im W. 0,14—1,0 n. (Z. f. Elektrochemie 11. 824—26. 17/11. [1/11.] 1905. Jassy.)

SACKUR.

E. Cohen, *Über das explosive Antimon*. Vortrag auf der Jahresversammlung der Bunsengesellschaft in Karlsruhe (vgl. Z. f. physik. Ch. 52. 129; C. 1905. II. 203, COHEN u. STRENGERS). In der Diskussion entwickelt Jordis Ideen über den Zusammenhang der *Explosivität*, der *Passivität*, des *Allotropismus* etc. Das Auftreten eines Elements in metallischer oder metalloider Form ist nur eine Frage der Versuchsbedingungen. Zwischen der metallischen Form des Metalloids und den gewöhnlichen Metallen bilden sich Legierungen. Es folgt die Umwandlung in die metalloide Form, u. neben dem Metall findet man die Verb. ($\text{Sb} + \text{SbCl}_3$). Ähnliche Vorgänge werden aufgezählt. Passivität kommt so zustande, daß sich der Sauerstoff metallisch auf oder in der Oberfläche abscheidet. Da O_2 noch weniger als Pt oder Au elementare Kationen bildet, muß das Potential des metallischen O_2 noch edler sein. Je nach der Geschwindigkeit der reversibeln B.: 2 metallischer $\text{O} \rightleftharpoons$ metalloider O_2 wird der passive Zustand länger oder kürzer andauern u. ein niederes oder höheres Potential erfordern, unterhalb dessen er noch besteht. Die Überspannung zeigt die Grenze an für die B. der Sauerstoff-, bzw. Wasserstofflegierung. Nach der Stellung im periodischen System muß das Fluor am schwersten den metallischen Zustand annehmen. In der Tat hat COHEN aus SbF_3 kein explosives Sb erhalten. Der metallische Zustand ist durch die Legierung in unbestimmten Verhältnissen gekennzeichnet, der metalloide, wenn man annimmt, daß die Metalle in den Salzen metalloiden Charakter haben, durch die Verb. in bestimmten, stöchiometrischen Verhältnissen. (Z. f. Elektrochemie 11. 787—90. 10/11. [3/6.*] 1905.)

W. A. ROTH-Berlin.

Alfred Stock und Werner Siebert, *Die Modifikationen des Antimons*. Wie

das Arsen, existiert auch das *Antimon* in einer gelben, einer schwarzen und einer metallischgrauen Modifikation; letztere (F. 632^a; D. 6,7) ist die beständigste. — *Schwarzes Antimon* kann man — allerdings immer nur in sehr kleinen Mengen — nach folgenden 3 Verf. erhalten: I. Durch rasche Abkühlung der Dämpfe des gewöhnlichen Antimons. Der hierzu erforderliche App. (Fig. 3) ist ähnlich demjenigen für die Umwandlung des schwarzen Arsens in gelbes (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4572; C. 1905. I. 208) konstruiert. Das äußere Gefäß *A* steht durch das Rohr *B* mit einer Hg-Luftpumpe in Verbindung. Das Rohr *C* wird durch einen Schliff gehalten; sein unteres Ende kann durch die Heizvorrichtung *D* erwärmt werden. Letztere besteht aus einem Porzellanrohr, auf welches 0,25 mm starker Pt-Draht bifilar aufgewickelt ist, der durch Asbestpapier in seiner Lage festgehalten u. elektrisch erhitzt wird. Die Temperatur läßt sich durch ein in das Porzellanrohr gestecktes Thermometer oder mittels eines Thermoelements bestimmen. (Diese Heizvorrichtung hat sich auch bei der *Darstellung des gelben Arsens* besser bewährt als das früher benutzte Kryptol.) — Während *A* mit fl. Luft

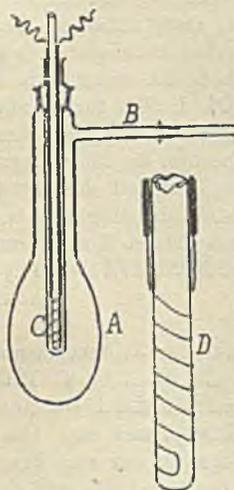


Fig. 3.

gekühlt wird, bringt man das auf *C* durch Erwärmen von SbH_3 auf 160–170° niedergeschlagene Sb bei möglichst tiefer Temperatur zur Sublimation. Bei etwa 300° (im absol. Vakuum) scheidet sich auf *A* dann ein Spiegel von schwarzem Sb ab. — II. Durch Oxydation von flüssigem Antimonwasserstoff mit Sauerstoff bei –40° (vgl. STOCK, GUTTMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 898; C. 1904. I. 987). — III. Aus gelbem Antimon durch Erwärmen auf über –90° oder Belichten bei tiefen Temperaturen. — Das schwarze Antimon scheint immer amorph zu sein; D. 5,3; es ist leichter flüchtig und chemisch aktiver als graues Sb; so oxydiert es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, manchmal sogar unter Selbstentzündung. Unter Luftabschluss erwärmt, geht es unter Wärmeentw. in die metallische Modifikation über; diese Umwandlung erfolgt bei 400° momentan, langsam auch beim Kochen mit W. — Die schwarze Form ist mithin die labile, die graue die stabile und deshalb allein in der Natur

vorkommende Abart dieses Elements, das mithin gleich dem Arsen monotrop sein dürfte. — Gemische von grauem und schwarzem Sb erhält man z. B. auch bei der Reduktion von SbCl_5 mit Al, bei der Zers. von Antimonnatrium mit W. oder von Antimonmagnesium mit HCl. Viel schwieriger ist die *Darstellung von gelbem Antimon*, das STOCK u. GUTTMANN (l. c.) bereits durch Einleiten von O in fl. SbH_3 bei –90° gewonnen haben; hierbei kommt man durch geringe Ozonisierung des Sauerstoffs etwas rascher zum Ziel, doch gelang es nie, mehr als 4 mg auf einmal darzustellen, da bei weiterer Fortsetzung des Vers. immer Schwärzung des Prod. eintrat. Die gewonnene gelbe M. ist frei von H (kann also nicht etwa ein komplizierter zusammengesetzter Antimonwasserstoff sein), enthält aber minimale Mengen (0,1 ccm auf 4 mg) SbH_3 okkludiert. Die Ggw. von W. ist ebenfalls ausgeschlossen, da Vff. gelbes Antimon auch bei der Einw. von Chlor auf SbH_3 bei sehr tiefer Temperatur gewinnen konnten. In fl. Luft verläuft diese Rk. noch so energisch, daß sich das abgeschiedene Sb infolge der Reaktionswärme dunkel färbt; läßt man aber Lsgg. von SbH_3 und Cl in fl. Äthan (das übrigens auch HCl leicht löst) bei –100° aufeinander einwirken,

so scheidet sich rein gelbes Sb ab. — Das Verf. gestattet, 0,1 g des interessanten Stoffes auf einmal darzustellen. — Verss., gelbes Antimon durch Einw. von Ozon auf SbH_3 darzustellen, schlugen fehl, da bei -90° , selbst wenn der O nur 2% Ozon enthielt, Explosion eintrat, bei tieferen Temperaturen aber überhaupt keine Umsetzung erfolgte. — Das gelbe Sb ist weit unbeständiger als die gleich gefärbte As-Modifikation; oberhalb -90° wird es selbst im Dunkeln rasch schwarz. Die gelbe Farbe, die seine Lsg. in CS_2 von -50° zeigt, rührt nicht von unverändertem, gelbem Sb her, sondern von kolloidalem, schwarzem Sb, da das Filtrat farblos erscheint. — Ebenso ist die immer stärker werdende Gelbfärbung der CS_2 -Lsgg. von gelbem As auf B. von kolloidal gel. As zurückzuführen, welches dann allmählich in roten oder schwarzen MM. ausfällt. — Das *explosive α -Antimon* von COHEN ist möglicherweise mit dem schwarzen Sb der Vf. identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3837—44. 25/11. [13/11.*] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

A. Walsmuth, *Über die Ermittlung der thermischen Änderungen des Elastizitätsmoduls aus den Temperaturänderungen bei der gleichförmigen Biegung von Metallstäben*. Beim Biegen und Tordieren kühlen sich die Metallstäbe ab; eine genaue Messung der Abkühlung gibt die thermische Änderung des Elastizitätsmoduls (ϵ), da die eine Gröfse der anderen proportional ist. Vf. mißt mittels eines Konstantan-Fe-Elements und findet Werte von ϵ , die mit den auf ganz anderem Wege bestimmten gut übereinstimmen. Untersucht werden: Stahl, Cu, Au, Pt, Ag, Messing. In Übereinstimmung mit der Theorie zeigt es sich, dafs jeder Querschnitt des gleichförmig gebogenen Stabes — von den Enden abgesehen — die gleiche mittlere Temperaturänderung aufweist. (Physikalische Ztschr. 6. 755—56. 9/11. [25/9.*] 1905. Graz-Meran.) W. A. ROTH-Berlin.

F. Streintz, *Über Metallstrahlen*. Im Anfang mit Ann. der Physik [4] 18. 198; C. 1905. II. 1485 übereinstimmend. Vf. weist das Leitendwerden der Luft mit Hilfe einer elektrostatischen Methode nach. Den dabei gestellten hohen Ansprüchen in bezug auf unveränderliche, vollkommene Isolation genügt nur Bernstein u. Paraffin. Aus quadratischen Metallplatten (Mg u. Cu) werden Kondensatoren hergestellt, die in trockener CO_2 u. Luft untersucht werden. In CO_2 verhält sich der Mg-Kondensator wie der Cu-Kondensator in trockener Luft. In Luft verhält sich der Mg-Kondensator anders. Es ist, als wenn Mg durch die positive Ladung den Charakter eines edleren Metalles annähme. Vielleicht kann man ein Metall durch entsprechende positive Ladung vor Oxydation schützen. Der Strom, der durch die Oxydation des Mg entstand, war bei den Dimensionen des Kondensators nur ca. 10^{-12} Amp. (Physikalische Ztschr. 6. 764—68. 9/11. [26/9.*] 1905. Graz-Meran.) W. A. ROTH-Berlin.

Lothar Wöhler u. H. Kasarnowski, *Beitrag zur diluten Färbung der Alkali- und Erdalkalihalogenide*. GIESEL, ELSTER u. GEITEL halten die Ursache der Färbung des Steinsalzes für identisch mit der durch Kathodenstrahlen u. Alkalimetaldampf hervorgerufenen und führen sie auf den Gehalt an Subchlorid oder Metall zurück. Da WÖHLER eine andere Ansicht vertreten hat, so sollte versucht werden, Unterschiede genauer festzulegen.

Steinsalz färbung. Die Färbung des Salzes wurde auf einen Gehalt an organischer Substanz von WÖHLER zurückgeführt. Beim Erwärmen kann man ziemlich große Stücke entfärben, Abscheidung von Kohle wie beim Glühen von Rauchtropas, Flussspat konnte nicht beobachtet werden. Bei quantitativer Analyse wurden aber 0,0579% CO_2 = 0,0158% C und 0,0083% H_2 gefunden. WITTJEN u. PRECHT hatten weniger gefunden. Das feine Pulver eines dunkelblauen Stückes war ebenfalls blau und behielt auch beim Verreiben diese Farbe. Die Färbung

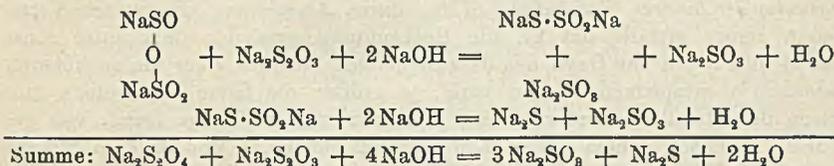
kann hiernach nicht als eine optische Erscheinung gedeutet werden. Die Temperatur der Entfärbung ist unterhalb 280° in O_2 niedriger als in H_2 , im Strom von Cl_2 bereits bei 240° . WÖHLER hat schon früher darauf verwiesen, daß die organischen Stoffe nur in diluter Verteilung als feste Lsg. oder in anderer Verb. mit der Mineralsubstanz färben werden. Steinsalz scheint dafür einen Beweis zu liefern, daß allein die Verteilung des Stoffes, die Färbung des Stoffes ausmacht, weil auch farblose Stücke fast gleiche Mengen C und H enthielten.

Durch Metall künstlich gefärbte Alkali- und Erdalkalihalogenide. Farblose Halogenide wurden in evakuierten Gefäßen dem Dampfe von Na oder K ausgesetzt. Steinsalzwürfel färbten sich dabei vollständig braunblau bis rotviolett, pleochroitisch unter Einw. von Na und ähnlich bei K. Gereinigt wurden die Salzstücke durch k. A., gesättigter Salzlsg. oder W. Letzteres entfärbt, soweit es löst, darüber geleitetes Cl_2 dann, wenn das Salz auf höhere Temperatur erhitzt wird, bei welcher auch Na-Dampf wieder entweichen kann. In O_2 wird entfärbt bei 570° , in Cl_2 bei 480° ; KBr entfärbt sich bei 330° , KJ bei 320° . Beim Schmelzen tritt immer Entfärbung ein. Die Färbung geschieht sehr schnell und wird durch so geringe Metallmengen veranlaßt, daß sie unterhalb der analytischen Fehler liegen. KCl wird in Na-Dampf violett, beim Erhitzen indigblau, KBr durch K kobaltblau ohne Änderung der Farbe beim Erhitzen. KJ färbt sich zuerst grünlich, dann saphirblau. Es gelang den Vf., auch durch Elektrolyse gefärbte Alkalihalogenide herzustellen, was STOCKEM vergeblich versucht hatte. Bedingung für das Gelingen war Absaugen des Halogens u. Abkühlung von außen. Deutliche Färbung zeigten Chloride, wenn das von WÖHLER kürzlich beschriebene Phänomen der Überspannung eingetreten war. Aus Metall u. Salz konnte durch Zusammenschmelzen nur an den durch H_2 abgekühlten Stellen eine Färbung veranlaßt werden. KREUTZ hat am CaF_2 blaue Färbung durch Kathodenstrahlen hervorgerufen, GIESEL durch Ra-Strahlen. $CaCl_2$ auf metallischem Ca erhitzt und dann vom geschmolzenen Ca durch W. und HCl befreit, zeigte sich durchsichtig, aber pleochroitisch, im durchfallenden Licht blau, im auffallenden grün. Die Farbe bleibt auch beim Kochen mit konz. HCl bis zur Auflösung des letzten Stückchens. In H_2 und O_2 trat die Entfärbung bei 720° ein. Nach der Analyse waren 2,4% metallisches Ca vorhanden, ein deutliches Zeichen von Subfluoridbildung oder Metall in fester Lsg., wobei eine Verunreinigung durch Metall vollständig ausgeschlossen ist. Denn die Bruchstücke von Flußspat behielten ihre Form bis 800° bei. Die Art der Färbung ist jedenfalls, wie GIESEL meint, nicht nur von Salz, sondern auch von Metall abhängig.

Vergleich der gefärbten natürlichen (nat.) Halogenide und der künstlichen (kü.). Nat. Steinsalz entfärbt sich bei 265° , kü. erst bei 570° . Nat. Fluorit entfärbt sich bei 440° in H_2 und O_2 , kü. wird erst bei 710° farblos. Nat. Steinsalz zeigt zunächst eine Rosa- u. dann Gelbfärbung. Kü. gelbbraun gefärbtes Salz wird beim Erhitzen violett, rosa, dann blau, dann rotviolett u. bleibt so beim Erkalten. Wegen dieser und anderer Unterschiede erscheint die nat. Färbung anders geartet als die kü. Jene ist wohl durch organische Stoffe, diese durch Metalle veranlaßt. Dagegen ist die Ähnlichkeit der durch Metaldampf und Radium- oder Kathodenstrahlen gefärbten Salze nach WIEDEMANN und SCHMIDT so groß, daß beide gleiche Ursache haben müssen. Bemerkenswert ist aber, daß kathodisch gefärbte Salze Thermolumineszenz und Mangel an Zerstreuungsvermögen elektrischer Ladungen zeigen. Die genannten Autoren halten diese Unterschiede aber nicht für bedeutend. GOLDSTEIN vermutet aber, daß nicht nur Metalle, sondern auch andere Elemente, wie Cl, NH_4 , etwa als allotrope Modifikationen zu färben vermögen. Den Vf. scheint dieser Annahme nichts entgegenzusetzen. Sie führen aber auch eine Reihe von Tatsachen dafür an, daß die Färbungen durch gel. Subchlorid veranlaßt werden, so aber, daß man etwa eine kolloide Lsg., etwa dem

LORENZschen Metallnebel entsprechend vor sich hat. Für diese Annahme scheinen neuere Beobachtungen von SLEDENTOPF an Steinsalz eine gute Stütze zu bilden. (Z. f. anorg. Ch. 47. 353—70. 9/11. [19/9.] 1905. Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) MEUSSER.

A. Binz und W. Sondag, *Zur Kenntnis des Natriumhydrosulfits III.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3549; C. 1904. II. 1376; 1905. II. 293.) Zur Aufklärung des Verlaufes der Reaktion mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Bildung von Na_2S) bestimmten die Verfasser die verschiedenen Verbindungsformen des S im Hydrosulfitpulver quantitativ. Nach EKKER (Rec. trav. chim. Pays-Bas 13. 36) und ORLOW (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36. 1311; C. 1905. I. 692; die Lsg. des Hg in alkal. Jodlsg. nach dieser Methode erscheint wegen der möglichen Hypojodit- u. Jodatbildung gewagt) ergaben sich 29,52% Hydrosulfitschwefel, nach Austreiben des SO_2 durch HCl und CO_2 0,93% Sulfatschwefel, nach Oxydation mit NaOH und Luft bis zur Wirkungslosigkeit auf essigsäure Indigkarminlsg. wurden gemäß FELD (Die Chem. Ind. 21. 372; C. 98. II. 868) 0,67% Thiosulfatschwefel, ferner 4,60% Sulfitschwefel nachgewiesen. Pulver gleicher Herkunft hatte sich nach 10 Monaten nur wenig in diesen Werten geändert, was bei der Veränderlichkeit von wss. Hydrosulfit überraschend ist. — Bei der *Einw. von Natriumthiosulfat* zeigt sich aus den analytischen Befunden, dafs Hydrosulfit aus Thiosulfat ein Atom S in den Sulfoxykomplex aufnimmt und dabei nach vorausgegangener B. eines labilen Thiosulfits in Sulfid und Sulfid zerfällt:



Infolge der angewendeten großen Menge Thiosulfats trat dessen Zerfall mit W.: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NaHSO}_3$ nur als Nebenrk. auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3830—34. 25/11. [13/11.] 1905. Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

L. Marino, *Über die Existenzbedingungen der Doppelsalze $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. Ihre Beziehungen zu den entsprechenden Sulfaten der seltenen Erden.* Metalle mit Sesquioxiden, die gar nicht oder nur schwierig Alaun bilden, geben Sulfate von den beiden Typen $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{Me}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 3\text{Me}_2\text{SO}_4$. Da viele dreiwertigen Metalle (Al, Cr, Fe) saure Sulfate u. SS. bilden, kann man auch die sauren Sulfate der seltenen Erden auf ähnliche Typen zurückführen; umgekehrt hat das Stabilitätsgebiet der Salze $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{Me}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ Interesse im Hinblick auf die große Stabilität der entsprechenden Salze der seltenen Erden. Frühere Literaturangaben zeigen Widersprüche u. Unklarheiten. Vf. bestimmt mit den von VAN'T HOFF angegebenen Hilfsmitteln die Löslichkeit des Alauns in W. von 5 zu 5°, oberhalb 75° in noch kleineren Temperaturintervallen. Die Analyse der konz., sirupösen Lsgg. bietet Schwierigkeiten; das Al wird titrimetrisch bestimmt mittels Phosphorsalz u. Uranylacetat; (Genauigkeit 0,3—0,4%), ferner wird die Löslichkeit bei Ggw. von Aluminiumsulfat u. von Kaliumsulfat bestimmt. Ist nur Alaun Bodenkörper, so lösen 100 g W. bei 0° 5,70 g, bei 10° 8,49, bei 20° 12,03, bei 40° 25,00, bei 60° 58,54, bei 70° 94,38, bei 80° 195,00, bei 88° 663,90 g Alaun. Zwischen 0° und dem F. des Alauns geht der Alaun in Lsg. ohne Zers. und ohne partielle Entwässerung.

Wenn man Alaun im W. im Verhältnis 3 : 1 löst, erhält man ein Blumenkohl-

ähnliches Gebilde, das sehr instabil ist u. die Formel $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$ zu besitzen scheint. Stellt man eine übersättigte Alaunlg. dar (2 Gew.-Tl. Alaun, 1 Gew.-Tl. W.) und führt ein Kriställchen $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ ein, so erhält man ebenfalls ein instabiles Hydrat. Vf. stellt sich dieses Salz bei 40° dar. Nach den Analysen scheint es 13—14 H_2O zu enthalten (wahrscheinlich $14\text{H}_2\text{O}$). Schmilzt man den Alaun in seinem Kristallwasser und läßt ihn lange bei $85\text{--}86^\circ$ stehen, so beobachtet man feine Nadeln, falls kein W. enthalten ist. Eine mit solchen Kristallen gesättigte Lsg. besitzt bei 95° einen Partialdruck des W., der 1 Atmosphäre beträgt. Für das entsprechende, aus Ammoniumalaun erhaltene Salz ist die Temperatur 98° . Die Analysen führen zu Zahlen, die ungefähr mit der Formel $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Me}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ übereinstimmen. Das Hydrat mit $14\text{H}_2\text{O}$ geht unter starker Wärmeentw. in den gewöhnlichen Alaun über. Beim Oktohydrat geht die Umwandlung stufenweise und mit geringer Temperaturänderung vor sich. — Die *Analysenmethode mit Phosphorsalz u. Uranylнитrat* gibt auch bei Ggw. von fremden Sulphaten gute Werte, wenn man die Lsgg. stets auf ein u. dieselbe Konzentration bringt. Die Beziehungen zwischen den Löslichkeiten der Oktohydrate (von Al, Ga, In, Tl einerseits und der seltenen Erden andererseits) und der entsprechenden Alaune, soweit solche bekannt sind, führen zu der Annahme, daß auch die seltenen Erden Alaune bilden müssen. (Gaz. chim. ital. 35. II. 341—64. 2/11. [Apr.] 1905. Chem. u. Pharm. Laboratorium des Kgl. Inst. di Stud-Sup. Florenz.)

W. A. ROTH-Berlin.

Em. Vigouroux, *Über die Reduktion der Oxyde und über eine neue Darstellungsweise der binären Verbindung SiMn_2 durch Aluminium*. Bei seinen Verss. zur Darst. reiner Metalle hat Vf. die Beobachtung gemacht, daß unter sonst gleichen Bedingungen das Oxyd des darzustellenden Metalles einer um so höheren Oxydationsstufe entnommen werden muß, je größer die Hitze ist, welche zum Schmelzen des Metalles erforderlich ist. So setzt man z. B. zur Darst. von geschmolztem, chemisch reinem Chrom dem Gemisch von Cr_2O_3 und Al eine gewisse Menge CrO_3 zu. Andererseits ist bei der Darst. von geschmolzenem Eisen der Zusatz einer gewissen Menge von Fe_3O_4 zum Fe_2O_3 angebracht, um das bei Verwendung sehr feiner Pulver häufig auftretende Spritzen zu verhüten. — Zur Darst. des *Mangansilicids*, SiMn_2 , bringt man ein Gemisch von SiO_2 , Mn_2O_3 und Al in einem mit MgO ausgefütterten Tiegel durch eine Zündpille zur Rk. u. läßt die M. langsam in einem FERROTSchen Ofen erkalten. Das Gemisch bestand aus 120 g SiO_2 , 300 g Mn_2O_3 , 150 g Al, bezw. 80 g SiO_2 , 300 g Mn_2O_3 , 130 g Al. Das gepulverte Reaktionsprod. wurde mit h. 2% ig. HCl behandelt und die zurückbleibenden, kleinen Kristalle rasch mit fluorwasserstoffhaltigem W. abgewaschen. Die Verb. wird durch h. HCl und HNO_3 zum Unterschied von dem LEBEAUSchen Silicid angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 722—24. [6/11.*] 1905.) DÜSTERB.

R. F. Weinland und Walter Fridrich, *Über einige Chromverbindungen, in denen das Chrom fünfwertig auftritt*. Die Vff. gewannen bei kurzem Stehen von Chromsäure in konz. HCl (geringe Cl-Entw.) u. nachfolgender Zugabe von salzsaurem Pyridin oder Chinolin Verb., die auf 1 Atom Cr 4 Atome Cl und 1 Mol. Pyridin (resp. Chinolin) enthielten, und bei jodometrischer Best. wurden $\frac{2}{3}$ des Cr in diesen Verb. sechswertig, $\frac{1}{3}$ dreiwertig gefunden, entsprechend einem Oxyd $4\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_3 + \text{Cr}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ oder $\text{Cr}_2^{\text{VO}_6}$. Die einfachste, durch die Best. des Mol.-Gew. bestärkte Annahme ist, daß die Verb. Salze einer *Metachromsäure*, $\text{Cr}^{\text{VO}_3}\text{H}$, vorstellen, in der 2 Atome O durch 4 Atome Cl ersetzt sind, also: $\text{O} : \text{Cr} : (\text{O})\text{OH}$, $\text{Cl}_2\text{Cr}(\text{Cl}_2)\text{OH}$, $\text{Cl}_2\text{Cr}(\text{Cl}_2)\text{OH} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, H_2O (entsprechend der bromierten S. des fünfwertigen Mo; WEINLAND, KNÖLL, Z. f. angew. Ch. 44. 115; C. 1905. I. 997). Durch W. wird diese S. des fünfwertigen Cr in Verb. des sechs- und dreiwertigen Cr gespalten.

— *Pyridiniumtetrachloroxychromanat*, $\text{CrCl}_4(\text{OH})$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, H_2O (Nomenklatur nach A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorgan. Chemie, Braunschweig 1903, S. 13 u. 73); man fügt zu einer Lsg. von 1,0 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Chromsäure in möglichst wenig W. 50 ccm bei 0° gesättigter HCl von etwa $+10^\circ$, gießt nach 2–3 Min. von etwa gebildetem Chromylchlorid ab, gibt eine auf $+6^\circ$ abgekühlte Lsg. von 1,2 g Pyridin ($= \frac{1,5}{100}$ Mol.) in 50 ccm obiger HCl hinzu u. bringt die Temperatur der Mischung auf $+10$ bis $+12^\circ$; rotbraune Blättchen, u. Mk. orangegelbe, sechsseitige, nach einer Achse gestreckte Tafelchen; zers. sich an der Luft allmählich unter Gelbwerden u. unter Auftreten von Cl; l. in starker HCl u. in Eg. mit braunroter Farbe; die wss. Lsg. ist gelb u. gibt mit NH_3 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, mit Bleiacetat PbCrO_4 . — *Chinoliniumtetrachloroxychromanat*, CrCl_4OH , $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, $2\text{H}_2\text{O}$; mau löst 1,0 g Chromsäure ($= \frac{1}{100}$ Mol.), sowie 0,7 g Chinolin ($= \frac{1}{200}$ Mol.) in je 45 ccm bei 0° gesättigter HCl und verfährt dann wie beim Pyridinsalz; rotbraune, glitzernde Nadeln, u. Mk. orangegelbe, schräg abgeschnittene, längliche Tafelchen; weniger beständig als das Pyridinsalz; zers. sich oberflächlich beim Stehen über H_2SO_4 ; wird an der Luft rasch orangefarbig und gelb unter Zers. und Auftreten von Cl; sonstige Eigenschaften wie das Pyridinsalz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3784–87. 25/11. [8/11.*] 1905. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

BLOCH.

Wolf Johannes Müller, *Über das anodische Verhalten von Zink und Mangan*. Vf. mißt das Potential einer Mn- und einer Zn-Elektrode gegen Pt in einer gesättigten Lsg. von CrO_3 in n. H_2SO_4 . Ein kapillar ausgezogener Heber mit gelatinierter Salzlsg., der an der Elektrode gut anliegt, stellt die Kommunikation zwischen beiden Elektroden her. In sauren Lsgg. von Na_2SO_4 u. NaH_2PO_4 und in neutralen Na_2SO_4 -Lsgg. zeigt das Zn absolut normales Verhalten, in 1-molarer NaH_2PO_4 -Lsg. und in alkal. Lsgg. dagegen typische anomale Polarisationserscheinungen. Auch das Mn verhält sich in neutraler Na_2SO_4 -Lsg. und in sauren Lsgg. vollständig n., in alkal. Lsg. und in 1-molarer NaH_2PO_4 -Lsg. nicht. Ist die alkal. Lsg. stark, so treten zeitliche Polarisationserscheinungen, bei hohen Stromdichten violette Schlieren auf, in verd. Lsgg. beobachtet Vf. Pulsationen. Bei n. Verhalten gehen die Metalle mit ihrer kleinsten Wertigkeit in Lösung; das passive anomale Zn in alkal. Sulfatlsg. erinnert an Fe und Ni bei anodischer Behandlung, das Mn in den alkal. Lsgg. an Pb in H_2SO_4 bei anodischer Behandlung. Beim Zn stellt sich bei genügender Stromdichte sofort das passive Potential her. Eine eingehende Diskussion des Verhaltens der Elektroden zeigt, daß typische Passivitätsercheinungen vorliegen. Die Theorien von der Oxydschicht, der Sauerstoff- oder Legierungsschicht und die SACKURsche Hypothese (Z. f. Elektrochemie 10. 851; C. 1904. II. 1539) werden diskutiert und verworfen. Nach der Ansicht des Vfs. ist die Änderung der Wertigkeit der primäre Vorgang. Von den beiden verschiedenartigen Metallmodifikationen ist hier in beiden Fällen die aktive die beständige, die passive, erzwungene, unbeständig. Sind wie beim Zn Verb. von höherer Valenzzahl (4?) unbeständig, so verhält sich das Metall wie eine unangreifbare Elektrode. Welche Wertigkeit dem passiven Mn zukommt, ist noch unentschieden. Bemerkenswert ist der große Einfluss von geringen Mengen von OH^- -Ionen, während die geringsten Mengen von H^+ -Ionen genügen, um das Metall aktiv zu erhalten. Ein anodisch stark depolarisierendes Lösungsmittel, das möglichst wenig H^+ -Ionen enthält, müßte ein W. zers. Metall, wie Mn, spontan passieren: In der Tat ist Mn in konz. H_2SO_4 + konz. HNO_3 passiv. (Z. f. Elektrochemie 11. 755–63. 27/10. [2/6.*] 1905. Mülhausen i/E.-Karlsruhe.)

W. A. ROTH-Berlin.

Julian Zedner, *Chemische Zusammensetzung der Nickeloxydelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator*. Auf chemischem Wege hergestelltes Ni_2O_3 ergab, auf Pt als

Paste aufgetragen, in 25 %ig. KOH gegen H_2 in derselben Lsg. ein Potential von 1,1 Volt, wirkte also nur als Sauerstoffelektrode. Gegen Zn-Amalgam wurde 1,40 Volt erhalten. Wurde jedoch ein Ni-Blech in KOH durch einen Chlorstrom oxydiert, so erhielt Vf. eine Spannungsdifferenz von 1,74—1,79 Volt gegen Zn, denselben Wert, den auch eine positive Elektrode des JUNGNER-EDISON-Akkumulators zeigte. Man kann also auf chemischem Wege das in diesem Akkumulator wirksame Oxyd darstellen. Zur Analyse dieses Oxyds mußte es in größeren Mengen auf einem Pt-Blech niedergeschlagen werden. Dies gelang durch anodische Abscheidung aus ammoniakalisch oder alkal. gehaltener $NiSO_4$ -Lsg., ferner aus einer Lsg. mit weinsauem, bezw. essigsauem Alkali. Zur Analyse wurde das Oxyd über H_2SO_4 getrocknet und der „aktive“ Sauerstoff mit KJ-Lsg. bestimmt. Seine absol. Mengen variierten bei den verschiedenen Präparaten, doch war das Verhältnis von Ni zum aktiven O nahezu konstant = 7,4, entsprechend der Formel Ni_2O_3 . Der W.-Gehalt schwankte zwischen den Zuss. $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ u. $Ni_2O_3 \cdot 11H_2O$. Zur völligen Identifizierung dieses Oxyds mit dem in der positiven Akkumulatorplatte wirksamen wurden genauere Potentialbest. beider Oxyde gegen eine Zink-amalgamelektrode ausgeführt, die übereinstimmende Werte lieferten. (Z. f. Elektrochemie 11. 809—13. 17/11. [21/10.] 1905. Göttingen. Inst. f. phys. Chemie.)

SACKUR.

Harry C. Jones, *Das Atomgewicht des Radiums und das periodische System.* Als *Atomgewicht des Radiums* ist von Mme. CURIE auf rein chemischem Wege der Wert 225 ermittelt worden, während eine von RUNGE u. PRECHT (Philos. Mag. [6] 5. 476; C. 1903. I. 1075) angewandte physikalische Methode den Wert 258 ergeben hat. Der letztere Wert weist dem Radium im periodischen System eine Stellung hinter Thorium und Uran an, was nach der Beziehung, die zwischen der M. des Atoms und dessen Radioaktivität besteht, zu erwarten ist. Je größer die M. des Atoms ist, um so geringer ist seine Stabilität, u. infolgedessen um so größer seine Radioaktivität. Für den Wert 225 spricht besonders, daß er das Radium in die gleiche Gruppe des periodischen Systems stellt, wie das ihm chemisch nahe verwandte Ba, u. zwar in die 12. Gruppe. Vf. weist darauf hin, daß die At.-Gew. zweier aufeinander folgender Glieder einer Gruppe des periodischen Systems in der Regel um 25—28 differieren, daß aber die Differenz zuweilen auch 31—32 u. noch mehr beträgt. Das Radium könnte deshalb auch bei Annahme des Wertes 258 in eine Gruppe mit dem Ba gestellt werden, wenn man ihm eine neue Reihe, die 13., zuweist. Die charakteristischen physikalischen Eigenschaften des Radiums, besonders der Umstand, daß seine Radioaktivität wenigstens 1500000 mal so groß ist als die des Urans, rechtfertigen es vollkommen, daß dieses Element allein in eine neue Reihe gestellt wird. (Amer. Chem. J. 34. 467—71. Nov. 1905. JOHNS HOPKINS Univ., Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Julius Meyer, *Über eine Modifikation des Kalomels.* Bei der Reduktion von Sublimat durch Lithiumsulfid hat Vf. eine neue Form von Kalomel erhalten. Beim Vermischen einer Lsg. von 27 g Sublimat mit einer lauwarmen Lsg. von 12 g Sulfid schied sich sofort ein Nd. von Kalomel ab. Im klaren Filtrat erschienen beim Erwärmen auf 70° glänzende, sich rasch vermehrende Schüppchen von ca. 1—1,5 qmm, welche beim Absetzen ein ziemlich bedeutendes Volumen einnahmen. Beim Erhitzen sublimieren sie zu gewöhnlichem Kalomel, wobei das Volumen auf $\frac{1}{3}$ abnimmt. D. ist ca. 4,5—5. Es scheint mit dem von LUNGE beschriebenen, auf trockenem Wege gewonnenen japanischen Präparat identisch zu sein. (Z. f. anorg. Ch. 47. 399—400. 9/11. [6/9.] 1905. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

MEUSSER.

A. H. W. Aten, *Über Phasengleichgewichte im System: Wismut und Schwefel.*

PÉLABON hat bereits eine Unters. über dieses System angestellt, aber die Ergebnisse nach Ansicht des Vfs. nicht richtig gedeutet (Journal de Chimie Physique 2. 320; C. 1904. II. 822). Vf. hat die Schmelzlinie von Bi + S noch einmal durch Aufnahme von Abkühlungskurven bestimmt, indem er die Mischungen in Glasröhren schmolz und Anfangs- und Enderstarrungspunkt feststellte. Jede Mischung wurde darauf analysiert. Nach den Werten wurde die Erstarrungskurve gezeichnet, welche mit der von PÉLABON bis zu 50 Atomprozenten S annähernd übereinstimmt, dann aber etwas stärker ansteigt. Es ist also keine Andeutung für einen F. der Verb. BiS oder einen Übergangspunkt in die Verb. Bi_2S_3 vorhanden. Ebenso fehlt eine Andeutung für einen eutektischen Punkt von der Zus. annähernd BiS. Nach des Vfs. Resultaten ist die Kurve von 0,1—52,4 Atomprozenten S die Schmelzkurve ein und desselben Sulfids vermutlich Bi_2S_3 . Dieses Resultat ist auch nach mkr. Unters. der Schmelzflächen zu schliessen; vgl. die Abbildungen im Original. Man erkennt deutlich die Kristalle des Sulfit auf dunklerem Grunde des Eutektikums. Dafs nur ein Sulfit bis 52,4 Atomprozenten vorhanden ist, ergibt sich aus den wachsenden Massen auf den Schmelzen. Über 52,4 konnten die Verss. nicht fortgesetzt werden, weil dann die Mischungen sieden, und Glasgefäfsse schon erweichen. Es kommt darauf hinaus, dafs die Siedekurve die Schmelzkurve schneidet, wodurch ein Teil beider Kurven fortfällt. Es werden nun an Figuren nach ROOZEBOOM (Heterogene Gleichgewichte II., S. 333 ff.) die Möglichkeiten der vorliegenden Gleichgewichte besprochen unter Berücksichtigung, dafs der F. der wahrscheinlich vorhandenen Verb. Bi_2S_3 zwischen F. von Bi u. S liegt, und dafs der Kp. der Verb. höher als der der Komponenten fällt. Vf. benutzt weiter die eine Figur, um das Verhalten einzelner Mischungen beim Erhitzen abzuleiten. Danach mufs offenbar das in Lsg. vorhandene Bi_2S_3 teilweise dissociiert sein, weil die Fl. einen Dampf, der ausschliesslich aus S bestand, gab und nicht solchen, welcher zwischen Bi_2S_3 und Bi lag. Wegen des grossen Unterschiedes zwischen den FF. des S u. Bi und Bi_2S_3 braucht die Dissociation nur gering zu sein und der Dampf doch fast nur S enthalten. (Z. f. anorg. Ch. 47. 386—98. 9/11. [6/9.] 1905. Amsterdam. Chem. Lab. d. Univ.)

MEUSSER.

Wolf Johannes Müller, *Zur Theorie der Passivität der Metalle*. RUER (Z. f. Elektrochemie 11. 661; C. 1905. II. 1414), sowie auch KRÜGER (in einem Referat) sind der Ansicht, dafs die Passivitätstheorie des Vfs. (Z. f. physik. Ch. 48. 577; C. 1904. II. 501) nur eine Fortentwicklung der von KRÜGER und FINKELSTEIN (Z. f. physik. Ch. 39. 91; C. 1902. II. 1331) gegebenen Anschauungen ist. Dies ist nicht richtig, denn nach der Theorie des Vfs. können sich die edle u. unedle Modifikation des Metalles als verschiedene feste Phasen nie im Gleichgewicht nebeneinander befinden. Ferner kann die Umwandlungsgeschwindigkeit eine beliebige sein, während KRÜGER und FINKELSTEIN die grosse Geschwindigkeit der Aktivierung und Passivierung nicht erklären können. (Z. f. Elektrochemie 11. 823—24. 17/11. [27/10.] 1905. Mühlhausen i. E.)

SACKUR.

A. Bock, *Die Entmischung der Legierungen und deren Ursache*. Die homogene Schmelzmasse einer Metallegierung wird beim Erkalten inhomogen. Giefst man z. B. eine Legierung aus 900 Teilen Ag und 100 Teilen Cu in 25—30 kg-Barren, so findet man bei Querschnittproben nach dem Erkalten in der Nähe des Bodens 882 % Ag, an der Oberfläche 902 %, an beiden Seiten 895 % Ag, den Höchstgehalt aber, 906 % Ag, findet man in $\frac{2}{3}$ der Höhe über dem Boden. Ein Zain, der inmitten einer 2 Mark-Schmelze von etwa 250 kg gegossen worden ist, nach berechnetem Einsatz und der Tiegelprobe 899,5 fein war, eine Länge von 400 mm u. einen rechteckigen Querschnitt 45×9 mm hatte, zeigte sich in der halben Länge

an seinen schmalen Aufsenseiten 897 % ig, an den breiten Seiten 898 % ig u. hatte den Höchstgehalt Ag mit 903 % im Centrum. Ähnliches beobachtet man auch bei Silber-Goldlegierungen, so daß ein Goldbarren, der bis über 200 Teile Ag führt, durchgebrochen deutlich erkennen läßt, wie die Goldfarbe von außen nach innen allmählich heller und das Ag nach oben gedrängt wird. Die Ursache dieser Erscheinung sieht Vf. darin, daß die Spannkraft zwischen dem Eisen der Gießform und dem Golde größer als die zwischen Fe und Ag ist, und daß dadurch das Ag vom Boden weggedrängt wird, und nimmt auch Ähnliches für die Ag-Cu-Legierung an. Eine Analogie zu den vorliegenden Erscheinungen sieht Vf. im PATTISONschen Entsilberungsprozeß, in dem die Entmischung einer binären Metallegierung durch ein drittes Metall nutzbringende Anwendung findet.

Als Vf. an Stelle der Eisenform eine Form aus Knochenasche zum Guß der Ag-Legierungen verwendete, fanden sich, gerade umgekehrt wie vorher, die Aufsenseiten, insbesondere der Boden, reicher an Ag, der Kern dagegen am ärmsten. (Chem.-Ztg. 29. 1199—1201. 18/11. 1905. Hamburg.) LEIMBACH.

Otto Sackur, P. Manz u. A. Siemens, *Zur Kenntnis der Kupfer-Zinklegierungen.* (Arbb. Kais. Ges.-A. 23. 261—313. — C. 1905. II. 209.) SACKUR.

Organische Chemie.

Paul Lebeau, *Über einige physikalische Eigenschaften des Propans.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1137—39. 20/11. 1905. — C. 1905. II. 112.) DÜSTERBEHN.

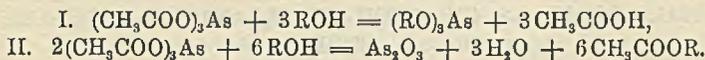
P. Carré, *Über die molekulare Leitfähigkeit der Phosphorsäureester.* Die Bestst. wurden nach dem Verf. von KOHLRAUSCH bei 25° ausgeführt. Für $\nu = 8$ wurden folgende Werte für μ gefunden. Phosphorsäure: 96, Äthylphosphorsäure, $O : P(OH)_2 \cdot OC_2H_5$: 156, Isobutylphosphorsäure, $O : P(OH)_2 \cdot OC_4H_9$: 152, Glykophosphorsäure, $O : P(OH)_2 \cdot OCH_2 \cdot CH_2OH$: 193, Glycerophosphorsäure, $O : P(OH)_2 \cdot OCH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$: 190, Erythranphosphorsäure, $O : P(OH)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHOH$: 212, Mannidphosphorsäure, $O : P(OH)_2 \cdot C_6H_5O_3$: 208. Weitere Bestst. wurden ausgeführt für $\nu = 16, 32, 64, 128, 256$ und 512 . Die erhaltenen Resultate lassen erkennen, daß für ein und dieselbe Verdünnung die molekulare Leitfähigkeit der Phosphorsäuremonoester bedeutend größer ist, als die der Phosphorsäure. Diese Leitfähigkeit hängt ab von der Anzahl der C-Atome des Radikals und von der Funktion des letzteren. Bei gleicher Funktion ist die Leitfähigkeit um so geringer, je größer das Radikal ist. Die Leitfähigkeit der Phosphorsäurediester ließe sich wegen der geringen Beständigkeit derselben in wss. Lsg. nicht direkt bestimmen. Sie ist aber jedenfalls größer, als die der Monoester, denn für eine zu 35 % in den Diester übergegangene Erythranphosphorsäure wurde, $\nu = 8$, μ zu 232 gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 764—66. [13/11.* 1905.]) DÜSTERBEHN.

W. Herz u. Martin Lewy, *Verhalten einiger organischer Säuren bei der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln.* HERZ u. FISCHER hatten gezeigt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1138; C. 1905. I. 1123), daß Essigsäure, Chloressigsäure, Pikrinsäure in Bzl., Toluol und Xylol Doppelmolekeln bilden; bei hohen Konzentrationen waren sogar Andeutungen von stärkerer Polymerisation beobachtet worden. Zur weiteren Unters. dieser Frage verteilen die Vff. Essigsäure, Chloressigsäure und Pikrinsäure zwischen W. einerseits und $CHCl_3$, $CHBr_3$, CS_2 , CCl_4 andererseits bei 25°. Unter Berücksichtigung des Verteilungssatzes ergab sich in den verd. Lsgg.

die Existenz von Doppelmolekeln, in konzentrierteren dagegen stärkere Polymerisation. In den stärksten Lsgg. scheinen 4- und 5fache Molekeln vorzuliegen. Bei der Verteilung der *Pikrinsäure* ist auf die elektrolytische Dissociation im W. Rücksicht zu nehmen; wegen ihrer geringen Löslichkeit konnten nur mäßig konz. Lsgg. untersucht werden. (Z. f. Elektrochemie 11. 818—20. 17/11. [30/10.] 1905. Breslau. Chem. Inst. Univ.)

SACKUR.

Amé Pictet und A. Bon, Über das Essigarsenigsäureanhydrid. (Vgl. PICTET und GELEZNOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2219; C. 1903. II. 420.) Durch allmähliches Eintragen von fein pulverisiertem As_2O_3 in h. Essigsäureanhydrid, solange ersteres noch gel. wird, und Fraktionieren der Reaktionsmasse im Vakuum erhält man neben überschüssigem Essigsäureanhydrid das *Essigarsenigsäureanhydrid* oder *Arsenacetat*, $As(CH_3COO)_3$, weiße Nadeln aus Bzl. oder CCl_4 , F. 82° ohne Zers., Kp_{31} . $165-170^\circ$, zers. sich bei der Dest. unter n. Druck, ll. in Chlf. und Essigester, wl. in k. Bzl. und CCl_4 , fast unl. in PAc. und CS_2 , zerfällt an feuchter Luft sehr rasch in Essigsäure und As_2O_3 . Die Alkohole zers. die Verb. bereits in der Kälte im Sinne der beiden Gleichungen:



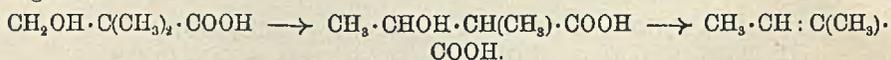
Glycerin und Phenol, letzteres bei 140° , reagieren nur nach der Gleichung I. Das *Glycerylarsenit* (JACKSON, Chem. News 49. 258) bildet eine farblose Fl., Kp_{30} . 150° , die beim Abkühlen zu einer glasigen M. erstarrt, das *Phenylarsenit*, $(C_6H_5O)_3As$ (FROMM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 621), eine dickliche Fl. vom Kp_{35} . 279° . Beim Schmelzen mit Benzoesäure setzt sich das Essigarsenigsäureanhydrid in Essigsäure und *Benzoarsenigsäureanhydrid* oder *Arsenbenzoat*, $(C_6H_5COO)_3As$, weiße Kristallmasse, F. 155° , ll. in Chlf., weniger in Bzl. und Essigester, swl. in CS_2 , CCl_4 und PAc., um. An feuchter Luft zers. sich das Benzoarsenigsäureanhydrid sehr rasch in Benzoesäure und As_2O_3 . (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1139—43. 20/11. 1905. Genf. Lab. f. pharm. Chem. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

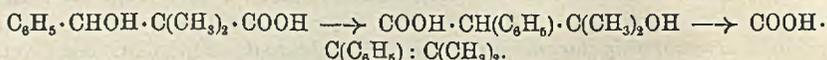
Robert Cohn, Über die Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums. Vf. zeigt, daß es möglich ist, den Gehalt an freier Natronlauge bei Ggw. von *Seife* in rein wss. Lsg. ohne jeden Zusatz von A. durch Titration mit wss. S. zu bestimmen. Seine Verss. bieten neben dem praktischen Interesse ein Demonstrationsbeispiel zur Veranschaulichung einer trotz Eintretens von Hydrolyse scharf zu Ende zu führenden Titration. Reine *Palmitinsäure* wurde in einem gemessenen Überschuss von wss., $\frac{1}{2}$ -n. NaOH in der Wärme gel., worauf mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl der Überschuss der Lauge in der Hitze unter Anwendung von Phenolphthalein zurücktitriert wurde. Der Neutralisationspunkt ist gerade dann erreicht, wenn die tiefrote Farbe der Fl. bei kräftigem Durchschütteln einer bläsfrosa (fast weißen) Färbung Platz gemacht hat. Dieser Punkt, bei welchem überdies Schaumbildung besonders scharf aufzutreten beginnt, läßt sich scharf treffen. Der Gehalt an freier Lauge läßt sich bis auf 0,5% der Theorie ermitteln. — Fährt man nach der Neutralisation der freien Lauge mit dem Zusatz von $\frac{1}{2}$ -n. HCl in der Hitze fort, so bleibt trotz des vermehrten Säurezusatzes die infolge der Seifenhydrolyse eingetretene schwache Rotfärbung der Fl. eine Zeitlang ungeschwächt bestehen, bis sie plötzlich bei gleichzeitiger Abscheidung von Palmitinsäure gänzlich verschwindet. Dieser Punkt hat aber keinerlei analytische Bedeutung, da er von der Konzentration der Lsg., sowie von der Temperatur abhängig ist. Man kann indessen die Umsetzung des palmitinsäuren Natriums mit HCl titrimetrisch verfolgen, wenn man Methylorange als Indikator verwendet; die Rötung des Methylorange tritt ein, wenn die gesamte Palmitinsäure in

unl. Form abgeschieden ist, und durch weiteren HCl-Zusatz freie H-Ionen in der Lsg. aufzutreten beginnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3781—84. 25/11. [31/10.] 1905. Berlin. Chem. Inst. Dr. LEBBIN.) PRAGER.

E. E. Blaise und A. Courtot, *Molekulare Umlagerungen und Wanderung der Carboxylgruppe bei der Abspaltung von Wasser aus gewissen Oxyssäuren*. Lässt man unter geeigneten Bedingungen P_2O_5 auf die *Dimethylhydrakrylsäureester* einwirken, so erhält man in guter Ausbeute die Ester der β, γ ungesättigten Säuren. Dargestellt wurden auf diese Weise die *Dimethylvinyllessigsäure*, *Dimethylpropenyllessigsäure*, $K_{P_{24}}$. 119°, *Dimethylisopropenyllessigsäure*, $K_{P_{28}}$. 117°, u. *Dimethylphenylvinyllessigsäure*, $K_{P_{10}}$. 170°. — Unter den Dimethylhydrakrylsäureestern sind in dieser Hinsicht besonders interessant diejenigen, welche am γ -Kohlenstoff keinen H besitzen, und diejenigen, deren Alkoholgruppe eine primäre ist, deren Kette also mit dem β -Kohlenstoff aufhört. So geht der *Oxypivalinsäureäthylester* bei der Einw. von P_2O_5 in ein Gemisch von *Tiglin-* und *Angelikasäureäthylester* über, in dem erster vorherrscht. Diese Rk. ist von einer Umlagerung in folgendem Sinne begleitet:



α, α -Dimethyl- β -phenylhydrakrylsäureäthylester liefert bei der Einw. von P_2O_5 einen ungesättigten Ester vom $K_{P_{13}}$. 132°, der durch Verseifung in *Dimethylatropasäure*, $(CH_3)_2C : C(C_6H_5) \cdot COOH$, F. 151°, übergeht, eine Rk., die nur durch eine Umlagerung in folgendem Sinne erklärt werden kann:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 724—25. [6/11.* 1905.]

DÜSTERBEHN.

Georges Darzens, *Allgemeine Methode zur Synthese der α, β -substituierten Glycidester und Ketone*. Ersetzt man in dem vom Vf. kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 1214; C. 1905. I. 346) zur Darst. substituierter Glycidsäuren ausgearbeiteten Verf. den Chloressigester durch α -Chlorpropionsäureester, so erhält man α, β -trisubstituierte Glycidsäureester von der Formel $RR'C \cdot O \cdot C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, die bei der Verseifung sehr leicht unter CO_2 -Verlust und Wanderung des H-Atoms in die Ketone $RR'CH \cdot CO \cdot CH_3$ übergehen. Diese Glycidester stellen farblose Fl. von schwachem Geruch dar, fixieren Halogenwasserstoff und NH_3 und liefern bei der Einw. von Essigsäureanhydrid die Diacetylderivate der korrespondierenden Glycerinsäuren. Dargestellt wurden folgende Glycidester und Ketone. Aus Aceton: *Trimethylglycidsäureäthylester*, $K_{P_{20}}$. 80—82°, aus Methyläthylketon: *Methyl- β, β -methyläthylglycidsäureäthylester*, $K_{P_{24}}$. 90—93°, aus Methyl-n-propylketon: *Methyl- β, β -methylpropylglycidsäureäthylester*, $K_{P_{16}}$. 100—102°, aus Methyl-n-hexylketon: *Methyl- β, β -methylhexylglycidsäureäthylester*, $K_{P_{28}}$. 152°, und *Methyl-n-hexylaceton*, $K_{P_{26}}$. 100 bis 103° (*Semicarbazone*, F. 86—87°), aus Methyl-n-heptylketon: *Methyl- β, β -methylheptylglycidsäureäthylester*, $K_{P_{18}}$. 148—150°, und *Methyl-n-heptylaceton*, $K_{P_{15}}$. 101 bis 103° (*Semicarbazone*, F. 163—169°), aus Methyl-n-nonylketon: *Methyl- β, β -methylnonylglycidsäureäthylester*, $K_{P_{15}}$. 174—175°, u. *Methyl-n-nonylaceton*, $K_{P_{15}}$. 132—135° (*Semicarbazone*, F. 78—79°), aus Acetophenon: *Methyl- β, β -methylphenylglycidsäureäthylester*, $K_{P_{22}}$. 151—154°, und *Methylphenylaceton*, $K_{P_{20}}$. 102—104° (*Semicarbazone*, F. 172—173°), aus p-Methylacetophenon: *Methyl- β, β -methylkresylglycidsäureäthylester*, $K_{P_{19}}$. 160—162°, u. *Methylkresylaceton*, $K_{P_{22}}$. 116—118° (*Semicarbazone*, F. 184—185°). (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 766—68. [13/11.* 1905.] DÜSTERBEHN.

R. Stollé, *Nachtrag zu der Abhandlung: „Über die Kondensation von Acetessigester mit Phenylmethylpyrazolon und die Einwirkungsprodukte von Phenylhydrazin und Hydrazin auf Dehydracetsäure.* Die vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3023; C. **1905**. II. 1324) dem bei 145° schm. Prod. aus Acetessigester + Methylphenylpyrazolon zugesprochene Laktanformel hat G. KOHN bereits in seinem Buche: „Tabellarische Übersicht der Pyrazolderivate“ — allerdings ohne jede Erörterung — als wahrscheinlich angeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3856. 25/11. [15/11.] 1905. Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

Leo Grunmach, *Versuche über die Diffusion von Kohlensäure durch Kautschuk.* Es war vorgeschlagen worden, Zimmerluft dadurch von CO₂ und schädlichen Gasen zu befreien, daß man in die Wände Kautschukplatten einläßt, durch die O₂ und N₂ kaum, CO₂, NH₃, H₂S etc. leicht hindurchdiffundieren. Das Verf. ist praktisch aussichtslos, bot aber den Anlaß, die Diffusionskoeffizienten von CO₂ durch dickere Platten von Kautschuk numerisch festzustellen. Die Diffusionsgeschwindigkeit der CO₂ durch Kautschuk nimmt mit der Zunahme der Differenz der Partialdrucke zu, aber nicht der Differenz proportional, wie bisher angenommen. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt mit der Dicke ab, aber nicht derselben umgekehrt proportional; ferner ist die Diffusionsgeschwindigkeit in hohem Maße von der relativen Größe der absoluten Gasdrucke abhängig. Die Messungen leiden an dem Übelstand, daß das Material nicht sehr gut definiert ist. (Physikalische Ztschr. **6**. 795 bis 800. 9/11. [28/9.*] 1905. Berlin-Meran.) W. A. ROTH-Berlin.

Ch. Dhéré, *Ultraviolette Absorptionsspektren der Purine.* Die Bestst. wurden nach dem photographischen Verf. ausgeführt. Als Lichtquelle dienten die Funken einer Induktionsmaschine, welche zwischen Eisen und EDERSCHER Legierung übersprangen. Untersucht wurden das *Sarcin*, *Xanthin* und die *Harnsäure*. Vergleicht man die Absorptionsspektren dieser 3 Purine, so sieht man, daß die Absorptionsbänder — mit Ausnahme des zweiten Bandes der Harnsäure — sich in dem Maße nach der am wenigsten brechbaren Seite bewegen, als der O-Gehalt des Mol. zunimmt. Hebt man die äußersten Linien des Spektrums im Augenblick des Verschwindens der Transparenzbänder heraus, so gelangt man zu folgenden Werten:

	<i>Sarcin</i>	<i>Xanthin</i>	<i>Harnsäure</i>
Wellenlänge λ	274,8	287,2	306,0
Schwingungszahl N	363,9	348,1	326,8

Ebenso wie in ihrer chemischen Konstitution bilden diese 3 Purine auch in bezug auf ihre Spektraleigenschaften eine Reihe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 719—21. [6/11.* 1905].) DÜSTERBEHN.

F. Kehrman, *Über farbige und farblose Diimine.* Die Veröffentlichung von PRINGSHEIM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3354; C. **1905**. II. 1584) veranlaßt Vf. zu der Bemerkung, daß die blauen und grünen *Oxydationsprodukte des p-Phenylen- und Dibrom-p-phenylendiamins* (JACKSON, CALHANE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2496; Amer. Chem. J. **31**. 209; C. **1902**. II. 445; **1904**. I. 1073) zweifellos chinhydronartige Additionsprodd. der nur schwach gefärbten Diiminsalze an die freien Diamine, bezw. deren Salze darstellen. So oxydiert sich auch das *Phenylidihydrophenazin* in saurer Lsg. an der Luft zu einem intensiv grünen Chinhydronsalz, das von sd. W. in farbloses Phenylidihydrophenazin und gelbes Phenazoniumsalz gespalten wird (vgl. HINSBERG, GARFUNCKEL, LIEBIGS Ann. **292**. 260; C. **96**. II. 919; KEHRMANN, LIEBIGS Ann. **322**. 71; C. **1902**. II. 219). Im Gegensatz zu WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2246; C. **1905**. II. 233) ist Vf. der An-

sicht, daß es nicht gelingen wird, zwei isomere Reihen von Chinondiumsalszen, mit gewöhnlicher, bezw. mit Carboniumdoppelbindung, darzustellen; er glaubt vielmehr, daß sich die tief gefärbten Oxydationsprodd. ebenfalls als *Chinhydrone* entpuppen werden, wie dies auch für das rote HCl-Einwirkungsprod. des *Chinonbismethylimids* zutreffen dürfte, u. zwar in ähnlicher Weise wie für das grüne Bromhydrat, für welches von JACKSON u. CALHANE die Formel $C_6H_2Br_3(NH_2)(NH_3Br) + C_6H_2Br_3(:NH)(:NH_2Br)$ sichergestellt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3777—78. 25/11. [1/11.] 1905. Genf. Univ.-Lab.)

STELZNER.

F. Kehrman und Robert Kaiser, *Über ein neues Dinitrodiphenylamin*. Für die Synthese einiger Azoniumfarbstoffe (*i*-Rosinduline) vom Typus des 4-Amino-*N*-phenylphenonaphthazoniumchlorids bedurften die Vf. des 2,6-Diaminodiphenylamins, $C_6H_6 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2)_2$. — Ihr Ausgangsmaterial bildete das *o*-Nitroiodbenzol, das ihnen bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure nach KÖRNER neben viel 2,4-Dinitroiodbenzol auch kleine Mengen 2,6-Dinitroiodbenzol, $C_6H_3J(NO_2)_2$, lieferte. — Beim Behandeln mit Anilin ging letzteres dann in 2,6-Dinitrodiphenylamin, $C_6H_6 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, über. Rote Säulen; F. 106°; zl. in E., sd. A.; unl. in k. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3778—79. 25/11. [12/10.] 1905. Genf. Univ.-Lab.)

STELZNER.

P. Juillard, *Über einige Nitrodiphenylamine*. (Forts. von Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 994; C. 1905. II. 1174.) Vf. hat einige Darstellungsverf. von Nitrodiphenylaminen abgeändert und durch direkte Nitrierung von Nitrosodiphenylamin und Di- u. Trinitrodiphenylaminen teils bereits bekannte, teils noch nicht bekannte Nitrodiphenylamine und Nitrosonitrodiphenylamine dargestellt. Als Nitrierungsmittel wurde in den meisten Fällen eine 20% ig. (Vol.-%) Lsg. von HNO_3 von 40° Bé. in Eg. benutzt. — Nitroso-*o*-nitrodiphenylamin, $(NO_2)^2C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$, bildet sich neben dem *p*-Isomeren durch direktes Nitrieren von Nitrosodiphenylamin in Eg.-Lsg. Man trägt in eine stark gekühlte Lsg. von 150 g Nitrosodiphenylamin in 1500 g Eg. allmählich ein Gemisch von 75 g HNO_3 von 40° Bé. und 100 g Eg. ein, unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 15°, filtriert die sich abscheidenden weissen, prismatischen Nadeln der *p*-Verb. ab, verdünnt die Mutterlauge mit 600 cem W. und kristallisiert das ausfallende Gemisch der beiden Isomeren nacheinander aus A. und Holzgeist um, wobei die leichteren Nadeln der *p*-Verb. durch Dekantieren von den schweren Tafeln der *o*-Verb. getrennt werden. Das Nitroso-*o*-nitrodiphenylamin — Ausbeute 15—20% — kristallisiert aus Holzgeist in Tafeln vom F. 99,5—101,1°, es ist bei 19° l. in Eg. zu 4,43%, in Aceton zu 35,96%, in Toluol zu 9,29%, in 95% ig. A. zu 1,25%, in 99% ig. Holzgeist zu 2,23%.

o-Nitrodiphenylamin, $(NO_2)^2C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$, durch 15—20 Minuten langes Kochen von Nitroso-*o*-nitrodiphenylamin mit der 10fachen Menge 3% ig. alkoh. H_2SO_4 , rote Blättchen, F. 75°, verbindet sich nicht mit Toluol und Xylo.

Nitroso-*p*-nitrodiphenylamin, $(NO_2)^2C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$, F. 132°. Die Darst. läßt sich noch weiter vereinfachen, wenn man 10 g Diphenylamin in 100 g Eg. löst u. zur Lsg. unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 10° nacheinander 8,2 g einer 50% ig. $NaNO_2$ -Lsg., 3 g H_2SO_4 u. 18,6 cem der eingangs genannten 20% ig. HNO_3 -Lsg. hinzugibt.

Nitroso-*o,o*-dinitrodiphenylamin, $(NO_2)^2C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4(NO_2)^2$, bildet sich neben dem Nitroso-*o,p*-dinitrodiphenylamin durch Eintragen von 6,83 cem der 20% ig. HNO_3 -Lsg. in eine unter 10° abgekühlte Lsg. von 5,2 g Nitroso-*o*-nitrodiphenylamin in 100 g Eg., liefs sich indessen nicht in reiner Form gewinnen, weil es sich mit A. in *o,o*-Dinitrodiphenylamin, mit Eg. in *o,o,p*-Trinitrodiphenylamin zers.

Nitroso-*o,p*-dinitrodiphenylamin, $(NO_2)^2C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4(NO_2)^2$, durch Versetzen einer Lsg. von 21 g Nitroso-*o* nitrodiphenylamin in 500 g Eg., Temperatur 27°, auf

einmal mit 30 ccm HNO_3 in 20 % ig. Eg.-Lsg., schwach rosafarbene Blättchen, F. 160—162° unter Zers., l. bei 19° in Aceton zu 2,09 %, in Eg. zu 0,366 %, in Toluol zu 0,241 %, in 95 % ig. A. zu 0,064 %, in Holzgeist zu 0,012 %, wird durch sd. A. in o,p-Dinitrodiphenylamin vom F. 217—219° verwandelt. Die Mutterlauge scheidet auf Zusatz von W. o,o,p-Trinitrodiphenylamin vom F. 183—184° ab.

Nitroso-p,p-dinitrodiphenylamin, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)^{10}$, durch Nitrieren von Nitroso-p-nitroorange-4. Man rührt p-Nitroaminoazobenzolsulfosäure mit Eiswasser zu einer Paste an, setzt NaNO_2 hinzu, trocknet das gebildete Nitrosamin, trägt es in die 15fache Menge k., wss., 33 % ig. HNO_3 ein, gießt nach 24 Stunden auf Eis u. zieht die M. mit w. Toluol aus. Als Nebenprodd. entstehen in geringer Menge Nadeln des p,p-Dinitrodiphenylamins, welche durch Dekantieren entfernt werden können. Schwere, schwach orangegelbe, prismatische Kristalle, F. 150° unter Zers., swl. in A., Toluol und Eg., geht unter dem Einfluß von sd. A. in p,p-Dinitrodiphenylamin vom F. 214° über.

o,o-Dinitrodiphenylamin, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)^8$, bildet sich neben o,p-Dinitrodiphenylamin vom F. 217—219°, wenn man eine Lsg. von 20 g Nitroso-o-nitrodiphenylamin, F. 99—100°, in 120 g 80 % ig. Essigsäure auf dem Wasserbade mäflig erhitzt, wobei das o,p-Dinitrodiphenylamin vom F. 217—219° in roten Nadeln auskristallisiert, während das o,o-Dinitrodiphenylamin sich beim Erkalten des Filtrats in goldgelben Blättchen vom F. 166—167° abscheidet. Eine zweite Darstellungsweise dieser beiden Dinitrodiphenylamine besteht darin, das oben erwähnte Gemisch von Nitroso-o,o- und -o,p-dinitrodiphenylamin mit der 10fachen Menge A. oder Holzgeist 2 Stunden zu kochen u. die beiden Dinitrodiphenylamine durch fraktionierte Kristallisation aus Bzl., A. oder Eg. zu trennen. Das o,o-Dinitrodiphenylamin, F. 166—167°, ist von allen hier beschriebenen Dinitrodiphenylaminen das am leichtesten l.; nur in k. Aceton ist es wl., und zwar zu 3,89 %. Es verbindet sich nicht mit Toluol oder Xylol und geht unter dem Einfluß der 20 % ig. HNO_3 in o,o,p-Trinitrodiphenylamin-2,4,8 vom F. 183—184° über.

p,p-Dinitrodiphenylamin, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)^{10}$, durch Denitrosierung des Nitroso-p,p-dinitrodiphenylamins mittels sd. A. oder durch Erschöpfen der schwach nitrierten Indischgelbmarken des Handels mit Toluol bei 90—100°, citronengelbe Prismen aus Anilin oder A., F. 214°, l. in Toluol von 25° zu 0,0384 %, in Aceton von 22° zu 5,66 %, verbindet sich mit Xylol u. Toluol, orangegelbe Nadeln von der Zus. $2\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3 + \text{C}_6\text{H}_{10}$, bzw. $3\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3 + \text{C}_7\text{H}_8$, die ihren KW-stoff bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, aber stets unvollständig, völlig erst bei 100 bis 125° verlieren.

o,p-Dinitrodiphenylamin, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)^{10}$, rein durch Kochen der alkoh. Lsg. des Nitroso-o,p-dinitrodiphenylamins, im Gemisch mit p,p-Dinitrodiphenylamin durch Denitrosierung des Nitrosamingemisches, welches man durch Nitrierung von Orange-4-nitrosamin oder Nitrosodiphenylamin in Eg.-Lsg. in der Kälte erhält, mittels A. und HCl oder sd. 3 % ig. alkoh. H_2SO_4 , ferner durch Nitrierung von p-Nitrodiphenylamin mit der 20 % ig. HNO_3 -Lsg., oder endlich durch Erhitzen einer Lsg. von 5 g Nitroso-p-nitrodiphenylamin in 50 g Eg. auf dem Wasserbade. Rote Nadeln, F. 217—219°, l. bei 26° in Toluol zu 2,016 %, bei 22° in Aceton zu 0,382 %, kristallisiert aus Toluol mit einer gewissen Menge Kristalltoluol, welches erst bei 110° völlig entweicht. Wird durch 20 % ig. HNO_3 -Lsg. zum größten Teil in Trinitrodiphenylamin-2,4,8 vom F. 184° verwandelt.

o,p-Dinitrodiphenylamin, $(\text{NO}_2)_2^{2,4}\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 156—157°, l. in 9 Tln. sd. Toluol, bei 21° in Toluol zu 1,918 %, bei 22° in Aceton zu 4,01 %, wird durch 20 % ig. HNO_3 -Lsg. in der Kälte in ein Gemisch der beiden Trinitrodiphenylamine-2,4,8 und -2,4,10 verwandelt.

o,p,p-Trinitrodiphenylamin, $(\text{NO}_2)_3^{2,4}\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)^{10}$, durch Nitrieren des

Dinitrodiphenylamins-4,10 und -2,4, sowie des 4,8- und 4,2-Dinitroorange-4 mittels 20 % ig. HNO_3 -Lsg. in der Kälte; bei Anwendung des Dinitrodiphenylamins-4,10 ist die Ausbeute quantitativ. Citronengelbe Nadeln aus Toluol, A. oder Eg., bezw. grofse, dunkelgelbe Kristalle beim langsamen Verdunsten der Toluol- oder Acetonlsg., F. 188—189°, l. in Eg. bei 21,1° zu 0,42 %, in Aceton bei 17° zu 3,01 %, in Toluol bei 21° zu 0,338 %, verbindet sich nicht mit Toluol. Bei Anwendung von Dinitrodiphenylamin-2,4 als Ausgangsmaterial erhält man gleichzeitig Trinitrodiphenylamin-2,4,8.

p,o,o-Trinitrodiphenylamin, $(\text{NO}_2)_3 \cdot 2^4 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_8$, bildet sich bei 5 stdg. Erhitzen von 2,5 g Bromdinitrobenzol-1,2,4 mit 1,4 g o-Nitranilin und 8 g A. im Rohr auf 175°, durch Nitrieren von 5 g o,p-Dinitrodiphenylamin-2,4, F. 157°, mittels 35 g 20 % ig. HNO_3 -Lsg. in der Kälte neben Trinitrodiphenylamin-2,4,10, ebenso durch Nitrieren von o,p-Dinitrodiphenylamin-4,8, F. 217—219°, o,o-Dinitrodiphenylamin-2,8, F. 166°, und o,o-Dinitroorange-4. Gelbe Prismen aus Eg., F. 183—184°, l. in k. Aceton zu 1,45 %, in Eg. von 20° zu 0,275 %, in Toluol von 20° zu 0,337 %, verbindet sich nicht mit Toluol, ist beständig gegen längere Einw. von h. 20 % ig. HNO_3 -Lsg.

o,o,p,p-Tetranitrodiphenylamin (s. *Tetranitrodiphenylamin*), $(\text{NO}_2)_3 \cdot 3^4 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_8 \cdot 10$, durch Nitrieren eines der 4 Dinitrodiphenylamine-2,8, -4,8, -4,10 und -2,4 mit 20 % ig. HNO_3 -Lsg. unter Zusatz von etwa 10 % Nitrosodiphenylamin, noch besser des entsprechenden Nitrosodinitrodiphenylamins; bei Abwesenheit des Nitrosamins entsteht nur ein Trinitroderivat. Reines Tetranitrodiphenylamin vom F. 199° erhält man übrigens nur aus Dinitrodiphenylamin-4,10 u. Trinitrodiphenylamin-4,2,10. Swl. in k. A., Eg. und Toluol, l. in Aceton von 17° zu 2,26 %.

Pikryl-o-nitranilin, $(\text{NO}_2)_3 \cdot 2^4 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_8$, durch 8stündiges Erhitzen von 2,50 g Pikrylchlorid mit 1,40 g o-Nitranilin und 15 ccm A. im Rohr auf 180°, oder durch Nitrieren von Pikrylanilin mittels 20 % ig. HNO_3 -Lsg., im letzteren Falle neben Pikryl-p-nitranilin; prismatische, goldgelbe Nadeln, F. 234°, wl. in k. A., Toluol und Eg., l. in Toluol von 20° zu 0,165 %, in Eg. von 20° zu 0,13 %, l. in h. 3 % ig. Sodalsg. mit orangeroter Farbe.

Pikryl-p-nitranilin, $(\text{NO}_2)_3 \cdot 2^4 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_8$, durch Nitrieren von Pikrylanilin (s. o.) oder 2,4,6-Trinitroorange-4, goldgelbe Blättchen oder mkr. Prismen, F. 217°, wl. in k. A., l. in Toluol von 20° zu 0,298 %, in Eg. von 20° zu 0,522 %, l. in 3 % ig. h. Sodalsg. mit roter Farbe.

Pentanitrodiphenylamin, $(\text{NO}_2)_3 \cdot 3^4 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_8 \cdot 10$, durch wochenlange Einw. von 20 % ig. HNO_3 -Lsg. auf Pikrylanilin, Pikryl-p-nitranilin oder 2,4,6-Trinitroorange-4 bei gewöhnlicher Temperatur, kleine, gelbe Prismen aus sd. Toluol, F. 193—194°, wl. in k. A., Eg. und Toluol. Ist eine einbasische S., löst sich mit intensiv roter Farbe in 3 % ig. Sodalsg. und 14 % ig. wss. NH_3 ; beim Erkalten scheiden diese Lsgg. dunkelrote Kristalle des Na-, bezw. NH_3 -Salzes ab, die in sd. W., bezw. beim Erhitzen wieder zerfallen. Das Färbvermögen des Pentanitrodiphenylamins ist sowohl in freiem Zustande, wie auch in Form seiner Salze nahezu gleich Null. — Durch Behandeln sämtlicher hier beschriebener Nitrodiphenylamine mit einem Gemisch von HNO_3 u. konz. H_2SO_4 entstand in allen Fällen das *Hexanitrodiphenylamin*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1172—90. 20/11. 1905. Lyon. Lab. d. Fabr. von LAROCHE & JUILLARD.) DÜSTERBEHN.

Ernst Eichwald, *Neuere Untersuchungen über die flüssigen Kristalle*. ROTARSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3158—63; C. 1903. II. 946) wollte reines p-Azoxyanisol dargestellt haben, das die Erscheinung der anisotropen Schmelze nicht mehr zeigt. Daraufhin meinte TAMMANN, die doppeltbrechende Fl. sei ein Gemisch mehrerer chemischer Individuen, eine Emulsion, das p-Azoxyanisol sei namentlich durch Azo-

anisol verunreinigt und dadurch werde die Emulsion doppelbrechend. Vf. fand in einem Gemisch von Eisessig mit konz. HCl ein Mittel zur sicheren Erkennung geringster Mengen von Azokörpern und zur Scheidung des Azoanisols vom p-Azoxyanisol. Damit beweist er, daß das p-Azoxyanisol, das ROTARSKI als rein betrachtete, aus etwa gleichen Teilen p-Azoxyanisol und p-Azoanisol besteht, und daß reine Azoxyanisolpräparate das Auftreten der fl. Kristalle in besonders schöner Weise erkennen lassen. Damit wird TAMMANN'S Erklärung hinfällig und eine Wiederholung seines Vers. hat ergeben, daß die Schichtenbildung nur auf eine Zers. des Azoxyanisols unter B. von Azoanisol zurückzuführen ist. Gegen die Auffassung dieser Körper als fl. Kristalle spricht der weitere Umstand, daß sich bei ihnen die Reibungswerte im Umwandlungspunkte sprungweise ändern, während bei echten Emulsionen der Übergang aus der hellen in die trübe Fl. allmählich erfolgt. Bemerkenswert ist, daß wie bei Azoxyanisol so auch bei fünf anderen Körpern die anisotrope, fl. Modifikation leichter beweglich ist als die isotrope. Am stärksten ist die Neigung zur B. fl., isomorpher Mischkristalle beim Azoxyanisol und Azoxyphenetol. Vf. führt folgende Werte an, und zwar unter 1. für das p-Azoxyanisol, 2. das p-Anisolazoxyphenetol, 3. den p-Azoxybenzoesäureäthylester, 4. das Diacetyloxysilberchlorid, 5. die Methoxyzimsäure. Dabei ist der Reibungskoeffizient auf den gleich 100 gesetzten des W. bei 0° bezogen. Da ist die D. der anisotropen, Di die der isotropen Phase, Ra der Reibungskoeffizient der anisotropen, Ri derjenige der isotropen Phase, U der Umwandlungspunkt.

	F.	U	Da	Di	Ra	Ri				
1.	116	135,2	1,1494	bei 134,7	1,1453	bei 135,5	166	bei 135,2	174	bei 135,6
2.	90	139	1,141	„ 136,5	1,1331	„ 139,2	111	„ 133,6	117	„ 138,8
3.	110,5	120,6	1,1596	„ 120,3	1,1514	„ 121,4	472	„ 119	357	„ 121
4.	124	138	1,1775	„ 136,1	1,1729	„ 137,5	408	„ 136,2	449	„ 137,7
5.	170	185,7	1,0933	„ 185	1,0881	„ 186,5	91	„ 185,2	159	„ 190,8

(N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 171—72. 1/11. 1905. Marburg. Ref. BRAUNS.) HAZARD.

E. Billows, *Vergleichende kristallographische Untersuchungen über einige organische Verbindungen.* *p-Azotoluol*, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$. Aus A. + Ä., F. 143°, monoklin-prismatisch (0,5687 : 1 : 1,7105, $\beta = 89^\circ 44'$), Tafeln. — *p-Hydr-azotoluol*, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-NH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$. Aus A. + Ä., F. 128°, monoklin-prismatische Tafeln (0,6279 : 1 : 2,0287, $\beta = 89^\circ 49'$). Also beide Verb. isomorph. — *Tetramethylstilben*, $(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_2$. Aus PAe., F. 157°, monoklin (1,1913 : 1 : 0,5328, $\beta = 73^\circ 25,5'$). — *Hexamethylstilben*, $(\text{CH}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_3$. F. 161°. Monoklin-prismatisch (4,4454 : 1 : 3,855, $\beta = 67^\circ 15'$). — *α -Dinaphtostilben*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$. Aus Ä., F. 161°, monoklin-prismatisch (1,4718 : 1 : 1,283, $\beta = 49^\circ 56'$). (Rivista di Min. e Crist. 30. 34—48; Z. f. Kristall. 41. 273 bis 275. 17/10. 1905. Padua. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Frédéric Reverdin und Karl Philipp, *Über einige Nitrohalogenderivate des Anisols.* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 997; 32. 2622; C. 96. I. 1101; 99. II. 905.) *o-Chlor-p-nitroanisol*, $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{OCH}_3$, liefert beim Eintragen in HNO_3 der D. 1,52, besser aber beim Eintropfen seiner schwefelsauren Lsg. in ein auf -10° bis 0° erhaltenes Gemisch dieser S. mit konz. H_2SO_4 , ein nicht kristallisierendes *o-Chlor-o',p-dinitroanisol*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}\cdot\text{OCH}_3$. Diese in A., Aceton, Bzl. ll., in Lg. wl. Verb. läßt sich mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ zu einem Diamin reduzieren, das bei der Diazotierung in einen Farbstoff vom Charakter des Bismarckbrauns übergeht und mit 2,4-Dinitrochlorbenzol in A. + Na-Acetat ein Derivat bildet, welches aus wasserfreiem Aceton in karminroten, aus wss. Aceton in gelbten, in A., Chlf.,

Aceton ll., in Lg. unl. Kristallen vom F. 182—185° anschießt. — Die Nitrierung des *o*-Chlor-*m'*-nitroanisols mittels HNO₃ der D. 1,52 führt bei 19—37° zu einem *o*-Chlor-*o'*,*m'*- (oder -*p'*,*m'*-?) -dinitroanisol, C₇H₅O₅N₂Cl. Nadeln oder Prismen aus Lg.; F. 79°; sl. in Eg., Ä., Bzl., Aceton, Chlf.; l. in A., Lg.; bei der Reduktion entsteht ein *o*-Diamin, wie dessen Verb. gegen Benzaldehyd u. Phenanthrenchinon zeigte. — *m*-Chloranisol gab mit HNO₃ der D. 1,52 + konz. H₂SO₄ zwischen -10° und +20° ein *Dinitroderivat*, C₇H₅O₅N₂Cl. Blättchen aus Lg.; F. 102—104°; ll. in A., Bzl., Aceton, Eg.; wl. in k. Lg. — Auch bei der analogen Behandlung des *m*-Jodanisols bildet sich direkt ein *Dinitroderivat*. Die so entstandene Verb. C₇H₅O₅N₂J ist bräunlich gefärbt, ll. in A., Chlf., Aceton, Eg., Bzl., wl. in k. Lg.; nach dem Umkristallisieren aus Lg. schm. sie bei 102°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3774—77. 25/11. [4/11.] 1905. Mülhausen i. E. Chemie-Schule.) STELZNER.

C. Loring Jackson und H. A. Carlton, *Über gewisse Derivate des Tetrabrom-*o*-benzochinons*. (Fortsetzung von JACKSON u. PORTER, Amer. Chem. J. 31. 89; C. 1904. I. 801.) Das beim Stehen von Tetrabrom-*o*-benzochinon mit *Methylalkohol* in der Kälte primär sich bildende *rote Additionsprodukt*, das weiter in das α -Additionsprod. übergeht, konnte synthetisch aus 2 Mol. Tetrabrom-*o*-chinon u. 1 Mol. der α -Verb. erhalten werden. Es besitzt deshalb die Zus. (C₆Br₄O₂)₄·CH₃OH und wird als *Tetrakistetrabrom-*o*-benzochinonmethylalkohol* bezeichnet. Durch Erwärmen mit verd. NaOH wird diese Verb. in das β -Methylalkoholadditionsprod. umgewandelt. Auf gleiche Weise kann die β -Verb. aus der α -Verb. erhalten werden, und bei Verss. mit anderen α -Verbb. zeigte sich, dafs das Erwärmen mit verd. NaOH eine allgemein anwendbare Methode zur Umwandlung der α -Verbb. in β -Verbb. darstellt, die bessere Resultate liefert, als die früher angewandte Methode (Erwärmen mit Essigsäureanhydrid).

Neue α - und β -Verbb. wurden erhalten mit Äthylalkohol, *n*-Propylalkohol u. *i*-Amylalkohol. Verss. zur Reduktion der α -Verbb. führten bei allen untersuchten Verbb. (Wasser-, Methylalkohol und Benzylalkoholadditionsprod.) zur B. derselben Verb. Es scheint demnach bei der Reduktion A. (bezw. W.) abgespalten zu werden. Die Natur des erhaltenen Reduktionsprod. C₁₈H₄O₈Br₈ ist noch nicht vollkommen aufgeklärt. Vf. sehen dasselbe vorläufig als *Oktobromdihydroxysemibrenzkatechinbrenzkatechinäther*, C₆Br₄O₂ : C₆H(OH)₂O·C₆Br₄OH, an. Weitere Verss. mit den β -Verbb. bestätigten die frühere Beobachtung, dafs sie sehr beständig sind.

Experimentelles. *Rotes Additionsprodukt aus Tetrabrom-*o*-benzochinon u. Methylalkohol*, (C₆Br₄O₂)₄·CH₃OH. B. 2 Mol. des Chinons u. 1 Mol. α -Additionsprod. (C₆Br₄O₂)₂·CH₃OH werden in Bzl. 24 Stdn. lang stehen gelassen. F. 194—195°, bei schnellem Erhitzen. Beginnt bei langsamem Erhitzen etwas oberhalb 140° sich zu zers. (vergl. die etwas abweichenden Angaben von JACKSON u. PORTER l. c.). Verss. zur Darst. eines analogen Prod. aus Benzylalkohol verliefen negativ. — β -Benzylalkoholadditionsprodukt, (C₆Br₄O₂)₂·C₇H₇OH, wurde erhalten durch Erwärmen der α -Verb. mit verd. NaOH, F. 218—219° (vergl. JACKSON u. PORTER l. c.). — α -Äthylalkoholadditionsprodukt, (C₆Br₄O₂)₂·C₂H₅OH, entsteht, wenn 4 g Tetrabrom-*o*-chinon mit 10 ccm absol. A. in verkorkter Flasche 4 Wochen lang stehen gelassen werden. Sehr kleine, weisse Kristalle (aus 1 Bzl. + 2 A.), die bei 150° sich zu rötten beginnen u. bei 180—185° zu einer hellroten Fl. schmelzen. Ll. in Bzl., Ä., Chlf., l. in h., fast unl. in k. A., unl. in k. Lg., Eg., W. Ist gegen konz. Mineralsäuren beständig. Kann nicht durch sd. A., wohl aber durch Erwärmen mit verd. NaOH in das β -Äthylalkoholadditionsprodukt, (C₆Br₄O₂)₂·C₂H₅OH, umgewandelt werden. Kleine, weisse, rhombische Platten (aus 1 Bzl. + 2 A.), F. 228° ohne Dunkelfärbung u. Zers., ll. in Bzl., Ä., Chlf., l. in h. A. u. Eg., wl. in der Kälte, unl. in W. Wird durch konz. Mineralsäuren auch beim Erwärmen nicht angegriffen.

— α -*n*-Propylalkoholadditionsprodukt, $(C_6Br_4O_2)_2 \cdot C_3H_7OH$. B. Analog dem α -Äthylalkoholadditionsprod. Kleine, hellgelbe Prismen (aus Bzl. + Lg.), die sich bei 150° zu röten beginnen und bei 180° zu roter Fl. schm. — β -*n*-Propylalkoholadditionsprodukt, $(C_6Br_4O_2)_2 \cdot C_3H_7OH$, kleine, weisse, sechsseitige Platten (aus Bzl. + A.), F. 176°, gleicht in seinen Eigenschaften dem β -Äthylalkoholadditionsprod. — α -*i*-Amylalkoholadditionsprodukt, $(C_6Br_4O_2)_2 \cdot C_5H_{11}OH$, hellgelbe Prismen oder Rosetten von etwas verschiedenem Kristallhabitus (aus Lg.), schm. bei 150° zu einer gelben Fl., die sich allmählich rötet u. bei ca. 190° erstarrt. Der Zersetzungspunkt scheint demnach im Gegensatz zu den anderen α -Verbb., die sich beim Schmelzen sofort röten, oberhalb des F. zu liegen. Gleicht im übrigen den anderen α -Verbb. — β -*i*-Amylalkoholadditionsprodukt, $(C_6Br_4O_2)_2 \cdot C_5H_{11}OH$, kleine, weisse Prismen (aus Bzl. + A.), F. 177°, gleicht in seinen Eigenschaften den anderen β -Verbb. — Oktobromdihydroxysemibrenzkatechinbrenzkatechinäther, $C_{18}H_4O_6Br_8$. B. Durch Reduktion von α -Methylalkohol, α -Benzylalkohol (vergl. JACKSON u. PORTER l. c.), α -Wasseradditionsprod. mit granuliertem Zn und 95%ig. Essigsäure. Grofse, hellbraune, eigentümlich seidenglänzende Blätter (aus Bzl.), F. 274—275°, zl. in sd. Bzl., Aceton, ll. in sd. Nitrobzl., in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln wl. in der Wärme, unl. in der Kälte. H_2SO_4 und HCl wirken auch beim Erwärmen nicht ein, NaOH wandelt es in eine purpurrote Substanz um. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurden bei verschiedenen Darst. Prodd. erhalten, deren Färbung von weifs bis bräunlich, und deren FF. zwischen 265—270° und 280—285° schwankten. Durch Umkristallisieren der vereinigten Prodd. aus 2 Bzl. + 1 A. konnten diese zerlegt werden in ein *Diacetylderivat*, $C_{18}H_2O_8Br_8(COCH_3)_2$ (kleine, bräunliche oder gelblichweisse Prismen, F. 304—305°, l. in Chlf., CS_2 , l. in h., wl. in k. Bzl. u. Aceton, unl. in A., Ä., Eg., Lg.), und ein *Triacetylderivat*, $C_{18}HO_6Br_8(COCH_3)_3$ (F. 273—275°, gleicht im Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen dem Diacetylderivat und wird, wie dieses, durch konz. Mineralsäuren u. NaOH nicht angegriffen, vergl. JACKSON u. PORTER l. c.). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Reduktionsprod. wurde ein *Tribenzoylderivat*, $C_{18}HO_6Br_8(COC_6H_5)_3$, erhalten, F. 250—255°. — Beim Erwärmen des Reduktionsprod. mit rauchender oder konz. HNO_3 u. Eg. wurde ein rotes Oxydationsprod. von der Zus. $C_{18}H_2O_8Br_8$ erhalten. Dasselbe stellt ein Gemisch verschiedener Verbb. dar, die noch eingehender untersucht werden sollen. — Aus dem β -Benzylalkoholadditionsprod. wurde bei 15 Min. langem Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat das *Acetylderivat* $(C_6Br_4O_2)_2 \cdot C_7H_7OCOCH_3$ erhalten. Kleine, weisse Nadeln (aus Chlf. + A.), F. 210°, ll. in A., Chlf., Bzl., l. in h., fast unl. in k. A., Eg., Lg., unl. in W. (Vergl. dagegen JACKSON u. PORTER l. c.) (Amer. Chem. J. 34. 422—41. Nov. [26/5.] 1905. Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.)

ALEXANDER.

C. Loring Jackson u. Latham Clarke, *Additionsprodukte von Chinonen und tertiären Aminen*. Die Beobachtung, dafs bei Einw. von Dimethylanilin auf Tetrabrom-*o*-benzochinon ein stark gefärbtes, unbeständiges Prod. gebildet wird, veranlafste die Vff., die *Einwirkung von Aminen auf Chinone* eingehender zu studieren. Es wurde gefunden, dafs Dimethylanilin mit allen untersuchten Chinonen gefärbte Verbb. gibt. Alle diese Verbb. sind unbeständig, doch konnten die Prodd. aus Tetrabrom-*o*-benzochinon, Tetrachlor-*p*-benzochinon, Tetrabrom-*p*-benzochinon, Trichlor-*p*-benzochinon und Trichloroluchinon isoliert und analysiert werden. Sie bestehen aus äquimolekularen Mengen Dimethylanilin und Chinon. Die Verb. aus Chloranil hat z. B. die Zus. $C_7Cl_4O_2 \cdot C_9H_5N(CH_3)_2$. Diese intensiv indigoblau gefärbte Verb. ist so unbeständig, dafs nur bei Anwendung besonderer Vorsichtsmafsregeln bei der Schmelzpunktsbest. und Analyse befriedigende Resultate erhalten werden können. Analoge Additionsprodd. geben Monomethylanilin, *p*-Bromdimethylanilin,

Dibromdimethylanilin, die Dimethyltoluidine, die Dimethyl- u. Diäthylnaphtylamine, Dimethylbenzylanilin, Dimethyl-i-amylamin, α -Naphtylamin, Tetramethyldiaminotriphenylmethan, Diphenylamin u. Pyridin, doch wurden nur noch aus Dimethyl-p-toluidin analysierbare Prodd. erhalten, während bei anderen Aminen nur aus dem Auftreten intensiver Färbungen auf die B. entsprechender Additionsprodd. geschlossen werden konnte. Die B. dieser unbeständigen Additionsprodd. kommt nach Ansicht der Vff. dadurch zustande, dafs der N der Amine fünfwertig wird, da bei Anwendung von Salzen der tertiären Amine und mit Trimethylphenylammoniumbromid und -jodid keine Färbungen erhalten werden. Vff. haben eine Reihe von Verss. ausgeführt, um die Art der gegenseitigen Bindung der Moleküle zu ermitteln. Es zeigte sich, dafs nur solche Chinone, die eine doppelte Bindung im Ring u. gleichzeitig ein nicht modifiziertes O-Atom enthalten, Färbungen geben. Je nachdem die Anlagerung des Amins an ein O-Atom, eine doppelte Bindung des Chinorings oder gleichzeitig an beide erfolgt, sind 3 Formeln möglich. Vff. halten die Formel, die sich durch Anlagerung des Amins an die doppelte Bindung ergibt, für die wahrscheinlichste. Bei den Additionsprodd. mit Dimethylanilin veranlafst die Ggw. von Halogen eine Verstärkung der Färbung nach Blau hin. Die 2 oder mehr Atome Halogen enthaltenden Verb. sind blau oder purpurfarbig, die mit 1 Atom Halogen und die halogenfreien sind rot. Dasselbe ist auch bei einigen anderen, aber nicht bei allen Aminen der Fall.

Experimentelles. *Additionsprodukt aus Tetrabrom-o-chinon u. Dimethylanilin*, $C_6Br_4O_3C_6H_5N(CH_3)_2$. B. Eine Lsg. von 0,5 g Tetrabrom-o-chinon in 20 ccm A. wird so schnell als möglich mit einer Lsg. von 0,5 g Dimethylanilin in 10 ccm A. gemischt. Der beim Reiben mit einem Glasstabe entstehende Nd. wird so schnell als möglich abgesaugt. Purpurfarbige Nadeln, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3–5 Minuten unter B. eines schwarzen Wachses zers., in der Kälte aber etwas länger beständig sind. — *Additionsprodukt aus Chloranil und Dimethylanilin*, $C_6Cl_4O_3C_6H_5N(CH_3)_2$. B. Analog dem Prod. aus Chloranil. Dunkelblaue, bronzeglänzende Prismen, F. 105°. An der Luft verdunstet das Dimethylanilin allmählich, u. Chloranil bleibt zurück. Auch durch Lösungsmittel wird Dimethylanilin abgespalten. A. gibt besonders bei Ggw. von etwas Dimethylanilin eine etwas beständigere, blaue Lsg. Mineralsäuren entfärben sofort unter B. von Dimethylanilinsalzen. Beim Erhitzen über den F. wird ein dunkelblauer Farbstoff gebildet, der wahrscheinlich mit dem von GREIFF (Ber. Dtech. chem. Ges. 12, 1610) beschriebenen identisch ist. — *Additionsprodukt aus Trichlor-p-benzochinon und Dimethylanilin*, $C_6HCl_3O_3C_6H_5N(CH_3)_2$. B. Analog dem Prod. aus Chloranil. Dunkelblaue, bronzeglänzende Prismen, F. 65°, gibt an der Luft Dimethylanilin ab und wird durch Chlf. u. Mineralsäuren sofort entfärbt. L. ohne sichtbare Zers. in Ä., Bzl., Aceton. A. zers. schneller bei Abwesenheit, langsamer bei Ggw. von Dinethylanilin. — *Additionsprodukt aus 2,5-Dichlor-p-benzochinon und Dimethylanilin* wird erhalten, wenn eine Lsg. des Dichlorchinons in der doppelten Menge Dimethylanilin einige Stunden lang stehen bleibt. Sehr schlanke, tiefblaue Nadeln, wird auch in der Kälte sehr schnell durch alle Lösungsmittel zers. Bei längerem Stehen der Lsg. des Dichlorchinons in Dimethylanilin wird eine andere, kristallinische, purpurfarbige Verb. erhalten, die viel beständiger ist als das Additionsprod. und auch beim Kochen mit A. nicht entfärbt wird. Es ist wahrscheinlich ein ähnlicher Farbstoff, wie der aus der Chloranilverb. erhaltene. — *Additionsprodukt aus Bromanil und Dimethylanilin*, $C_6Br_2O_3C_6H_5N(CH_3)_2$. B. Analog dem Additionsprod. aus Dichlor-p-chinon. Mkr., purpurfarbige Nadeln, F. 65–68°, wird durch Lösungsmittel und Mineralsäuren zers. — *Additionsprodukt aus Trichlortoluchinon und Di-*

methylanilin, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$, scheidet sich aus der tiefblau gefärbten Lsg. von Trichlortoluchinon in Dimethylanilin beim Stehen aus. Flache, purpurfarbige Prismen (bei spontaner Verdunstung der alkoh. Lsg.), F. 68—73°, ohne merkbare Zers. l. in A., Bzl., Aceton. Von den NEFSCHE'schen Chinonbromiden (J. f. pr. Chem. [2] 42. 182) gibt das Dibromid mit Dimethylanilin eine blaue Paste, aus der kein festes Prod. isoliert werden konnte. Sie löst sich ohne Verlust der Färbung in A., Ä., Aceton, und ist deshalb verhältnismäßig beständig. Das Tetrabromid gibt mit Dimethylanilin nur unter gleichzeitiger Abspaltung von HBr Blaufärbung. Die Chinonmonooxime (p-Chinon- u. 2,5-Dichlorchinonmonooxim) geben mit Dimethylanilin Rotfärbung, aber nicht die entsprechenden Dioxime. Keine Farbänderung tritt ein, wenn die folgenden Verb. mit Dimethylanilin gemischt werden: p-Diketohexamethylen, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$, Dichlordiäthoxychinontetraäthylacetal, $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Dichlordimethoxychinondibenzoyldimethylacetal, $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2(\text{OCH}_3)_2$, Dichlordiisomyloxychinon, $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OC}_6\text{H}_{11})_2\text{O}_2$, Dichlordiphenoxychinon, $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{O}_2$, Dianilidobromchinonanil, $\text{C}_6\text{HBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{ONC}_6\text{H}_5$, Tetrachlorhydrochinon, $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})_2$, Dichlordiisomyloxyhydrochinon, $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OC}_6\text{H}_{11})_2(\text{OH})_2$, Dichlordibenzoyloxyhydrochinon, $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OC}_6\text{H}_7)_2(\text{OH})_2$.

Additionsprodukt aus Chloranil und Dimethyl-p-toluidin, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$, blaue Kristalle, die beim Stehen an der Luft in ein grünes Wachs übergehen, F. 114°, wl. in A. u. Aceton. — *Additionsprodukt aus Trichlorchinon und Dimethyl-p-toluidin*, $\text{C}_6\text{HCl}_3\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$, lange, blaue Nadeln, die nur schwer rein erhalten werden können. — *Additionsprodukt aus Bromanil und Dimethyl-p-toluidin*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$, feine, tiefblaue Nadeln, F. 74—76°, die durch die meisten Lösungsmittel sofort entfärbt werden. (Amer. Chem. J. 34. 441—59. Nov. [26/5.] 1905. Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

C. Loring Jackson und P. A. Shaffer, *Die Einwirkung von Methylalkohol auf Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther*. Um zu untersuchen, ob auch andere o-Chinone mit Methylalkohol analoge Additionsprodd. liefern, wie Tetrabrom-o-benzochinon (vgl. JACKSON u. PORTER, Amer. Chem. J. 31. 89; C. 1904. I. 801 u. das Ref. auf S. 28) studierten Vf. die *Einw. von Methylalkohol auf Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther*. Diese Verb. kann als Tetrabrom-o-chinon aufgefaßt werden, in dem 2Br durch den Brenzkatechinrest $\text{C}_6\text{Br}_2\text{O}_2$ ersetzt sind. Unter etwas anderen Bedingungen, als beim Tetrabrom-o-chinon gelang es ein Additionsprod. $\text{C}_{12}\text{Br}_6\text{O}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ zu erhalten, das zur Reihe der α -Verbb. gehört, aber eine andere Zus. hat, als die aus Tetrabrom-o-chinon gewonnenen Additionsprodd.

Experimentelles. *Additionsprod. aus Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther u. Methylalkohol*, $\text{C}_6\text{Br}_4\text{O}_2\text{C}_6\text{Br}_2\text{O}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$. B. 10 g Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther (JACKSON und KOCH, Amer. Chem. J. 26. 35; C. 1901. II. 541) werden in 100 ccm Methylalkohol suspendiert und durch die gerade ausreichende Menge methylalkoh. Natriummethylatslg. (2% Na enthaltend) in Lsg. gebracht. Diese Lsg. wird mit HCl oder H_2SO_4 schwach angesäuert (am Farbumschlag erkennbar), mit 200 ccm CH_3OH verd., einige Minuten lang zum Sieden erhitzt, von dem ausgefallenen Na-Salz abfiltriert u. das Filtrat durch Eisw. gekühlt. Weiße, rhombische Platten (aus A.), F. 220—221° unter Zers. und Gasentw., l. in Bzl., Aceton, wl. in A. Konz. HCl sowie ein Gemisch aus Eg. und rauchender HNO_3 scheint auch beim Erwärmen nicht einzuwirken. Durch Behandlung mit Zn u. Eg. wird gleichfalls keine merkbare Veränderung hervorgerufen. Gibt ein Na-Salz, das nicht rein erhalten werden konnte, dessen Zus. aber durch Titrationsvers. als $\text{C}_{12}\text{Br}_6\text{O}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{ONa}$ ermittelt wurde. Dieses Na-Salz ist das unmittelbare Prod. der Einw. von methylalkoh. NaOCH_3 -Lsg. auf den Hexabromäther. Es ist l. in W. u. Methylalkohol. Beim Eindampfen der Lsgg. wird ein grünes Zers.-Prod. erhalten. Wird das

Additionsprod. $C_{12}Br_6O_4(CH_2OH)_2$ mit 20%iger wss. NaOH gekocht, so entsteht ein in roten Nadeln kristallisierender, in W. unl. Körper, der sich bei ca. 280° unter Gasentw. zers. Dem Methylalkoholadditionsprod. analoge Additionsprodd. mit Äthylalkohol, Benzylalkohol, Eg. oder W. konnten nicht erhalten werden.

Phenylhydrazin wirkt energisch auf festen Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther ein. Wird ein Gemisch des Äthers mit 5 Tln. Nitrobenzol unter beständigem Schütteln tropfenweise mit Phenylhydrazin versetzt, bis die rote Farbe des Äthers verschwunden ist, so entsteht *Hexabromdioxybrenzkatechinäther*, $C_6Br_4O_2C_6Br_2(OH)_2$ (vergl. JACKSON u. RUSSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 419; C. 1905. I. 735), der am besten nach dieser Methode dargestellt werden kann. (Amer. Chem. J. 34. 460—67. Nov. [12/6.] 1905. Cambridge. Mass. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

P. Carré, *Über die Zersetzung der Nitrobenzylalkohole durch alkalische Flüssigkeiten.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1161—71. 20/11. 1905. — C. 1905. I. 1099; II. 1534. 1672.) DÜSTERBEHN.

J. Houben, *Synthesen von Carbonsäuren.* (II. Mitteilung.) Die zuerst von GRIGNARD (Ann. Chim. Phys. [7] 24. 435; C. 1901. II. 622) beobachtete B. von Carbonsäuren bei der Einw. von CO_2 auf Alkylmagnesiumsalze und Zers. der entstehenden Mg-Derivate, $R \cdot COO \cdot MgHlg$, mit W. läßt sich nach HOUBEN u. KESSELKAUL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2519. 3695; C. 1902. II. 434. 1458; vgl. HOUBEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2897; C. 1903. II. 825, sowie ZELINSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2687. 2692; C. 1902. II. 581. 590) ganz allgemein zur Synthese aromatischer u. hydroaromatischer SS. verwerten. — Bei der *Einwirkung von Magnesium auf p-Dibrombenzol* u. Behandlung des Prod. mit CO_2 usw. haben JOCHTSCHE (Chem.-Ztg. 1903. I. 56) und BODROUX (C. r. d. l'Acad. des Sciences 137. 740; C. 1903. II. 1441; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1138; C. 1903. I. 1403) *p-Brombenzoesäure* und *p,p'-Dibromzophenon* beobachtet. Als Vf. 10,4 g Mg und 50 g $C_6H_4Br_2$ in 200 ccm Ä. durch etwas CH_3J in Rk. brachte und nach Ablauf der stürmischen Umsetzung 12 Stdn. CO_2 einleitete, bemerkte er nach dem Zersetzen des Prod. mit Eis + verd. HCl an der Berührungszone der wss. und der äther. Schicht ein sandiges Pulver, das sich als *Terephtalsäure*, $C_6H_4(COOH)_2$, erwies. Ausbeute aus reiner S. 0,438 g. — Der äther. Schicht konnten mittels Soda 10 g S. entzogen werden, die 3 g reiner *p-Brombenzoesäure* vom F. 251—253° lieferten. — Im Ä. fanden sich, neben unverändertem $C_6H_4Br_2$, dann noch sehr geringe Mengen *p,p'-Dibromacetophenon* (Blättchen aus A.; F. 171—172°). — Zu der bereits bekannten Synthese der *α-Naphtoesäure*, $C_{10}H_7 \cdot COOH$, aus $C_{10}H_7 \cdot MgBr + CO_2$ (HOUBEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 500; C. 1904. I. 305; ACREE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 625; C. 1904. I. 810) trägt Vf. nach, daß *α-Naphtylmagnesiumbromid*, im Gegensatz zu vielen anderen Organomagnesiumverbb., vom Luftsauerstoff kaum angegriffen wird. — *1,4-Dibromnaphtalin* ergab bei analoger Behandlung mit etwa 20% Ausbeute eine sehr schwer zu reinigende *Bromnaphtoesäure*, die nach der Sublimation glänzende Kriställchen vom F. 204—209° bildete.

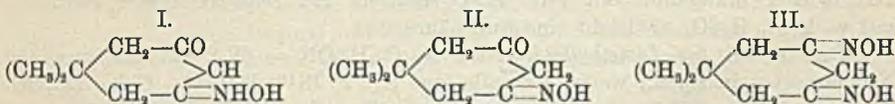
Die *Hydropinencarbonsäure*, $C_{10}H_{17} \cdot COOH$, kann man, wie Vf. zur Ergänzung der älteren Angaben (HOUBEN u. KESSELKAUL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3696; C. 1902. II. 1458; ZELINSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 4418; C. 1903. I. 330; vgl. auch BARBIER u. GRIGNARD, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 840. 951) mitteilt, mit ca. 40% Ausbeute erhalten, wenn man 14 g Mg in 100 ccm Ä. mit einer konz. äther. Lsg. von *Pinenchlorhydrat*, $C_{10}H_{17}Cl$, zusammenbringt, etwas CH_3J hinzufügt, das Gemisch im verschlossenen Gefäß mehrere Tage in Eiswasser stehen läßt und dann mit CO_2 behandelt. Die S. ist aus 50%ig. A. in Prismen erhaltlich; F. 72—74°; Kp_{15} . 153°; Kp_{760} . 268°; fast in allen Solvenzien ll.; das Na-

Salz (Blättchen) liefert beim Schütteln seiner wss. Lsg. mit Dimethylsulfat den sehr angenehm riechenden *Methylester*. — Ag-Salz, $C_{11}H_{17}O_2Ag$. Weisser, lichtempfindlicher Nd. — Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 10 Th. Acetylchlorid geht die S. in *Hydropinencarbonsäureanhydrid*, $C_{22}H_{34}O_3$, über; seidenartige Fäden von A.; F. 211—212°. — Durch fraktionierte Dest. des mittels Soda von Hydropinencarbonsäure befreiten Rückstandes der äther. Schicht konnten 19—22 g *Hydrodicamphen*, $C_{10}H_{17} \cdot C_{10}H_{17}$, isoliert werden, dessen Entstehung beweist, daß Mg auf Pinenchlorhydrat auch im Sinne der WURTZschen Rk. einwirkt. Fadenförmige Kristalle aus 96%ig. A.; F. 74—75°; $K_{P_{12}}$. 188—190°; $K_{P_{780}}$. 322—323°; konz. H_2SO_4 und CrO_3 sind fast ohne Einw. — Der KW-stoff scheint mit den von ÉTARD und MEKER (C. r. d. l'Acad. des Sciences 126. 526; C. 98. I. 734), sowie LETTS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 793) aus $C_{10}H_{17}Cl$ und Na gewonnenen Prodd. identisch zu sein. — Neben dem Hydrodicamphen enthielt die äther. Schicht noch *Borneol*, u. zwar in einigen Fällen in Mengen von mehr als 20%, welches durch Umwandlung in das saure Phtalat gereinigt wurde. Seine Entstehung ist wahrscheinlich der Einw. von Luftsaurestoff auf Hydropinenmagnesiumchlorid zuzuschreiben. — Bei der Einw. von Mg und CO_2 auf *Bornylchlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$, entstand eine bei 72° schm., der Hydropinencarbonsäure in allem ähnliche *Bornylcarbonsäure*, $C_{10}H_{17} \cdot COOH$, die ZELINSKY bereits aus Bornyljodid auf gleichem Wege erhalten hat. Die Ausbeute war weit geringer als beim Pinenchlorhydrat. — Darüber, ob er die beiden SS. $C_{11}H_{18}O_2$ und weiterhin auch die beiden Chlorderivate $C_{10}H_{17}Cl$ für identisch hält, macht Vf. keine bestimmten Angaben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3796—3801. 25/11. [7/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

W. Gittel, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dimethylhydroresorcin*. Dimethylhydroresorcin liefert ein amorphes und ein kristallisiertes Monoxim von gleichem Molekulargewicht. Die Unmöglichkeit einer Umwandlung der säurestabilen amorphen Form in ein Dioxim spricht für ihre Konstitution als Hydroxamsäure (I), also für Strukturisomerie, während der nur schwach saure Charakter der beiden Verb. Stereoisomerie wahrscheinlicher macht. Dem amorphen Körper analog verhält sich das nur in einer Form erhaltene Monoanilid des Dimethylhydroresorcins, welches sich weder mit überschüssigem Anilin in ein Dianilid, noch mit Hydroxylamin in ein Anilidoxim überführen läßt.

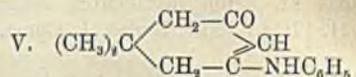
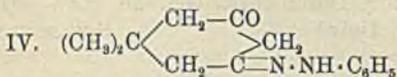
Experimenteller Teil. Das monoklin (LUEDECKE) kristallisierende *Dimethylhydroresorcin* gibt mit salzsaurem Hydroxylamin in sd. A. das *amorphe Monoxim*, $C_8H_{13}O_2N$ (II); spröde, amorphe M. (aus Ä.), l. in A., Chlf., Bzl.; etwas l. in



viel Sodalsg., ll. in KOH, Essigsäure u. verd. HCl; gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung und reduziert FEHLINGSche Lsg. beim Erwärmen. Mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wss. A. entsteht kein Dioxim; mit Essigsäureanhydrid + HCl-Gas, konz. H_2SO_4 und Essigsäureanhydrid + konz. H_2SO_4 erhält man keine kristallisierbaren Prodd. Bei 6tägigem Stehen mit konz. HCl entsteht das *Hydrochlorid des kristallisierten Monoxims*, $C_{13}H_{14}O_2NCl$; grofse Kristalle, F. ca. 152°; ll. in W. und A., unl. in Ä.; ist durch konz. HCl nur schwierig spaltbar; reduziert alkal. Cu-Lsg. beim Erwärmen u. gibt in wss. Lsg. mit Formaldehyd einen gelben Nd., F. 78—80°. — Aus der wss. Lsg. entsteht mit Sodalsg. das *kristallisierte Monoxim*; weifse, kristallinische M., F. 115°; l. in h. W., Alkalilauge, HCl, Essigsäure; reduziert alkal. Cu-Lsg. und ammoniakal. Ag-Lsg. beim Erwärmen und gibt mit

FeCl_3 eine rotbraune Färbung; warmes Essigsäureanhydrid ist ohne Einw. In alkal. Lsg. gibt es mit salzsaurem Semicarbazid und Soda einen amorphen, ziegelroten Körper, l. in HCl mit gelber, in KOH mit roter Farbe. Mit salzsaurem Hydroxylamin u. Soda erhält man in was. Lsg. das *Dioxim* (III.) (vgl. VORLÄNDER, LIEBIGS Ann. 294. 316; C. 97. I. 586), das auch aus Dimethylhydroresorcin mit 2 Mol. freiem Hydroxylamin entsteht; l. in Alkalilauge, HCl , Essigsäure, unl. in Sodalg.; reduziert alkal. Cu-Lsg. u. gibt mit FeCl_3 eine schwach braune, allmählich dunkler werdende Färbung. Mit h. Essigsäureanhydrid entsteht kein kristallisierbares Prod., mit Benzoylchlorid in KOH ein orangerotes Harz, wahrscheinlich das *Benzoylderivat*, mit Eg. und konz. H_2SO_4 ein amorpher Nd. neben unverändertem Ausgangsprod., mit PCl_5 in Ä. das Hydrochlorid, mit PCl_5 und Phosphoroxychlorid ein braunes Harz, mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und Na in absol. A. ein *Athylderivat* als in HCl und Essigsäure l., in Alkalilauge wl., in Sodalg. unl. Harz. Das *Hydrochlorid*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, bildet farblose, wahrscheinlich monokline, lebhaft doppelbrechende Kristalle; färbt sich bei 174° dunkel und zers. sich bei 185° , ohne zu schm.; ll. in W. und A. Mit Sodalg. entsteht das ursprüngliche Dioxim.

Aus Dimethylhydroresorcin in Essigester, A., Ä. oder Chlf. erhält man mit 1 Mol. oder überschüssigem Phenylhydrazin das *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ = (IV.); hellgelbes Pulver, F. 158° unter Dunkelfärbung u. Zers.; ist hygroskopisch u. färbt sich an der Luft fleischrot bis orangerot; l. in A. und Aceton, wl. in Chlf., unl. in Essigester, Ä., CS_2 , PAe. u. Bzl., HCl u. KOH ; gibt mit FeCl_3 schwache Braun-



färbung. Die alkoh. Lsg. wird mit verd. HNO_3 tiefblau, mit verd. H_2SO_4 beim Erwärmen grün. Beim Übergießen mit konz. HCl entsteht ein weißer Körper, der sich von 170° an dunkel färbt; bei 181° schm. und mit A. an der Luft wahrscheinlich durch Oxydation einen gelbbraunen Farbstoff gibt. Mit trockenem HCl schm. das Phenylhydrazon u. färbt sich smaragdgrün; beim Einleiten von HCl -Gas in eine Suspension in Chlf. oder Essigester entsteht unter Verfärbung der Fl. in Blaugrün, Hellblau u. schliesslich Graublau, bezw. in Violett unter partieller Zers. in Dimethylhydroresorcin die *Verb.* $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{N}_6\text{Cl}$ (?); weißes Pulver, wird an der Luft stellenweise blau. Gibt mit konz. Alkali orangerote, bald scharlachrot werdende Flocken, l. in A. mit orangeroter Farbe. Die Lsg. wird mit verd. HCl grün, dann blau u. olivgrün unter Abscheidung amorpher Flocken; die salzsaure Fl. wird mit NH_3 wieder orangerot. Mit verd. HNO_3 entsteht ein schwarzbrauner Farbstoff, mit w. konz. H_2SO_4 vielleicht eine Sulfosäure.

Das *Anilid des Dimethylhydroresorcins*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON}$ = (V.), entsteht aus den Komponenten in sd. A.; weiße Kristalle (aus Ä.), F. 181° ; ll. in A., Chlf., Eg., wl. in Aceton, Ä. und PAe., l. in HCl , unl. in KOH ; gibt mit FeCl_3 eine weinrote Färbung. Mit salpetriger S. entsteht ein schwarzbrauner Lack. Durch Einleiten von HCl -Gas in eine Lsg. in Chlf. entsteht das *Hydrochlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ONCl}$; weißer Körper (aus A.), sintert bei 205° , F. $214-217^\circ$. — Mit h. Essigsäureanhydrid erhält man aus dem Anilid ein *Acetylderivat*; gelbe, kristallinische M. (aus Essigester), sintert bei 57° , F. 62° ; ll. in A., Ä., Chlf. und PAe., l. in HCl bei Ggw. von A., wl. in KOH . Gibt keine Eisenchloridr.; wird durch konz. HCl schon bei Zimmertemperatur gespalten. — Dem Anilid verhalten sich die analogen Derivate des Dimethylhydroresorcins ähnlich: *o-Toluid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ON}$, feine Nadeln (aus wss. A.), F. 135° ; gibt mit FeCl_3 eine rotbraune Färbung. — *Hydrochlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ONCl}$, weiße Kristalle (aus A.), sintert bei 204° , F. 208° ; färbt sich mit W. gelblich, anscheinend unter Zers. — *p-Toluid*, Kristalle (aus A.), F. 202° ; das *Hydrochlorid*, stark geätzte

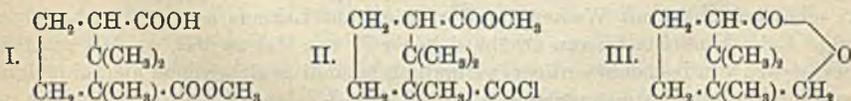
Kristalle, sintert bei 197^o F. 206—210^o unter Dunkelfärbung; l. in A. — *α-Naphthylamid*, grauweißer, kristallinischer Körper (aus A.), F. 175^o; gibt mit FeCl₃ eine blutrote Färbung. — *Hydrochlorid*, rechteckige Kristalle, F. 226—230^o; l. in A. u. Chlf., unl. in Ä.; gibt mit FeCl₃ eine rotbraune Färbung.

Das *Phenylhydroresorcin* liefert wahrscheinlich ebenfalls zwei isomere Oxime. Mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin gibt es in A. neben einem harzigen Produkt einen gelben, schmierigen Körper, F. 95—105^o, l. in A. (vgl. VORLÄNDER, ERIG, LIEBIGS Ann. 294. 307; C. 97. I. 585); l. in HCl mit gelber, in Alkali mit roter Farbe; reduziert FEHLINGSche Lsg. beim Erwärmen. Das harzige, weiße, an der Luft gelb, orange und schließlich braun werdende Hauptprod. gibt mit Eg. geringe Mengen eines in Sodalsg. und HCl wl., in KOH ll. Körpers vom F. 185 bis 187^o und lagert sich mit Essigsäureanhydrid u. trockenem HCl-Gas wahrscheinlich zum Teil in das kristallisierte Oxim (F. 79—82^o) um. (Z. f. Naturw. 77. 145 bis 173. 5/9. 1905.)

BLOCH.

A. Haller u. G. Blanc, *Über d-Kampfersäurederivate mit gemischten Funktionen und über das β-Kampfolid*. Nach HALLER (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 293 u. 446; C. 96. I. 650 u. 750) läßt sich das *α-Kampfolid* durch KCN in das Nitril, dieses in die Homokampfersäure u. letzteres in gewöhnlichen Kampfer verwandeln. Vf. haben versucht, das *β-Kampfolid* den gleichen Rkk. zu unterwerfen, um so zu isomeren Verbb. zu gelangen. — Den *sauren Kampfersäure-β-methylester* (I.) erhält man durch Verseifen des neutralen Esters mittels alkoh. Kalilauge. Da bei der Esterifizierung der Kampfersäure durch Methylalkohol u. HCl-Gas nur etwa 25% der S. in den neutralen Ester verwandelt werden, während der Rest in den sauren *α-Ester* übergeht, so erhitzen Vf. zwecks Darst. des *neutralen Kampfersäuremethylesters* den sauren *α-Ester* mit PCl₃ oder Thionylchlorid auf dem Wasserbade und setzen das entstandene Chlorid mit sd. Methylalkohol um. Dieses *Kampfersäure-α-methylester-β-chlorid* (II.) bildet eine farblose, bewegliche Fl., welche sich bei der Dest. in Kampfersäureanhydrid und Chlormethyl zers. Durch Umsetzung des Chlorids mit wss. NH₃, bezw. Phenylhydrazin entsteht das *α-Methyl-β-kampferamat*, CH₃COO·C₈H₁₄·CONH₂, weiße Kristalle aus verd. A., F. 139^o, [α]_D²⁷ in alkoh. Lsg. = +57^o15', bezw. das *α-Methyl-β-phenylhydrazinat*, CH₃COO·C₈H₁₄·CONHNHC₆H₅, Kristalle, F. 158^o, [α]_D²⁰ = +42^o8', wl. in A. Das Anilid und p-Tolidid kristallisierten nicht.

Das in analoger Weise gewonnene *β-Ester-α-chlorid*, welches ebenfalls nicht unzers. destilliert werden konnte, lieferte durch Umsetzung mit wss. NH₃ das *β-Methyl-α-kampferamat*, weiße Kristalle, F. 148^o, [α]_D²⁶ = +23^o20', l. in A., wl. in W. Das Phenylhydrazinat, Anilid und p-Tolidid kristallisierten nicht. — Das *β-Kampfolid* (III.) erhielten Vf., indem sie 50 g Na auf einmal in eine Lsg. von

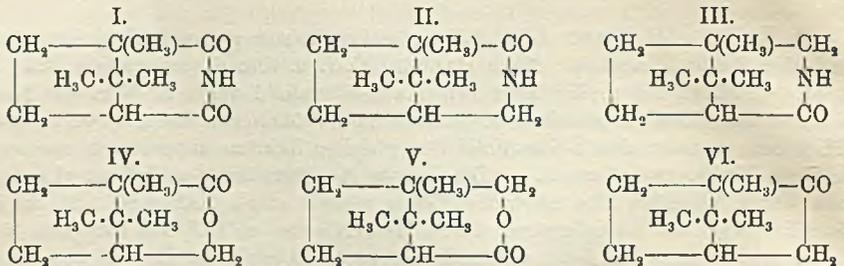


50 g sauren Kampfersäure-β-methylester in 350 g A. eintragen, den A. abdestillierten, den Rückstand in W. aufnehmen, die Lsg. ansäuerten, mit Ä. ausschüttelten und die äth. Lsg. durch Sodalsg. von unverändertem Ester u. gebildeter Kampfersäure befreien. Ausbeute sehr schlecht, 26 g aus 1 kg Ester. Weiße Kristalle aus Ä. + PAe., F. 218—220^o, [α]_D¹⁵ = +39^o20', ll. in A. u. Ä., wl. in Lg., l. in heißer Natronlauge. Reagiert mit HBr in essigsaurer Lsg. nicht, bildet bei der Einw. von PBr₃ und Eintragen des Reaktionsprod. in A. in geringer Ausbeute die *Verbindung* BrCH₂·C₈H₁₄·COOC₂H₅, ziemlich bewegliche Fl. von anhaftendem Geruch, die noch

unverändertes Kampfolid enthält. Die Überführung des β -Kampfolids in das Nitril gelang nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 697—701. [6/11.*] 1905.)

DÜSTERBEHN.

Julius Tafel und Heinrich Bublitz, *Zur Kenntnis der Kampfidone*. Bei der elektrolitischen Reduktion der *Kampfersäureimide* (I.) haben TAFEL und ECKSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3274; C. 1901. II. 1161) zwei isomere Verb. $C_{10}H_{17}ON$ erhalten, die sie als α - und β -Kampfidon unterschieden. Die Feststellung, welche der Formeln II. und III. jeden einzelnen der beiden Körper zu geben sei, mußte mit Hilfe der GRAEBESchen Rk. gelingen: Bei der Einw. von Alkali auf die Nitrosoderivate der Kampfidone waren zwei Oxyssäuren zu erwarten, deren zugehörige Laktone die Formeln IV. und V. besitzen mußten. — Eines dieser Laktone haben nun BAEYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3631; C. 1900. I. 295) bereits aus Kampfer (VI.) durch Oxydation mit Sulfomonopersäure erhalten; hieraus folgt, daß diesem „Kampfolid“ die Formel IV. zuzuweisen ist; da die gleiche Verb.



aus α -Kampfidon hervorgeht, so muß diesem Formel II., dem β -Kampfidon aber Formel III. zukommen. — Hiermit gewinnt die frühere Beobachtung an Interesse, daß nur β -Kampfidon ein Hydrat bildet und, wie jetzt ermittelt wurde, im Gegensatz zum α -Isomeren befähigt ist, durch Abspaltung von H_2O aus 2 Mol. ein Anhydrid zu liefern. — *N-Nitroso- α -kampfidon*, $C_{10}H_{15}O_2N_2$, erhält man in sehr guter Ausbeute durch Zufügen von Nitrit zu einer eisgekühlten Lsg. der Verb. II. in 30%ig. H_2SO_4 . Schwefelgelbe Nadeln aus 10—12 Tln. PAe.; F. 127°; unl. in W., sonst ll. — Diese zur Identifizierung des α -Kampfidons vorzüglich geeignete Substanz liefert bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit KOH unter starker Gasentw., neben regeneriertem Kampfidon und geringen Mengen eines unangenehm riechenden Öles, bei starkem Ansäuern ein halbfestes Prod., aus welchem mit Sodalsg. kleine Quantitäten einer kristallin., ll., bei 149—155° schm. S. $C_{10}H_{16}O_2$, wohl 1-Methylen-2,2,3-trimethylcyclopentan-3-carbonsäure (VII.), extrahiert werden können. — Das Hauptprod. der Rk. ist eine Verb. von der Zus. $C_{10}H_{16}O_2$ des α -Kampfolids (IV.) und folgenden Eigenschaften: Kristalle aus PAe.; F. 90°; Kp_{745} . 257—258°; $[\alpha]_D^{20.4} = -24,13^\circ$; ll.; schnell flüchtig mit Wasserdampf; reagiert auf Lakmus neutral; riecht terpenartig. Beim Umkristallisieren erhöht sich der F. von Mal zu Mal, so daß scheinbar ein Gemisch von Isomeren vorliegt; vermutlich handelt es sich jedoch hierbei lediglich um einen Polymerisationsvorgang, da auch das δ -Valerolaktone nach FICHTER und BEISSWENGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1200; C. 1903. I. 1175) spontan in ein festes Polymeres übergeht. Ein nach BAEYER und VILLIGER aus Kampfer dargestelltes Vergleichspräparat zeigte ganz dasselbe Verhalten. — Mit HBr-Eg. lieferten



beide Substanzproben allmählich Kristalle [von *Bromkampfolidsäure* (VIII.), vergl.

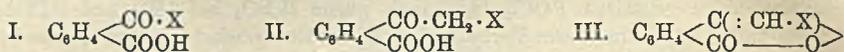
BAEYER u. VILLIGER]; bei Anwendung von konz. HJ entstand innerhalb 4 Tagen ebenfalls ein kristallin. Derivat, aus welchem Sodalsg. nunmehr reines α -Kampfolid (F. 210—211°; $[\alpha]_D^{10,5} = -21,8^\circ$) abschied.

N-Nitroso- β -kampfidon, $C_{10}H_{16}O_3N_2$. Gelbe Spiesse aus PAe.; F. 158°; unl. in W.; in organ. Solvenzien schwerer l. als das α -Derivat. — Liefert mit KOH das β -Kampfolid (V.), das in der Hauptmenge bei 266—268° überdestilliert, aber gleich der α -Verb. ein Gemisch von Isomeren, bezw. Polymeren zu sein scheint; mit HBr entstand nichts Kristallisiertes, und auch HJ gab selbst bei langer Einw. ein nur teilweise kristallin. Prod., aus welchem mittels Na_2CO_3 -Lsg. kein gut definiertes Derivat zu erhalten war. — Bei 8-stdg. Kochen von III. mit $POCl_3$ bildeten sich etwa 80% der Theorie an *Di- β -kampfidonanhydrid*, $C_{20}H_{32}ON_2$. Kristalle aus Bzl.; F. 144—145°; wl. in W.; ll. in organischen Solvenzien und Mineralsäuren; $[\alpha]_D^{20} = +207,4^\circ$; bei der Einw. von Brom auf die Eg.-Lsg. entsteht ein Halogenderivat (orangegelbe Blättchen aus Eg.; F. 196°), aus welchem Aceton das Anhydrid regeneriert; bei der elektrolytischen Reduktion nimmt letzteres 2 Atome H auf. — Da das α -Kampfidon gegen sd. $POCl_3$ (wie auch gegen H_2SO_4 bei 180° und HCl bei 210°) beständig ist, kann dieses Verhalten zu seiner Reingewinnung aus Gemischen mit der β -Verb. dienen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3806—12. 25/11. [13/11.] 1905. Würzburg. Chem. Inst. der Univ.)
STELZNER.

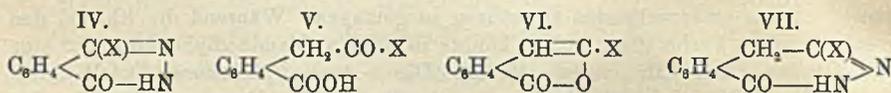
Julius Schmidt u. Richard Schall, *Über Oxydiphensäuren*. Durch Diazotierung und Verkochen der Diazolsg. haben die Vff. versucht, von den Aminodiphensäuren zu den entsprechenden Oxyssäuren zu gelangen. Während die Rk. bei den p-substituierten Verb. glatt verlief, konnte in der o,o'-Diaminodiphensäure nur eine NH_2 -Gruppe durch OH ersetzt werden. Die o-Aminodiphensäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot COOH$, liefs sich überhaupt nicht diazotieren. Das Ausbleiben der Rk. bei den o-Säuren, sowie die Unmöglichkeit, die hier untersuchten Amino- u. Oxydiphensäuren in Ester überzuführen, erklären die Vff. durch Annahme einer „sterischen Hinderung“. — Die aus 11,3 g p-Aminodiphensäurechlorhydrat (SCHMIDT u. AUSTIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3733; C. 1904. I. 35), 50 g rauchender HCl, 130 g W. und 30,3 ccm einer 10%ig. $NaNO_2$ -Lsg. erhaltene gelbe Diazolsg. gab beim Verkochen die p-Oxydiphensäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH$; gelbe, zu Büscheln vereinigte Prismen aus W., F. 245—246°, sl. in Ä. u. A., ll. in W., swl. in Bzl. — Die p,p'- u. o,o'-Diaminodiphensäure, $COOH \cdot (NH_2)C_6H_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot COOH$, wurden im wesentlichen nach den Angaben von SCHMIDT u. KÄMPF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3738. 3746; C. 1904. I. 36. 37) dargestellt. Das durch Kochen von 30 g Phenanthrenchinon und rauchender HNO_3 erhaltene Gemisch von 2,7- und 4,5-Dinitrophenanthrenchinon wurde mit 500 ccm W., 100 ccm konz. H_2SO_4 und einer Lsg. von 120 g $Na_2Cr_2O_7$ gekocht, das Gemisch der o,o'- und p,p'-Nitrodiphensäure in 300 ccm rauchender HCl suspendiert, mit 50—55 g Sn auf dem Wasserbade erwärmt und die ausgeschiedene Kristallmasse in h. W. gelöst. Aus der Lsg. schied sich die o,o'-Diaminodiphensäure infolge Dissociation seines HCl-Salzes vollständig ab. Aus dem Filtrate der o,o'-Säure wurde durch Zers. des Sn-Salzes mit H_2S u. Eindampfen des Filtrates das HCl-Salz der p,p'-Diaminodiphensäure kristallinisch erhalten. — Bei der Zers. der aus 10 g p,p'-Diaminodiphensäurechlorhydrat, 80 ccm W., 18 ccm konz. HCl und 20,1 ccm 20%ig. $NaNO_2$ -Lsg. erhaltenen Diazolsg. auf dem Wasserbade entstand die p,p'-Dioxydiphensäure, $COOH \cdot (OH)C_6H_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH + H_2O$. Hellgelbe Prismen aus W., F. 272—273° unter Zers. (kristallwasserhaltig), 278—280° unter Zers. (kristallwasserfrei); sl. in A., Methylalkohol, Ä. und h. W., weniger in Bzl., Chlf. und k. W., l. in Alkalihydroxyden u. NH_3 mit roter Farbe; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen braunrot. Es besitzt einen intensiv bitteren Geschmack. — $C_{14}H_8O_6Ba$. Kupferrote kristallinische

M. — $C_{14}H_8O_8Ag_2$. Fleischfarbener Nd., ll. in NH_3 und verd. HNO_3 . — Pt-Salz, in W. wl., in verd. HNO_3 ll. weiße Flocken. — *Diacetylverb.*, $C_{14}H_8O_4(O \cdot COCH_3)_2$. Sternförmig gruppierte Nadeln aus W., F. 222–223° unter Zers. — Aus 5 g o,o'-Diaminodiphensäure, 50 ccm 15%ig. HCl u. einer konz. wss. Lsg. von 2,6 g $NaNO_2$ wurde das Diazoniumchlorid als gelber Kristallbrei erhalten. Beim Verkothen seiner wss. Lsg. schied sich die *o-Amino-o'-oxydiphensäure*, $COOH \cdot (NH_2)C_6H_4 \cdot C_6H_3 \cdot (OH) \cdot COOH$, ab. Gelbliche, mkr. Nadeln aus NH_3 -Lsg. durch H_2SO_4 gefällt, F. 312–313° unter Gasentw.; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; die Lsg. in Alkalien ist intensiv rot gefärbt. — Ag-Salz. Fleischfarbige Flocken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3769–73. 25/11. [2/11.] 1905. Stuttgart. Techn. Hochsch.) SCHMIDT.

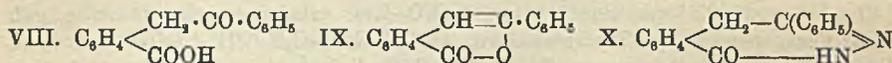
Hans Wölbling, *Einwirkung von Hydrazin auf β -Desoxybenzoin-o-carbonsäure, resp. deren Laktone (β -Phenylisocumarin)*. Bei der Rk. zwischen Aldehyd-, resp. Keton-o-carbonsäuren (I.) oder auch zwischen SS. vom Typus II., resp. deren Laktonen, den Phthaliden (III.), und Hydrazin entstehen nach GABRIEL Phthalazone (IV.).



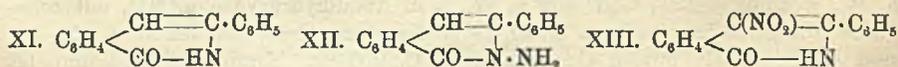
nutzt man dagegen an Stelle von II. und III. solche Keton-o-carbonsäuren (resp. Laktone) deren Carbonyl durch ein C-Atom vom Benzolring getrennt ist (V., resp. VI.), so waren bei analogem Rk.-Verlauf Verb. mit einem N-haltigen, sieben-gliedrigen Ring (VII.) zu erwarten. — Diese Voraussetzung hat sich bestätigt: Als



Vf. *β -Desoxybenzoin-o-carbonsäure* (VIII.), bezw. deren Laktone, das *3-Phenylisocumarin* oder *Isobenzalptalid* (IX.), mit Hydrazinhydrat + A. 2 Stdn. auf 100° erhitzte, erhielt er 80% der theoretischen Menge an *Anhydro- β -desoxybenzoin-o-carbonsäurehydrazon* (X.). Nadeln; F. 202°; unl. in KOH, NH_3 , verd. SS.; l. in



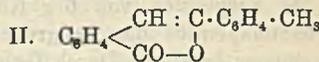
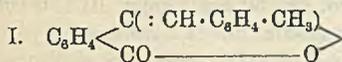
konz. SS., h. A., Eg., Bzl., Chlf., Essigester. — Bei der Einw. von $CH_3J + KOH$ in Holzgeist entstand das *N-Methylderivat*, $C_{16}H_{14}ON_2$; ll. Nadeln; F. 133°; unl. in NH_3 , verd. SS.; l. in konz. HCl; die Prüfung auf Methoxyl nach ZEISEL fiel negativ aus. — Das analoge *N-Äthylderivat*, $C_{17}H_{16}ON_2$, bildet bei 142° schm. Nadeln. — Bei der Einw. von N_2O_3 auf eine Aufschlammung des Hydrazonanhydrids (X.) in Eg. entstand das *N-Nitrosoderivat*, $C_{15}H_{11}O_3N_3$. Nadelchen aus lauwarmem A. + W., die sich am Licht grün färben und bei 80° verpuffen, oder wasserhelle, stark doppelbrechende Kristalle vom F. 110° unter Zers.; sl. in h. A. unter Zers.; unl. in verd. SS. und Alkalien. — Die Reduktion von X. mit Zink + HCl oder HJ (D. 1,96, bei 170°) führt zum *Isobenzalptalimidin* (XI.); Kristalle aus viel A.; F. 197°; l. in konz. HCl. — Beim $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von X. mit $POCl_3$ oder kurzem Erhitzen mit verd. Mineralsäuren trat Umlagerung in *2-Amino-3-phenylisocarbostyryl* (XII.) ein. Monokline Tafeln aus A.; F. 131°; schwach basisch. — Die Einw. von N_2O_3 auf die Eg.-Lsg. ergab gelbe Kristalle, die sich beim Umlösen aus A. in dicke Nadeln vom F. 240° verwandelten und als das in SS. unl., in konz. NaOH mit roter Farbe l. *Nitroisobenzalptalimidin* (XIII.) erkannt wurden. — Bei $\frac{1}{2}$ -stdg.



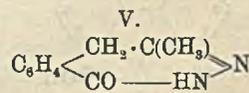
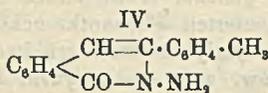
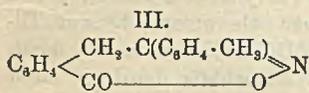
Erhitzen von XI. mit Benzaldehyd auf 150° entstand das *N-Benzalderivat*, $C_{22}H_{16}ON_2$; Kristalle aus 70%ig. A., die bei 116° zu einer hellgrünen Fl. schm.; sl. — Löst man das Hydrazinhydrat auf eine stark alkal. Lsg. der β -Desoxybenzoin-o-carbonsäure 24 Stdn. bei 100° einwirken und säuert dann vorsichtig an, so erhält man, neben unveränderter S., das β -Desoxybenzoin-o-carbonsäureazin, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : N \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Schwach doppelbrechende, citronengelbe, mkr. Nadelchen aus sehr viel A. (ca. 100 ccm auf 0,1 g); F. 226° unter Aufblähen; l. in Alkalien; unl. in Bzl., Lg., Aceton. — Ag-Salz, $C_{30}H_{22}O_4N_2Ag_3$. Lichtbeständige, weiße Flocken; schm. bei 109°, zers. sich bei 130°; in h. W. unter B. eines Ag-Spiegels l. — Bei 230–240° zerfällt die S. unter Entw. von Wasserdampf und B. von Isobenzalptalid und Anhydro- β -desoxybenzoin-o-carbonsäurehydrazon, bezw. 2-Amino-3-phenylisocarbostryl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3345–53. 25/11. [10/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Albert Lieck, *Einwirkung von Hydrazin auf m-Tolylisocumarin*. Das aus Phtalsäureanhydrid und m-Tolyllessigsäure erhaltliche *m-Xylalptalid* (I.; HEILMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 3169) hat Vf. in 33%ig. KOH gel., die entstehende gelbrote Lsg. von m-methyldeoxybenzoin-o-carbonsaurem Kalium, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOK$, mit Na-Amalgam auf $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot COOK$ reduziert und dieses Salz dann durch 1-stdg. Erhitzen auf 215° in das K-Salz der *m-Methylstilben-o-carbonsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, übergeführt. Diese S. kristallisiert aus A. in dünnen Blättchen; F. 158°; ll. in Eg., Chlf.; unl. in Lg. — Ag-Salz, $C_{16}H_{13}O_3Ag$. Weißer Nd. — Die Umlagerung in *3-m-Tolylisocumarin* (II.) nach dem Verf. von BETHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1106; C. 99. I.



1188) ergab 44–46% der theoretischen Menge. — Beim 2-stdg. Erhitzen mit Hydrazin + A. auf 100° verhielt sich diese Verb. analog wie das Phenylderivat (vgl. das voranstehende Ref.) u. lieferte das *Anhydro-m'-methyl- β -desoxybenzoin-o-carbonsäurehydrazon* (III.). Schräg abgeschnittene Platten aus A.; sintert bei 175°, schm. bei 190–191°; ll. in h. A., Bzl., k. Chlf., Eg.; wl. in Ä., Lg., PAe., W. — Durch kurzes Kochen mit 20%ig. HCl lagerte sich die Verb. in *3-m-Tolyl-2-aminoisocarbostryl* (IV.) um; Kristalle aus wenig A.; F. 98–99°. — Die Ausbeute war sehr gering, und mit $POCl_3$ versagte die Rk. ganz. — Die Fähigkeit zur Umlagerung hängt bei den Hydrazinanhydriden vom Typus III. ganz allgemein von der Art des im heterocyclischen Kern befindlichen Radikals ab; bei der *Methylverb.* V., die aus

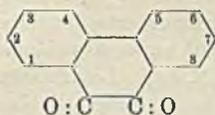


Methylbenzylketon-o-carbonsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ (GOTTLIEB, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 964; C. 99. I. 1030) dargestellt wurde, blieb sie völlig aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3853–56. 25/11. [10/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

Julius Schmidt und Fritz Leipprand, *Überführung von 4,5-Dinitro- in 4,5-Aminoxyphenanthrenchinon*. (Studien in der Phenanthrenreihe.) XVII. Mitteilung. Bis vor kurzem wurde das Morphin von dem 3,4- oder meso-Morpholin des Phenanthrenchinons (KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3079; C. 1903. II. 953; vgl. dazu KNORR u. PSCHORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3176; C. 1905. II. 1443) ab-

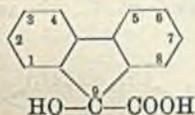
geleitet. Von dem 4,5-Aminoxyphenanthrenchinon ausgehend, glaubten die Vff., durch Angliederung stickstoffhaltiger Ringe zu morphinähnlichen Verbb. gelangen zu können. — Fügt man zu einer 30° warmen Lsg. von 10 g 4,5-Dinitrophenanthrenchinon (SCHMIDT u. KÄMPF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3739, 3745; C. 1904.



I. 36. 37) in 500 ccm Eg. eine gleichwarme Lsg. von 42 g 68%ig. SnCl_2 in 200 ccm rauchender HCl , so scheidet sich nach kurzer Zeit das Chlorhydrat des 4,5-Nitroaminohydrophenanthrenchinons, $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{OH})_2(\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, in gelbroten, in W. ll. Kristallen aus, die in trockenem Zustande heftig zum Niesen reizen. — Beim Verreiben des Chlorhydrats

mit einer konz. Na_2CO_3 -Lsg. u. längeren Durchleiten von Luft durch die erhaltene Paste entsteht das 4,5-Nitroaminophenanthrenchinon, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 \cdot (\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2$. Dunkelbraunes Pulver, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm., swl. in W. und organischen Lösungsmitteln; l. in konz. H_2SO_4 mit schwarzbrauner, in NaOH mit grüngelber Farbe. — Diacetylverb., $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{N}(\text{COCH}_3)_2$. Dunkelbraune Nadeln; F. 280° nach vorübergehendem Sintern. — Die aus 6 g Nitroaminoverb., 100 ccm 10%ig. HCl und einer konz. wss. Lsg. von 1,4 g NaNO_2 erhaltene rotgelbe Diazoniumsalzsg. gibt nach dem Abfiltrieren der unl. Nebenprodd. beim Erwärmen auf dem Wasserbade das 4,5-Nitrooxyphenanthrenchinon, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{OH}$; rotbraune Nadelchen aus h. verd. A., F. ca. 240° unter Gasentw. nach vorherigem Sintern, ll. in A., Ä., Essigester mit intensiv roter Farbe; wl. in Eg. und Bzl.; die Lsgg. in konz. H_2SO_4 und in Alkalien sind rotbraun gefärbt; wird der äth. Lsg. durch Na_2CO_3 -Lsg. entzogen. — Acetylverb., $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$. Gelbgrüne Nadelbüschel, sintert von ca. 200° ab, schm. bei ca. 220° unter Gasentw. — Durch Eintragen von 30 g Sn in die Suspension von 6 g Nitrooxyverb. in 50 ccm konz. HCl wurde bei Wasserbadtemperatur das hellgraue Sn -Doppelsalz des 4,5-Aminoxyhydrophenanthrenchinons erhalten. Durch Zerlegung seiner wss. Lsg. mit H_2S u. Eindampfen des SnS -Filtrates schied sich das 4,5-Aminoxyphenanthrenchinon, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{OH}$, als HCl -Salz aus. Schwarzes Pulver, wl. in den üblichen Lösungsmitteln; l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv blaugrüner Farbe. — HCl -Salz. Dunkelbraune, glänzende Schuppen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3733—37. 11/11. [2/11.] 1905. Stuttgart. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Julius Schmidt und Karl Bauer, *Übergänge von der Phenanthren- in die Fluorenreihe (Studien in der Phenanthrenreihe. XVIII. Mitteilung)*. Beim Kochen von Phenanthrenchinon mit wss. KOH oder NaOH entsteht Diphenylenglykolsäure (9-Oxyfluoren-9-carbonsäure, siehe nebenstehende Formel).



In gleicher Weise haben die Vff. jetzt aus nitrierten und bromierten Phenanthrenchinonen die entsprechenden Diphenylglykolsäuren erhalten. Diese liefern meist durch Einw. von Acetanhydrid bei Ausschluss der Luft unter CO_2 -Abspaltung die Acetylverb. des entsprechenden Fluorenalkohols, beim Kochen mit Acetanhydrid, W. oder Alkalien in Ggw. von Luft unter CO_2 -Abspaltung und gleichzeitiger Oxydation das entsprechende Fluorenketon (Fluorenon). Außer der Darst. unbekannter Fluorenverbb. ermöglichten die Methoden die endgültige Konstitutionsbest. einiger bereits früher beschriebener Derivate. Die Ggw. der Nitrogruppen und wahrscheinlich auch des Br , in den Phenanthrenchinonen erleichtert die B. von Fluorenderivaten. Bei den Diphenylenglykolsäuren nimmt die Beständigkeit mit dem Vorhandensein von NO_2 -Gruppen ab.

Experimentelles. Bei 20-minutenlangem Erwärmen von 4 g 2-Nitrophenanthrenchinon (SCHMIDT und AUSTIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3731; C. 1904. I. 35) mit 400 ccm 10% KOH auf 60° und Fällung der so erhaltenen Lsg. mit verd.

H_2SO_4 wurde die *2-Nitrodiphenylenglykolsäure* (*2-Nitro-9-oxyfluoren-9-carbonsäure*), $C_{13}H_7(NO_2)(OH) \cdot COOH$, erhalten. Kleine zugespitzte, gelbbraune Prismen, F. 160 bis 161° unter Zers., wl. in W., reichlicher beim Erwärmen, zl. in Ä., Chlf., Bzl., ll. in A., Methylalkohol u. Aceton; alle Lsgg. sind braun gefärbt; die Lsgg. in k. Alkalien u. Alkalicarbonaten sind tief braunrot; die braunrote Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen zunächst smaragdgrün u. dann tief blauviolett. — Durch 20-minutenlanges Erhitzen der S. mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade unter Einleiten von H entstand die *Acetylverb. des 2-Nitrofluorenalkohols*, $C_{13}H_8(NO_2) \cdot O \cdot COCH_3$; hellgelbe Nadeln aus Eg; F. 155—156°. Beim Erhitzen der Acetylverb. mit konz. HCl wurden braungelbe, bei 129—130° schm. Nadeln erhalten, welche sich von dem Nitrofluorenalkohol durch den Mehrgehalt von 2 O-Atomen unterscheiden.

Aus 4-Nitrophenanthrenchinon (SCHMIDT, AUSTIN, l. c.) wurde die *4-Nitrodiphenylenglykolsäure*, $C_{14}H_9O_3N$, dargestellt; Nadeln aus h. W. oder Bzl., F. 156 bis 158°; wl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen, ll. in Ä., A. Aceton u. Eg., wl. in Bzl. u. Chlf.; in Alkalien und Alkalicarbonaten löste sie sich mit schwach gelber Farbe; die braungelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 färbte sich beim Erwärmen zunächst intensiv grün, dann kornblumenblau. — Ag-Salz. Gelblichrote Kristalle; zers. sich beim Erwärmen mit der Mutterlauge. — Pb-Salz. Hellgelbe Kristalle. — Cu-Salz. Hellgrüne Kristalle. — *Acetylverb. des 4-Nitrofluorenalkohols*, $C_{15}H_{11}O_4N$, durch Kochen der S. mit Acetanhydrid im H-Strome gewonnen; Blättchen aus wenig A., F. 112—113°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen mit rauch. HCl gab die Acetylverb. eine *Verb.* $C_{13}H_9O_4N$, die aus A. in gelblichen Nadeln vom F. 105—107° kristallisierte. — Beim Kochen der wss. Lsg. der Glykolsäure schieden sich gelbe Flocken ab. Durch ihre fraktionierte Kristallisation aus sd. Eg. wurde zunächst in geringer Menge die *Verb.* $C_{22}H_{14}O_3N_2$ in goldgelben, swl. Nadeln vom F. 300° isoliert. Beim Einengen ihrer Mutterlaugen wurde dann das bei 173 bis 174° schm. *Nitrofluorenon*, $C_{13}H_7O \cdot NO_2$, erhalten; seine schmutziggrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen schmutzigbraun. — *Oxim*, $C_{13}H_8O_3N_2$. Dunkelgrüne Nadelchen, F. 255—256° unter Zers. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_{10}O_3N_4$. Braunes Pulver, schm. nicht bis 350°.

Das 2,7-Dinitrophenanthrenchinon (SCHMIDT u. KÄMPF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3738; C. 1904. I. 36) ging beim Schütteln mit KOH in eine grüne M. über; beim Füllen der Lsg., in der diese suspendiert war, mit verd. H_2SO_4 u. Digerieren des ausgeschiedenen braunen Nd. mit 20%ig. Na_2CO_3 -Lsg. blieb ein gelbgrünes Prod., wahrscheinlich *2,7-Dinitrophenanthrenchinhydrion*, ungelöst, das an der Luft leicht in *2,7-Dinitrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_9O_6N_2$, überging. Aus dem alkal. Filtrate wurde durch verd. H_2SO_4 die *2,7-Dinitrodiphenylenglykolsäure*, $C_{13}H_6(NO_2)_2(OH) \cdot COOH$, in Nadelchen erhalten, die sich bei ca. 130° rotbraun, bei weiterem Erhitzen dunkler färbten und bei ca. 280° unter Gasentw. schm. In k. W. wl.; in Ä., Eg., Bzl., Chlf. zwl.; in A. u. Aceton ll.; die schwach gelben Lsgg. färben sich an der Luft intensiv rotgelb. Die braungelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen tief braun; die Lsg. in verd. NaOH färbt sich an der Luft gelb unter Abscheidung gelber Flocken. — Ag-Salz, hellgelb; wird rasch mifsfarbig u. zers. sich. — *Acetylverb. des 2,7-Dinitrofluorenalkohols*, $C_{13}H_7(NO_2)_2 \cdot O \cdot COCH_3$. Glänzende, gelbliche Nadeln aus Eg., F. 244°; zers. sich bei 247° unter Gasentw.; zwl. in Ä., A., Eg., leichter in Aceton, Bzl. u. Chlf. — Der *2,7-Dinitrofluorenalkohol*, $C_{13}H_7(NO_2)_2 \cdot OH$, durch Erhitzen des Acetylderivats mit rauch. HCl gewonnen, kristallisierte aus A. in Nadeln vom F. 212° u. ging beim Liegen an der Luft in feuchtem Zustande in das *2,7-Dinitrofluorenon*, $C_{13}H_6O(NO_2)_2$ (G. SCHULTZ, LIEBIGS Ann. 203. 103, KERP, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 232; C. 96. I. 598; vgl. auch nachfolg. Ref.) über. — Letztere Verb. entstand beim Kochen der 2,7-Dinitrodiphenylenglykolsäure mit W. oder beim Erwärmen derselben mit Acetanhydrid unter Einleiten von Luft oder O;

gelbe, bei 290° schm. Nadeln aus Eg. — *Oxim*, $C_{13}H_7O_5N_3$. Hellgelbe Nadeln aus A., F. ca. 285—286° unter Zers. — *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_{11}O_4N_4$. Dunkelrote, glänzende Prismen, F. 263—264° unter Zers. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_9O_6N_6$. Hellgelbe Nadeln aus A., schm. nicht bis 350°.

Die 4,5-Dinitrodiphenylenglykolsäure, $C_{14}H_8O_7N_2$, aus dem 4,5-Dinitrophenanthrenchinon (SCHMIDT u. KÄMPF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3739; C. 1904. I. 37) erhalten, bildete bräunlichgelbe Nadeln u. schm. bei ca. 140° unter Zers., wl. in W. u. Bzl.; zl. in Ä., A., Methylalkohol, Chlf., sl. in Aceton; die hellgelben Lsgg. färben sich an der Luft rotgelb, l. in Alkalien und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe. Beim Erhitzen der wss. Lsg. zers. sich die S. unter Abscheidung gelber Flocken. Die rotgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen tief purpurrot. — *Acetylverb. des 4,5-Dinitrofluorenalkohols*, $C_{15}H_{10}O_8N_2$. Nadeln aus Eg., F. 220—221°. — *4,5-Dinitrofluorenalkohol*, $C_{15}H_8O_6N_2$. Nadeln aus A., F. 201—202°; zwl. in organischen Lösungsmitteln; die blutrote Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen kirschrot. — Das 4,5-Dinitrofluorenon, $C_{13}H_6O_6N_2$, schied sich bei 1/2-stdg. Kochen der Glykolsäure mit Acetanhydrid in gelben, wl. Nadeln aus; färbte sich von 330° ab dunkel und schm. nicht bis 350°; die rotgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen tief purpurrot. — *Oxim*, $C_{13}H_7O_5N_3$. Braungelbe Nadeln aus A., F. 267 bis 268°. — *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_{11}O_4N_4$. Ziegelrote Nadelchen, F. 241° unter Zers. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_9O_6N_6$. Hellgelbe Nadeln, F. 288° unter Zers.

Beim Erwärmen von 2-Bromphenanthrenchinon (J. SCHMIDT und JUNGHANS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3558; C. 1904. II. 1400) mit 10% ig. KOH auf 80—90° wurde die 2-Bromdiphenylenglykolsäure, $C_{13}H_7Br(OH) \cdot COOH$, erhalten. Nadeln, F. 213° unter Zers.; sl. in Ä., A., Methylalkohol, Eg. u. Chlf., wl. in Bzl., swl. in k. W.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen intensiv blaugrün. — *Acetylverb. des 2-Bromfluorenalkohols*, $C_{13}H_8Br \cdot O \cdot COCH_3$. Farnkrautähnliche Gebilde aus A., F. 70—72° nach vorherigem Erweichen, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — 2-Bromfluorenalkohol, $C_{13}H_8Br \cdot OH$. Nadeln aus verd. A., F. 100 bis 102°. — Bei 1/2-stg. Kochen des 2-Bromphenanthrenchinons mit 10% ig. KOH entstand das 2-Bromfluorenon, $C_{13}H_7OBr$ (s. übernächstes Ref.). Gelbe Nadeln aus Eg., F. 134°; zl. in Ä., A., Methylalkohol, Eg., sl. in Chlf. und Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit schmutzigbrauner Farbe. — *Oxim*, $C_{13}H_8ONBr$. Gelbe Nadelchen aus A.; F. 194—195°. — *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_{11}N_2Br$. Ziegelrote Nadelchen, F. 148°. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_{10}ON_3Br$. Gelbe Flocken aus h. A., F. ca. 235°.

Beim Digerieren von 2,7-Dibromphenanthrenchinon (SCHMIDT, JUNGHANS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3567; C. 1904. II. 1402) mit 20% ig. KOH auf dem Wasserbade wurde die 2,7-Dibromdiphenylenglykolsäure, $C_{14}H_8O_8Br_2$, erhalten; Nadelchen, F. ca. 280° unter Gasentw. — Beim 1/2-stdg. Kochen des 2,7-Dibromphenanthrenchinons mit 10% KOH, Waschen des unl. Rückstandes mit W., Auskochen desselben mit Eg. u. Einengen der filtrierten Lsg. schied sich das 2,7-Dibromfluorenon (β -Dibromfluorenon), $C_{13}H_6OBr_2$ (HOLM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 1081; WERNER u. EGGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3029; C. 1904. II. 1225; vgl. auch das übernächste Ref.) in gelben, bei 202° schm. Nadeln ab. — *Oxim*, $C_{13}H_7ONBr_2$. Hellgelbe Nadelchen aus Alkohol, F. 235° unter Zers. — *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_{11}N_2Br_2$. Orangerote, glänzende Nadeln, F. 192—193°. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_9ON_3Br_2$. Hellgelbe Nadelchen, zers. sich vom F. 240° ab, ohne bis 350° zu schm.

Über das für die folgenden Versuche verwendete 2-Brom-7-nitrophenanthrenchinon soll in nächster Zeit ausführlich berichtet werden. Es gab beim Erhitzen mit KOH auf dem Wasserbade die 2-Brom-7-nitrodiphenylenglykolsäure, $C_{14}H_8O_8NBr$. Rotbraunes Pulver; zers. sich von ca. 160° an, schm. bei 230° unter Gasentw.; wl. in Methylalkohol, A., Ä., Chlf., swl. in Bzl.; die rotbraune Lösung in konz. H_2SO_4 wurde beim Erwärmen violett. — Bei 1/2-stdg. Kochen des Bromnitrophenanthren-

chinons mit 10% ig. KOH u. Ausziehen des gebildeten braunen Prod. mit Eg. wurde das *2-Brom-7-nitrofluorenon*, $C_{13}H_6OBr \cdot (NO_2)$, dargestellt. Dieselbe Verbindung entstand bei 3-stg. Erwärmen des Chinons mit konz. HNO_3 (D. 1,45) auf dem Wasserbade. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 230° nach vorherigem Erweichen, zwl. in Ä., A., Methylalkohol, Eg., Bzl., leichter in Chlf.; beim Erwärmen der schwach rotgelben Lsg. in konz. H_2SO_4 vertieft sich die Färbung. — *Oxim*, $C_{13}H_7O_3N_2Br$. Gelbe Warzen aus A., F. 249° unter Zers. — *Phenylhydrazon*, $C_{18}H_{12}O_2N_3Br$. Rote Nadeln, F. 245° unter Zers. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_{10}O_3N_4Br$. Hellgelbe Nadelchen, schm. nicht bis 350°.

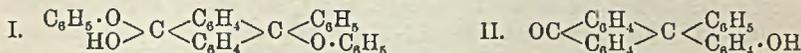
Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von 10 g Phenanthrenchinon mit 1000 ccm 10% ig. KOH auf 80° wurde die *Diphenylenglykolsäure* (Formel s. Einleitung) in gelben, bei 162° schm. Blättern erhalten, welche beim Kochen mit W. nicht verändert wurden. Beim Kochen mit Acetanhydrid ging die S. in eine wahrscheinlich stereoisomere Verb. $C_{14}H_{10}O_3$ über, die in Nadeln vom F. 212° kristallisierte u. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln weniger l. als die S. vom F. 162° war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3737—57. 25/11. [2/11.] 1905. Stuttgart. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Julius Schmidt u. Karl Bauer, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Fluoren und die Abkömmlinge der entstehenden Nitroderivate*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Da die Darst. der Nitrofluorene aus den entsprechenden Phenanthrenchinonverb. wenig befriedigende Resultate lieferte, haben die Vff. die direkte Nitrierung des Fluorens durch HNO_3 untersucht. — Beim Stehen des Fluorens (GRAEBE, LIEBIGS Ann. 279. 257; C. 1904. II. 475) mit konz. HNO_3 (D. 1,45) bei 0° wurde das *Fluorennonnitrat*, $C_{13}H_6O \cdot HNO_3$ (vgl. dazu KEHRMANN u. MATTISON, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 343; C. 1902. I. 590) als rotgelbe M. erhalten, die sich beim Liegen an Luft oder durch Einw. von W. in Fluoren und HNO_3 spaltete. — Beim 3-stdg. Kochen des Fluorens mit roter rauchender HNO_3 (D. 1,52) entstand das *2,7-Dinitrofluoren* (G. SCHULTZ, LIEBIGS Ann. 203. 104), $C_{13}H_6O(NO_2)_2$; gelbe Nadeln aus Eg., F. 290°. — 2-stdg. Kochen des Fluorens mit einem Gemisch von roter rauchender HNO_3 und konz. H_2SO_4 führte zum *2,6,7-Trinitrofluoren*, $C_{13}H_6O(NO_2)_3$. Hellgelbe, glänzende Nadeln aus Eg., F. 180—181°; zl. in Ä., A., Eg.; sll. in Bzl., Chlf., Aceton, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — Dieselbe Verb. entstand bei der Nitrierung des 2,7-Dinitrofluorens. — Durch Kochen mit einer 1% ig. wss. $KMnO_4$ -Lsg. wurde das mit konz. H_2SO_4 und W. zu einer Paste angeriebene Trinitroderivat zu *3,4-Dinitrobenzoesäure*, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot COOH$, F. 165°, oxydiert. — Aus diesen beiden Rkk. ergibt sich seine Konstitution. — *Oxim*, $C_{13}H_6O_7N_4$. Fast farblose Nadelchen; F. 260° unter Zers. — *Phenylhydrazon*, $C_{18}H_{11}O_6N_5$. Glänzende, violette Blättchen, F. 276° unter Zers. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_8O_7N_6$. Hellgelbe M., F. 299° unter Zers. — Durch Eintragen von 12 g Sn in die auf dem Wasserbade erwärmte Suspension von 5 g Trinitrofluoren in 75 ccm rauchender HCl, Zerlegung des Sn-Salzes mit H_2S u. Eindampfen des SnS -Filtrates wurde das *Chlorhydrat des 2,6,7-Triaminofluorenalkohols*, $C_{13}H_6(NH_2)_3 \cdot OH \cdot 3HCl$, als schwach rötliche, blättrige M. erhalten, die bis 360° nicht schm. u. in W. ll., in A. unl. war. — *Pikrat*, $C_{13}H_{13}ON_3 \cdot 3C_6H_5O_7N_3$. Gelber Nd., zers. sich von 175° an allmählich. — Versetzt man die konz. wss. Lsg. des Chlorhydrats mit einer wss. Lsg. von $NaHCO_3$, so fällt eine schwach rosa gefärbte Verb., die beim Filtrieren u. Auswaschen in eine grünbraune M., das *2,6,7-Triaminofluoren*, $C_{13}H_6O(NH_2)_3$, übergeht; F. 198° unter Zers.; zers. sich beim Trocknen unter NH_3 -Entw. — *Chlorhydrat*. Schwarze Blättchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3758—63. 25/11. [2/11.] 1905. Stuttgart. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

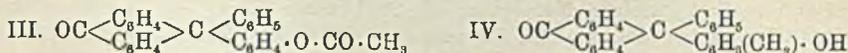
Julius Schmidt u. Karl Bauer, *Über die Einwirkung von Brom auf Fluoren*

und Fluorenon. (Vgl. dazu zweitvorstehendes Ref.) Durch Bromierung des Fluorens in sd. Chlf.-Lsg. wurde bei Ausschluß des direkten Sonnenlichtes das 2,7-Dibromfluoren (β -Dibromfluoren, FITTIG u. SCHMITZ, LIEBIGS Ann. **193**. 137), $C_{13}H_8Br_2$, in Tafeln vom F. 164° erhalten. — Mit CrO_3 lieferte das Dibromid in Eg.-Lsg. das 2,7-Dibromfluorenon. — Beim Kochen einer Chlf.-Lsg. von 10 g Fluoren mit einer Lsg. von 39 g Br in dem gleichen Lösungsmittel entstand bei Einw. des direkten Sonnenlichtes das 2,6(?),7-Tribromfluoren, $C_{13}H_7Br_3$. Nadeln aus A., F. 200°. — Bei der Oxydation der Eg.-Lsg. des Tribromids mit einer konz. wss. CrO_3 -Lsg. bildete sich das 2,6(?),7-Tribromfluorenon (s. u.). — Bei der Einw. von Br auf eisgekühltes Fluorenon wurde Fluorenondibromid, $C_{13}H_8O \cdot Br_2$ (vgl. dazu SCHMIDT u. JUNGHANS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3556; C. **1904**. II. 1400) gebildet, liefs sich jedoch nicht in reinem Zustande isolieren, da neben dem Additionsprod. gleichzeitig Br-Substitutionsprodd. entstanden. — Das 2-Bromfluorenon, $C_{13}H_7BrO$ (Nadeln, F. 134°), wurde durch 12-stdg. Erhitzen von 5 g Fluorenon, 50 ccm W. und 6,7 g Br im Rohr auf 100°, das 2,7-Dibromfluorenon, $C_{13}H_8Br_2O$, aus 3 g Fluorenon, 50 ccm W. und 6,7 g Br durch 10-stdg. Erhitzen auf 150—160° erhalten. — Durch 3-stdg. Erhitzen von 2,7-Dibromfluorenon mit 50 ccm W u. 9 g Br auf 160—170° wurde das 2,6(?),7-Tribromfluorenon, $C_{13}H_7Br_3O$, (s. o.) dargestellt. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 180—181°, ll. in Bzl. und Chlf.; weniger l. in Eg., Ä., A. und Methylalkohol; beim Erwärmen in konz. H_2SO_4 mit schmutziggelber Farbe l. — Oxim, $C_{13}H_8ONBr_3$. Hellgelbe Nadelchen, F. 243° unter Zers. — Phenylhydrazon, $C_{19}H_{11}N_2Br_3$. Orangefarbene Nadelchen, F. 227° unter Zers. — Semicarbazon, $C_{14}H_8ON_2Br_3$. Hellgelbe Nadelchen, die bei 350° noch nicht schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3764—68. 25/11. [2/11.] 1905. Stuttgart. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

C. Liebermann und S. Lindenbaum, *Berichtigung zu unserer Abhandlung: „Über einige mesophenylierte Derivate des Anthracens.“* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1799; C. **1905**. I. 1648.) Die von den Vff. aus Phenylanthronchlorid oder Phenylloxanthranol und Phenol dargestellte und als 9,10-Diphenoxy-9-phenylanthranolhydrür-(10) (Formel I.) aufgefaßte Verb. ist als 9-Oxyphenyl-9-phenylanthron-(10) (Formel II.) erkannt worden. Das zugehörige Acetylderivat ist demgemäß Acetoxy-



phenylphenylanthron (Formel III.). Analog ist das früher e9,10-Di-o-kresoxy-9-phenylanthranolhydrür-(10) nunmehr als 9-o-Oxytolyl-9-phenylanthron-(10) (Formel IV.) zu



formulieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3802—4. 25/11. [13/11.] 1905.) PRAGER.

A. Guyot u. Ch. Staehling, *Beitrag zur Kenntnis der γ -substituierten Anthracenderivate.* (Vgl. HALLER u. GUYOT, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 795. 979; **33**. 375; C. **1904**. II. 529. 1137; C. **1905**. I. 1325). Vff. haben den Einfluss studiert, welchen der Eintritt von CH_3 -, OH - u. $N(CH_3)_2$ -Gruppen in das Mol. des s. γ -Dihydroxy- γ -diphenyldihydroanthracens $(OH)(C_6H_5)C < (C_6H_4) > C(OH)(C_6H_5)$, oder die Substitution einer oder beider Phenylgruppen durch andere aliphatische oder aromatische Radikale auf die Gesamteigenschaften dieses Diols ausübt. Es ergab sich, daß die Eigenschaften des erwähnten Diols erhalten bleiben, bzw. noch verstärkt werden in den Methylhomologen des Diols und in denjenigen Derivaten, welche durch Substitution einer oder beider Phenylgruppen durch Naphtylreste entstehen. Werden dagegen eine oder beide Phenylgruppen durch Alkylradikale ersetzt, so ent-

stehen Verbindungen von ganz anderen Eigenschaften. Die Einführung auxochromer Amino- oder Hydroxylgruppen endlich bringt die charakteristischen Eigenschaften des Diols völlig zum Verschwinden und führt zur B. von Farbstoffen, welche den Triphenylmethanfarbstoffen ähnlicher sind, als den Anthracenfarbstoffen.

I. Homologe des γ -Dihydroxy- γ -diphenyldihydroanthracens und Derivv. *Methyl-2-diphenyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen*, $C_{27}H_{22}O_2 = C_6H_4 \langle [C(OH)(C_6H_5)]_2 \rangle C_6H_3 \cdot CH_3$, durch mehrstündige Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid auf β -Methylanthrachinon in sd. benzoläth. Lsg., farblose, durchscheinende, anscheinend kubische Kristalle, F. 240°, zwl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv indigoblauer Farbe. Besitzt in saurer Lsg. die Eigenschaft, unter Übergang in den korrespondierenden Anthracen-KW-stoff als Oxydationsmittel zu wirken und die Fähigkeit, Kondensationsprodd. und Äther zu bilden. In der Mutterlauge dieses Diols findet sich eine geringe Menge des *Methyl-2-phenyl-9-oxanthranols*, $C_{21}H_{16}O_2 = CO \langle \overset{C_6H_4}{\underset{C_6H_5 \cdot CH_3}{\curvearrowright}} \rangle C(OH)(C_6H_5)$, von HEMILIAM, F. 198°, l. in konz. H_2SO_4 mit fuchsinroter Farbe, welches in guter Ausbeute durch Eintropfenlassen einer stark verd. äth. Phenylmagnesiumbromidlösung in eine sd. benzoläth. Suspension von überschüssigem Methylanthrachinon erhalten werden kann. Das isomere Methyl-3-phenyl-9-oxanthranol bildet sich hierbei nicht. Das Methyl-2- u. das Methyl-3-phenyl-9-oxanthranol gehen bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in das Methyl-2-diphenyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen über. — *Methyl-2-diphenyl-9,10-dichlor-9,10-dihydroanthracen*, $C_{27}H_{20}Cl_2 = C_6H_4 \langle [C(Cl)(C_6H_5)]_2 \rangle C_6H_3 \cdot CH_3$, durch Sättigen einer sd. Benzollsg. des Diols mit HCl-Gas, farblose, durchscheinende Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 148° unter HCl-Entw., sl. in Bzl., swl. in PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit indigoblauer Farbe, gleicht in Bezug auf Oxydationswrk. und Kondensationsfähigkeit dem Diol. — *Methyl-2-diphenyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydroanthracen*, $C_{29}H_{26}O_2 = C_6H_4 \langle [C(OCH_3)(C_6H_5)]_2 \rangle C_6H_3 \cdot CH_3$, auf Zusatz einiger Tropfen Mineralsäure zu einer sd. Lsg. des Diols in Methylalkohol, weißes Kristallpulver aus Bzl. + Methylalkohol, F. 169°, in KW-stoffen weit leichter, in Alkoholen schwerer l., als das Diol selbst, l. in konz. H_2SO_4 mit indigoblauer Farbe, liefert die gleichen Oxydations- u. Kondensationsprodd. wie das Diol. — *Methyl-2-diphenyl-9,10-diäthoxy-9,10-dihydroanthracen*, $C_{31}H_{30}O_2$, kleine weiße Kristalle, F. 183,5°.

Methyl-2-diphenyl-9,10-anthracen, $C_{27}H_{20} = C_6H_4 \langle \overset{C_6H_5}{\underset{C_6H_5}{\curvearrowright}} \rangle C_6H_3 \cdot CH_3$, bildet

sich in allen Fällen, wo das Diol als Oxydationsmittel auftritt oder in saurer Lsg. mit Reduktionsmitteln in Berührung kommt, z. B. durch Einw. von Zinkstaub auf eine sd. essigsäure Diollsg., gelbgrüne, stark dichroitische Kristalle aus Bzl. + A., F. 213°, swl. in A., Ä. u. Eg., ll. in Bzl. und CS_2 ; die meisten Lsgg. fluoreszieren prächtig violettblau. Regeneriert bei der Oxydation mittels $K_2Cr_2O_7$ das Diol und geht bei der Reduktion mittels Na-Amalgam in alkoh. Lsg. in das *Methyl-2-diphenyl-9,10-dihydro-9,10-anthracen*, $C_{27}H_{22} = C_6H_4 \langle (CH \cdot C_6H_5)_2 \rangle C_6H_3 \cdot CH_3$, farblose, an der Luft rasch grün dichroitisch werdende Nadeln aus Eg., F. 179°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, über. Letztere Verb. regeneriert bei der Oxydation mittels $K_2Cr_2O_7$ in Eg.-Lsg. gleichfalls das Diol. — Durch Kondensation des Diols mit 2 Mol. Dimethylanilin in sd. Eg.-Lsg. entsteht ein Gemisch aus gleichen Teilen *cis*- u. *trans*-*Methyl-2-tetramethyldiaminodiphenyl-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracen*, $C_{43}H_{40}N_2 = C_6H_4 \langle \{C(C_6H_5)(C_6H_4N(CH_3)_2)\}_2 \rangle C_6H_3 \cdot CH_3$, welches durch fraktionierte Kristallisation leicht getrennt werden kann. Die *cis*-Verb., F. 312°, ist in den Lösungsmitteln, vor allem in Ä. swl., die *trans*-Verb., F. 147°, ll. Beide Verb., weiße Kristallpulver, bilden mit Mineralsäuren in wss. Lsg. unbeständige Salze, kristallinische Chlorplatinate (die *cis*-Verb. auch ein kristallinisches Pikrat) und sind in

konz. H_2SO_4 farblos l. In der Mutterlauge findet sich in sehr geringer Menge ein Zwischenglied dieser Kondensation von der Zus. $C_{35}H_{31}ON$, welches als Hauptprod. der Rk. erhalten werden kann, wenn man die Kondensation unterhalb 100° in Ggw. eines Diolüberschusses ausführt und nur so lange Dimethylanilin tropfenweise zusetzt, bis eine Probe sich mit konz. H_2SO_4 nicht mehr blau, sondern lebhaft orange färbt. Durch Kristallisieren aus salzsäurehaltigem A. wurden zwei verschiedene l., kristallinische Verb. vom F. 155° , bezw. 125° erhalten, die ebensowohl 2 Isomere, $(C_6H_5)[C_6H_4N(CH_3)_2]C \left\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_5 \cdot CH_3 \end{matrix} \right\rangle C(OH)(C_6H_5)$, als auch ein Isomeres und dessen Äthyläther vorstellen können.

α -Dinaphtyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen, aus α -Naphtylmagnesiumbromid u. Anthrachinon, $C_{34}H_{24}O_2 = (OH)(C_{10}H_7)C \left\langle (C_6H_4)_2 \right\rangle C(OH)(C_{10}H_7)$, farblose, durchscheinende Kristalle aus sd. Toluol, die 1 Mol. Kristalltoluol enthalten, zwl. in den organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Eg., Essigester und Toluol, l. in konz. H_2SO_4 mit malachitgrüner, in der Hitze in Braun u. Schmutzviolett übergehender und dann verschwindender Farbe, besitzt dem vorhergehenden Diol analoge oxydierende Eigenschaften. In der Mutterlauge findet sich in geringer Menge das α -Naphtyloxanthranol, $C_{24}H_{16}O_2 = CO \left\langle (C_6H_4)_2 \right\rangle C(OH)(C_{10}H_7)$, gelbliche Kristalle, F. 237° , kristallisiert aus Bz. mit 1 Mol. Kristallbzl., l. in konz. H_2SO_4 mit ziegelroter Farbe. Letztere Verb. entsteht als Hauptprod. bei tropfenweiser Einw. einer stark verd. äth. α -Naphtylmagnesiumbromidlsg. auf eine benzoläth. Lsg. von überschüssigem Anthrachinon; durch Einw. von Naphtylmagnesiumbromid geht sie in das obige Dinaphtyldiol über. — Dinaphtylanthracen, $C_{34}H_{22}$, durch Reduktion des korrespondierenden Diols mittels Zink u. Essigsäure, gelbliche Kristalle, löslich in Benzol mit intensiver violetter Fluoreszenz; regeneriert bei der Oxydation mittels $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig das Diol. — Dinaphtyl-9,10-monochloranthracen, $C_{34}H_{21}Cl = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C \cdot C_{10}H_7 \\ C \cdot C_{10}H_7 \end{matrix} \right\rangle C_6H_5Cl$ (die Stellung des Cl im Mol. ist unsicher), durch Sättigen einer sd. Benzollsg. des Dinaphtyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracens mit HCl-Gas unter intermediärer B. des in der Hitze unbeständigen n. Dichlorwasserstoffesters, grünlichgelbe Kristalle, F. 266° , ll. in Bzl., löslich in konz. H_2SO_4 ohne merkliche Färbung.

Phenylnaphtyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen, $C_{30}H_{22}O_2 = (C_{10}H_7)(OH)C \left\langle (C_6H_4)_2 \right\rangle C(OH)(C_6H_5)$, aus Naphtylmagnesiumbromid u. Phenylloxanthranol oder aus Phenylmagnesiumbromid und Naphtyloxanthranol, anscheinend kubische, an der Luft rasch verwitternde Kristalle aus Bzl., F. 220° , l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, ist wie die beiden vorhergehenden Diole ein energisches Oxydationsmittel, läßt sich leicht kondensieren und ätherifizieren. — Phenylnaphtyl-9,10-dichlor-9,10-dihydroanthracen, $C_{30}H_{20}Cl_2 = (C_{10}H_7)(Cl)C \left\langle (C_6H_4)_2 \right\rangle C(Cl)(C_6H_5)$, durch Sättigen einer Benzollsg. des letztgenannten Diols mit HCl-Gas, farblose, durchscheinende Prismen aus Bzl., die ein Mol. Kristallbzl. enthalten, F. 160° , gleicht im übrigen dem Diol. — Phenylnaphtyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydroanthracen, $C_{30}H_{22}O_2 = (C_{10}H_7)(OCH_3)C \left\langle (C_6H_4)_2 \right\rangle C(OCH_3)(C_6H_5)$, auf Zusatz von einigen Tropfen HCl zu einer gesättigten sd. Lösung des Diols in Methylalkohol, kleine, glänzende Kristalle, F. 230° . Das korrespondierende Diäthoxyderivat, $C_{34}H_{30}O_2$, bildet farblose Kristalle vom F. 239° .

— Phenylnaphtyl-9,10-anthracen, $C_{30}H_{20} = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C \cdot C_{10}H_7 \\ C \cdot C_6H_5 \end{matrix} \right\rangle C_6H_5$, durch Reduktion des Diols mittels Zn u. Eg., mkr. gelbe Kristalle, F. 229° , ll. in Bzl., swl. in A. u. Eg. mit schön violetter Fluoreszenz. — Phenylnaphtyl-9,10-dihydro-9,10-anthracen, $C_{30}H_{22} = C_{10}H_7 \cdot CH \left\langle (C_6H_4)_2 \right\rangle CH \cdot C_6H_5$, durch Einw. von Na-Amalgam auf die vorhergehende Verb. in Ggw. von A., weißfe, stark glänzende Nadeln, die sich an

der Luft allmählich dichroitisch violett färben, F. 225°, regeneriert bei der Oxydation mittels $K_2Cr_2O_7$ u. Eg. das Diol. — *Tetramethyl-di-p-aminodiphenyl-9,10-phenylnaphthyl-9,10-dihydroanthracen*, $C_{46}H_{40}N_2$, durch Einw. von Dimethylanilin auf eine essigsäure Diollsg., farbloses Kristallpulver, F. 260°, farblos l. in konz. H_2SO_4 . Eine Isolierung der beiden Stereoisomeren konnte wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1104—21. 5/11. 1905.) DÜSTERB.

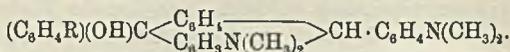
A. Guyot u. Ch. Staehling, *Beitrag zur Kenntnis der γ -substituierten Anthracenderivate*. (Forts. von vorsteh. Ref.) II. Die γ -Alkylderivate des Dihydroanthracens. *Dimethyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen*, $C_{18}H_{16}O_2 = (OH)(CH_3) \cdot C \langle (C_6H_4)_2 \rangle C(CH_3)(OH)$, aus Magnesiummethyljodid und Anthrachinon, farblose, durchscheinende Prismen aus Holzgeist, die an der Luft rasch verwittern, das letzte Mol. Kristallholzgeist aber erst im Vakuum bei 100° verlieren, F. 181°, l. in konz. H_2SO_4 mit grüner, allmählich in Gelb übergelender Farbe. Die Hydroxyle werden mit der größten Leichtigkeit durch die Alkohole in Ggw. einer Spur von HCl ätherifiziert. Eine charakteristische Eigenschaft dieser γ -Alkylderivate, durch die sie sich von den l. c. beschriebenen Verbb. unterscheiden, ist ihre außerordentlich große Neigung, W. abzuspalten. Infolgedessen muß bei der Darst. des Dimethyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracens ein Überschuss von Methylmagnesiumjodid vermieden und die Zers. des Reaktionsprod. mit Eis und äußerst schwach angesäuertem W. vorgenommen werden. — *Dimethyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydroanthracen*, $C_{18}H_{20}O_2$, auf Zusatz von 1 Tropfen schwach salzsäurehaltigen Methylalkohols zu einer konz. h. methylalkoh. Lsg. des Diols, feine Nadeln, F. 197°, l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. Spaltet äußerst leicht Holzgeist ab, z. B. durch einfaches Trocknen im Vakuum bei 100° oder durch Zusatz von mehr HCl zur Diollsg.

Erhitzt man das oben genannte Diol (oder dessen Methyläther) mehrere Tage auf 70° oder kocht es mit Eg. oder versetzt seine Lsg. in Eg., A. oder Bzl. mit einem Tropfen HCl oder H_2SO_4 oder erhitzt es im Rohr mit Essigsäureanhydrid, oder endlich wendet man bei seiner Darst. einen sehr großen Überschuss von CH_3MgJ an, so bilden sich gelbgefärbte Dehydrationsprod. — *Methyl-9-ol-9-methen-10-dihydroanthracen*, $C_{18}H_{14}O = CH_2 : C \langle (C_6H_4)_2 \rangle C(OH)(CH_3)$, durch Kochen der Eg.-Lsg. des Diols, kanariengelbes, kristallinisches Pulver, F. 223°, wl. in allen organischen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit hellgelber Farbe. — *Methyl-9-methoxy-9-methen-10-dihydroanthracen*, $C_{17}H_{16}O$, durch Erhitzen des Dimethyläthers des Diols im Vakuum auf 100°, blafgelbe Nadeln aus Bzl. + Holzgeist, ll. in Bzl., swl. in A. — Durch Erhitzen einer Lsg. des Diols in Essigsäureanhydrid im Rohr auf 250° bildet sich ein zweites *Dehydrationsprod.* von der Zus. $C_{18}H_{14}O$, kanariengelbes, mikrokristallinisches Pulver, zers. sich oberhalb 330°, ohne zu schm., außerordentlich swl. in allen Lösungsmitteln.

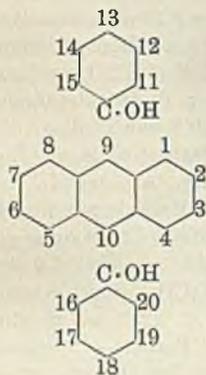
Methyl-10-phenyl-9-methoxy-9-ol-10-dihydroanthracen, $C_{22}H_{20}O_2 = (CH_3)(OH) \cdot C \langle (C_6H_4)_2 \rangle C(C_6H_5)(OCH_3)$, durch Einw. von CH_3MgJ auf den Methyläther des Phenyloxanthranols, weiße Nadeln aus Bzl. + A., F. 201°, l. in konz. H_2SO_4 mit malachitgrüner Farbe. — *Methyl-10-phenyl-9-äthoxy-9-ol-10-dihydroanthracen*, $C_{22}H_{22}O_2$, farblose Kristalle, F. 176°, in konz. H_2SO_4 ebenfalls mit grüner Farbe l. — *Phenyl-9-acetoxy-9-methen-10-dihydroanthracen*, $C_{23}H_{18}O_2 = CH_2 : C \langle (C_6H_4)_2 \rangle C(C_6H_5) \cdot (OCOCH_3)$, durch Kochen der Eg.-Lsg. eines der beiden vorhergehenden Äther während einiger Minuten, gelbe, schön grün fluoreszierende Nadeln, F. 221°, liefert bei der Oxydation durch $K_2Cr_2O_7$ in Eg.-Lsg. oder bei längerer Einw. von alkoh. Kalilauge Phenyloxanthranol, im letzteren Falle gemischt mit dem Methylphenyldiol, $(OH)(CH_3)C \langle (C_6H_4)_2 \rangle C(OH)(C_6H_5)$. Bei der Verseifung in essigsaurer Lsg. durch einige Tropfen HCl geht das Phenyl-9-acetoxy-9-methen-10-dihydroanthracen in *Phenyl-9-ol-9-methen-10-dihydroanthracen*, $C_{21}H_{18}O = CH_2 : C \langle (C_6H_4)_2 \rangle C(OH)$.

(C₈H₅), gelbe Kristalle, F. 132°, ll. in h. Bzl., über. Die gleiche Verb. bildet sich auf Zusatz einiger Tropfen HCl zur sd. Eg.-Lsg. des Methyl-10-phenyl-9-methoxy-9-oder -äthoxy-9-ol-10-dihydroanthracens. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1144—52. 20/11. 1905.)
DÜSTERBEHN.

A. Guyot u. Ch. Staehling, *Beitrag zur Kenntnis der γ-substituierten Anthra-cenderivate*. (Forts. von vorsteh. Ref.) III. Die sich vom s. γ-Dihydroxy-γ-diphenyldihydroanthracen ableitenden Farbstoffe. (Vgl. HALLER und GUYOT, C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 606; C. 1903. II. 1180.) Diese neuen Körper, deren bekanntester Vertreter das Phtalgrün ist, besitzen keine oxydierenden Eigenschaften mehr, lösen sich in konz. H₂SO₄ ohne charakteristische Färbung, verbinden sich nicht mit Aminen und Phenolen, wohl aber mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin und bilden bei der Reduktion Leukoderivate vom Typus:



Einige dieser Farbstoffe ziehen auf Metallbeizen und färben intensiv aus, ohne jedoch bis jetzt technisches Interesse zu besitzen. — Die C-Atome des diesen Farbstoffen zugrunde liegenden Diols numerieren Vff. in nebenstehender Weise. —



Tetramethyldiamino-3,13-dimethyl-18,19-diol-9,10-dihydroanthracen, C₃₃H₃₄O₂N₂, aus Tetramethyldiaminophenylloxanthranol und o-Xylol in Ggw. von konz. H₂SO₄, weißes Kristallpulver, F. 185°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, vor allem in Bzl. und dessen Homologen, bildet mit Mineralsäuren braunrote Salze, welche Wolle und mit Tanninbrechweinstein gebeizte Baumwolle braungelb färben. *Hydroxylaminverb.*, C₃₂H₃₃ON₃, weiße Kristalle, F. 246°. *Phenylhydrazinverb.*, C₃₅H₃₃N₄, gelber, anfangs amorph, später kristallinisch werdender Nd., F. 236°. — *Tetramethyldiamino-3,13-äthyl-18-diol-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracen*, C₃₇H₃₄O₂N₂, aus Tetramethyldiaminophenylloxanthranol u. Äthylbenzol in Ggw. von konz. H₂SO₄, weißes Kristallpulver, F. 163°. *Hydroxylaminverbindung*, C₃₂H₃₃ON₃, weiße Kristalle, F. 221°. *Phenylhydrazinverb.*, C₃₅H₃₃N₄, braungelbe Kristalle, F. 215°.

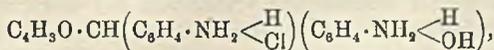
Tetramethyldiamino-3,13-methoxy-18-, bzw. *-äthoxy-18-diol-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracen*, C₃₁H₃₂O₃N₂, bzw. C₃₂H₃₄O₃N₂, sind bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 211; C. 1904. I. 663) beschrieben worden. Das Chlorzinkdoppelsalz des ersteren bildet rote Kristalle, die Phenylhydrazinverb. kristallisiert aus Bzl. mit 1 Mol. Kristallbzl. — *Tetramethyldiamino-3,13-methoxy-19-ol-10-diphenyl-9,10-dihydroanthracen*, C₃₁H₃₂O₃N₂, durch Einw. von Zinkstaub auf die salzsaure Lsg. des korrespondierenden Diols, farblose Kristalle aus Bzl. + A., F. 246°, l. in den Säuren ohne Färbung.

Das Tetramethyldiaminophenylloxanthranol kondensiert sich in Ggw. von konz. H₂SO₄ ebenfalls mit Phenol, Pyrogallol u. Brenzkatechin, jedoch ließen sich weder die freien Basen, noch ihre Hydroxylamin- und Phenylhydrazinverb. in kristallinischer Form erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1152—61. 20/11. 1905.)

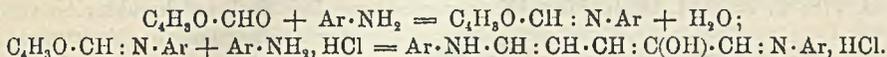
DÜSTERBEHN.

Th. Zincke und G. Mühlhausen, *Über Arylaminderivate des Furfurols und deren Umwandlung in Pyridinverbindungen*. Bei der Einw. von Anilin- u. p-Toluidinchlorhydrat auf Furfurol hat STENHOUSE (LIEBIGS Ann. 156. 199) violette Chlorhydrate erhalten, denen er die Formeln C₁₇H₁₈O₂N₂·HCl, bzw. C₁₉H₂₂O₂N₂·HCl

zuschrieb, H. SCHIFF (LIEBIGS Ann. 201. 355; 239. 349) hat diese Verbb. dann später als Furfuryldiarylmethanderivate, z. B.:



aufgefasst. — In Wirklichkeit enthalten die Substanzen jedoch 1 Mol. H₂O weniger und sind Analoga der von ZINCKE (LIEBIGS Ann. 333. 311; C. 1904. II. 1145) untersuchten Spaltungsprodd. des *N*-Dinitrophenylpyridiniumchlorids, deren Entstehung wahrscheinlich durch folgende Symbole wiedergegeben ist:



Die so unter Aufspaltung des Furfurolrings entstehenden Prodd. gehen durch Kochen mit A. oder Essigsäure unter Abspaltung eines Mol. Arylamin in *N*-Aryl- β -oxyppyridiniumsalze über, welche man auch aus β -Oxyppyridin nach KÖNIG (J. f. pr. Chem. [2] 69. 105; C. 1904. I. 814) mittels Bromcyan und Arylamin synthetisieren kann. — *5-Anilinopentadien-(2,4)-ol-(2)-al-(1)-phenylimid*, C₁₇H₁₆ON₂. Das nach STENHOUSE dargestellte Chlorhydrat kristallisierte aus Methyl- oder Äthylalkohol in violettroten, bläulich schimmernden Nadeln, die beim Trocknen dunkelviolett werden; aus Eg. erhielten Vf. dagegen blauschwarze, gegen 180° unter Zers. schm. Nadeln, die sich mit A. rot färbten und eine intensiv fuchsinrote Lsg. gaben. — Bromhydrat. Violettrote Nadeln aus A., die leicht in blauschwarze, kurze Prismen übergehen; letztere Modifikation kristallisiert auch aus Eg., wird aber von A. in die rote Form übergeführt; F. 165—166° unter Zers. — *5-p-Toluidinopentadien-(2,4)-ol-(2)-al-(1)-p-tolyimidchlorhydrat*, CH₃·C₆H₄·NH·CH : CH·CH·C(OH)·CH : N·C₆H₄·CH₃, HCl. Violettrote Nadeln aus A.; blauschwarze, kurze Nadeln aus Eg., die sich mit A. rotviolett färben; F. 173—178°. — Behufs Umwandlung in die Pyridiniumverbb. wurden die Salze der (nicht in kristallisierter Form) erhaltlichen Furfurolfarbbasen mit A. oder Eg. gekocht, bis die anfangs rote Farbe der Lsg. in Schmutzignbraun übergegangen war; dann wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aceton, wobei harzige MM. in Lsg. gingen, ausgekocht, bezw. mit W. extrahiert. — *N-Phenyl- β -oxyppyridiniumchlorid*, C₁₁H₁₀ONCl. Spießse oder dicke Prismen, bisweilen auch kompakte rhomboedrische Kristalle, aus A.; F. 210—212°; ll. in W., A.; unl. in Aceton, Ä., Lg. — Pt-Salz. Wasserhaltige, orangegelbe Nadeln aus W.; F. 204—206° unter Zers. — *Bromid*, HO·C₆H₄N(C₆H₅)·Br. Nadeln aus Methylalkohol + Aceton + PAe.; F. 175°; sl. — *N-p-Tolyl- β -oxyppyridiniumchlorid*, C₁₂H₁₂ONCl. Breite Spießse oder Nadelchen aus sehr verd. HCl; F. 210 bis 212°; schwerer l. als das Phenylderivat. — Pt-Salz. Orangegelbe, wasserhaltige Nadeln aus W.; F. 216° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3824—29. 25/11. [11/11.] 1905. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Alfred Tingle, *Phenylisoxazol*. Vf. weist darauf hin, dafs das von POSNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2316; C. 1905. II. 478) aus β -Oxamino- β -phenylpropionsäure dargestellte *Phenylisoxazol* schon früher von CLAISEN u. ZEDEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 140) durch Einw. von Hydroxylamin auf Benzoylessigsäureester und später vom Vf. (Amer. Chem. J. 24. 50; C. 1900. II. 563) aus Hydroxylamin und Zimtsäureester erhalten worden ist. (Amer. Chem. J. 34. 471—72. Novbr. [10/9.] 1905. Chinanfu. Shantung. China. Imperial Provincial Coll.)

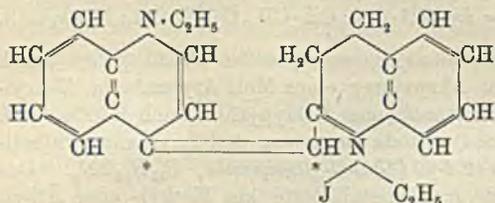
ALEXANDER.

A. E. Tschitschibabin, *Über die Bildung von unvollständig hydrierten Pyridinen bei der Reaktion von Wysznegradsky-Ladenburg*. Die Mitteilung von KOENIGS u. BERNHART (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3042; C. 1905. II. 1347) ver-

anlafst den Vf., auf die von ihm beobachtete B. von *Tetrahydropyridinen* bei der Reduktion des γ -Benzylpyridins (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 508; C. 1902. II. 597) durch Na und A. hinzuweisen. Nach zum Teil noch nicht veröffentlichten Verss. des Vf. scheint die B. von Tetrahydrobasen bei der genannten Reduktionsmethode regelmässig zu erfolgen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3834. 25/11. [13/11.] 1905.

SCHMIDT.

G. Book, *Zur Konstitution der Cyaninfarbstoffe*. Gegenüber den Einwänden, welche gegen die von MIETHE und BOOK herrührende Konstitutionsformel des *Chinaldincyanins* (s. nebenstehend) erhoben worden sind (vgl. Österr. Chem.-Ztg. **8**. 178; C. 1905. I. 1564), führt Vf. folgendes aus: Der Farbstoffcharakter ist nach

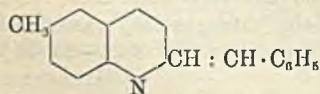


der Auffassung von MIETHE und BOOK keineswegs durch die Doppelbindung zwischen den mit * bezeichneten C-Atomen, sondern vielmehr durch die chinoide Konst. des einen Chinolinkerns bedingt; diese bleibt auch bestehen, wenn jene Doppelbindung durch Additionsrkk. aufgehoben wird. Es ist ferner un-

zutreffend, daß α,γ -Dimethylchinoliniumsalze in derselben Weise wie Chinaldin Cyaninfarbstoffe liefern sollen. Durch Verss. von Herbert Auerbach wurde festgestellt, daß beim Hinzufügen von 2 Mol. KOH zur sd. alkoh. Lsg. von 3 Mol. α,γ -Dimethylchinolinjodmethylat nur eine schwache Rotfärbung auftritt, welche im Laufe einiger Sekunden in eine schwache Grünfärbung übergeht. Erst bei Zutritt von Luft findet allmählich B. eines blauen Farbstoffs statt. Dahingegen entstehen die Cyaninfarbstoffe momentan und auch ohne Luftzutritt. Der blaue Farbstoff aus α,γ -Dimethylchinolinjodmethylat gehört vermutlich zu einer ganz anderen Klasse. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3804—6. 25/11. [6/11.] 1905.)

PRAGER.

Georg Gasda, *Über Kondensationen von p-Methylchinaldin mit aromatischen Aldehyden*. Die Kondensationen erfolgten derart, daß 1 Mol. Base sich mit 1 Mol. Aldehyd unter Wasseraustritt bei 150—175° binnen 10—20 Min. vereinigte. Zusatz von $ZnCl_2$ war hierbei förderlich. Die Ausbeute betrug etwa 50% der Theorie. Um die Benennung der entstandenen Prodd. zu vereinfachen, bezeichnet Vf. auf Vorschlag LADENBURGS das aus Chinaldin und Benzaldehyd entstehende Prod. als α -Irazol (analog dem aus α -Pikolin und Benzaldehyd entstehenden α -Stilbazol).



p-Methyl- α -irazol, $C_{18}H_{15}N$, von nebensteh. Konstitution, wurde dargestellt aus *p*-Methylchinaldin (F. 60°, Kp. 266—267°) u. Benzaldehyd. Grofse, farblose, stark lichtbrechende (Iris, daher der Name Irazol) Prismen, ll. in Chlf. und Aceton,

swl. in Ä., unl. in Wasser, Bzl. und Lg. Die Salze sind in W. und Ä. fast unl., in A. l. — Salzsaurer Salz, grüngelbe, mikroskopische Nadeln, bräunt sich bei 215°; F. 243°. — Golddoppelsalz, gelbe Nadeln; F. 215°. — Platindoppelsalz, amorphes, gelbes Pulver, unl. in allen Lösungsmitteln, zers. sich bei 279°. — Quecksilberdoppelsalz, grüngelbe Prismen; F. 223° unter vorheriger Zers. — Pikrat, gelbe Nadeln, F. 234°. — Aus der alkoh. Lsg. der Base wurde mit Br ein gelber, unbeständiger Körper, wohl ein Perbromid, gefällt, der sich beim Erhitzen löste. Beim Erkalten fiel das *Dibromid*, $C_{18}H_{13}NBr_2$, aus; farblose Blättchen, F. 169°, unl. in W. und Ä.

Bei der Reduktion mit der vierfachen Menge Na in absol. alkoh. Lsg. nahm das Methylirazol 6H auf, wodurch *p*-Methyl- α -irazolin, $C_{18}H_{21}N$ (analog bezeichnet

wie das aus Stilbazol entstehende Stilbazolin) entstand. Dieses Prod. ging nach geeigneter Reinigung unter 25 mm Druck bei 254° über und wurde nach längerem Stehen im Vakuum in starken weissen Nadeln, aus Ä. in derben Prismen erhalten. F. 66°, unl. in W., l. in Ä., A., Lg., Bzl. und Chlf. — Salzsaurer Salz, weisse, hygroskopische Nadeln, F. 209—210°, sintern bei 202°, l. in A. — Benzoat, dargestellt nach SCHOTTEN-BAUMANN. Weisse, spiefsige Kristalle, F. 102°, l. in A. u. Ä.

p-Methyl- α -m-nitroirazol, $(\text{CH}_3)_p \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_m$, wurde aus *p*-Methylchinaldin und *m*-Nitrobenzaldehyd dargestellt. Starke, gelbgefärbte Prismen (aus absol. A.), F. 201°, unl. in allen üblichen Lösungsmitteln, bis auf Pyridin, Nitrobenzol (wl.) u. Anilin (in der Hitze ll.). — Die meist wl. Salze wurden durch Kochen der in absol. A. suspendierten Base oder des salzsauren Salzes mit den betreffenden Reagenzien erhalten: Salzsaurer Salz, grügelbe Prismen, bei 257° Braunfärbung, bei 300° noch nicht geschmolzen. — Golddoppelsalz, zers. — Platindoppelsalz, schwach orange gefärbte Nadelchen, bis 300° unveränderlich, wl. in absol. A. — Quecksilberdoppelsalz; farblose Nadeln, F. 254°, l. in HCl und A. — Pikrat, gelbe, mikroskopische Nadeln, F. 271°, l. in salzsaurer A. — *Dibromid*, schwach gelbe, mikroskopische Nadeln, bei 205° Braunfärbung, F. 209°, l. in A. — Reduktionsverss. misfärlangen bei dieser Base.

p-Methyl- α -p-oxirazol, $(\text{CH}_3)_p \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{OH})_p$, wurde aus *p*-Methylchinaldin u. *p*-Oxybenzaldehyd in langen, schwach grünlichen Nadeln aus A. erhalten. Wl. in Ä. und W., ll. in A., Aceton, Chlf., F. 249°. — Salzsaurer Salz, ziegelrote Nadeln, bis 300° unveränderlich, l. in W., HCl und A. — Golddoppelsalz, zers. — Platindoppelsalz, goldgelbes, amorphes Pulver, bräunt sich bei 249°, ist bei 300° noch nicht geschm.; wl. in W. und HCl, l. in A. — Quecksilberdoppelsalz, orange gefärbte Nadelchen, F. 262°, l. in W., A. und HCl. — Pikrat, rötlichbraune Nadeln, F. 251°, ll. in A., zers. sich mit W. — *Dibromid*, gelbe Nadeln, die an feuchter Luft braun werden, bei 255° Braunfärbung, F. zwischen 265 und 266°, ll. in A. — Die wie oben ausgeführte Reduktion lieferte *p-Methyl- α -p-oxirazolin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}$, seidenglänzende Nadeln, F. 101—102°, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., CS_2 , Lg. u. Bzl. — Salzsaurer Salz, hellgelbe Nadeln, F. 257° nach vorherigem Sintern, wl. in h. W. und h. HCl, ll. in h. A. — Pikrat, gelbe Nadeln, F. 271° nach vorheriger Braunfärbung, ll. in A. und W., schwerer l. in Ä.

p-Methyl- α -p-methylirazol, $(\text{CH}_3)_p \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_3)_p$, wurde aus *p*-Methylchinaldin u. *p*-Toluylaldehyd dargestellt und durch das salzsaure Salz gereinigt. Farblose, stark lichtbrechende Nadeln, F. 144°, ll. in A., CS_2 , Aceton, Chlf., wl. in Ä., unl. in W. — Salzsaurer Salz, gelbe Nadeln, F. 251°, sintert bei 230°, ll. in A., wl. in HCl. — Golddoppelsalz, gelbrote Nadeln, F. 227°, wl. in HCl und k. A., ll. in h. A. — Platindoppelsalz, amorphes, gelbes Pulver, F. 282° nach Bräunung bei 270°, wl. in A. — Quecksilberdoppelsalz, gelbe Nadeln, F. 209 bis 210°, wl. in HCl, ll. in h. A. — *Dibromid*, gelbe Tafeln von rhombischem Habitus, F. 167°, wl. in A., mehr l. in bromhaltigem A. — Die Reduktion mit A. und Na lieferte in fast quantitativer Ausbeute *p-Methyl- α -p-methylirazolin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}$, schwach grünliche, mikroskopische Nadeln (aus A.), F. 68°, l. in Lg., Ä., Bzl., Chlf., CS_2 , Aceton, unl. in W. — Salzsaurer Salz, grügelbe Nadeln, F. 232° (vorher Braunfärbung), l. in A. und HCl. — Platindoppelsalz, amorphes, gelbes Pulver, F. 224° (vorher Braunfärbung), in den üblichen Lösungsmitteln swl. — Benzoat, F. 75°, l. in A. und Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3699—3704. 25/11. [28/10.] 1905. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

HAHN.

G. Langer, *Über Kondensation von Aldehydkollidin und α, γ -Lutidin mit Aldehyden*. Beim Erhitzen von Aldehydkollidin mit *p*-Toluylaldehyd und etwas Chlorzink im Rohr entstand *p-Methyl- β -äthyl- α -stilbazol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}$, in weissen Nadeln

(aus A.), F. 94°, sl. in Ä., Chlf. u. Eg., schwerer l. in Lg., Bzl. u. Amylalkohol. — Salzsäures Salz, $C_{16}H_{17}N \cdot HCl$, gelbe Nadelchen, l. in A., unl. in Ä. — Quecksilberdoppelsalz, $C_{16}H_{17}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$, schwach gelbgefärbte Nadelchen, F. 227°. — Pikrat, gelbe Nadeln, F. 201—202°. — Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, rötlichgelbe Nadelchen aus salzsäurem A. — Das zers. *Jodmethylat* entstand beim Erhitzen der Base mit CH_3J . Hellgelbe Nadeln, F. 212°. — *Jodäthylat*, $C_{16}H_{17}N \cdot C_2H_5J$, goldgelbe Nadeln, F. 233°.

p-Methyl-β'-äthyl-α-stilbazolin, $C_{16}H_{15}N$, wurde aus dem Stilbazol durch Reduktion mit A. und Na als wasserhelle Fl. von widerwärtigem Geruch erhalten, die unter 14 mm Druck bei 202—203° überging. Ihre Salze wurden nur als zähe MM. erhalten. Durch Erhitzen mit HJ im Einschlussrohr entstand das Perjodid der Base, aus welchem durch KOH *Dihydro-p-methyl β'-äthyl-α-stilbazol*, $C_{16}H_{19}N$, gewonnen wurde. Kp. 198° unter 18 mm Druck. — Salzsäures Salz, $C_{16}H_{19}N \cdot HCl$, gelbe Nadelchen, F. 42°, aus der salzsäuren alkoh. Lsg. — Platindoppelsalz, rotgelbe Nadeln, F. 156—157°.

Bei der Kondensation von α,γ-Lutidin mit p-Toluylaldehyd entstand *p-γ-Dimethylstilbazol*, $C_{15}H_{15}N$, F. 202°, swl. in A., Aceton u. Bzl., l. in Amylalkohol, u. ein Alkinkörper (s. unten). — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)HgCl_2$, F. 160°, swl., kristallines Pulver. — Golddoppelsalz, $(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)AuCl_3$, F. 170°, goldgelbe Nadelchen. — Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)PtCl_4$, F. 208°, aus salzsäurem W. gelbes, kristallines Pulver. — Bromwasserstoffsäures Salz, $C_{15}H_{15}N \cdot HBr$, F. 115°, gelbe Blättchen. — Beim Erhitzen mit HJ u. rotem P entstand *Dihydro-p-γ-dimethylstilbazol*, $C_{16}H_{17}N$, weiße Blättchen (aus A.), F. 103°. — Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{17}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, rotgelbe Nadelchen, F. 168°. — Golddoppelsalz, $C_{15}H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, F. 142°, gelbe, kristalline M. — Bei der Reduktion des p-γ-Dimethylstilbazols mit Na und A. entstand wenig *p-γ-Dimethylstilbazolin*, $C_{15}H_{23}N$, als gelbes Öl. — Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{23}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, F. 104—105°, rotgelbes Kristallpulver.

Das neben dem p-γ-Dimethylstilbazol (s. oben) entstandene *γ-Methylpikoly-p-toluylalkin*, $C_{15}H_{17}NO$, F. 64°, liefs sich von ersterem durch seine viel gröfsere Löslichkeit in A. trennen. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{15}H_{17} \cdot ON \cdot HCl) \cdot HgCl_2$, F. 197°. feines, gelbes Pulver. — Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{17} \cdot ON \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, F. 181°, gelbes, kristallines Pulver.

Durch Kondensation von α-γ-Lutidin mit Phtalsäureanhydrid wurde das *Phthalon*, $C_{15}H_{11}NO_2$, F. 262°, als goldgelbes Kristallpulver (aus Amylalkohol) erhalten. — Bei der Einw. von Formaldehyd auf α-γ-Lutidin konnte nur das bereits von ENGEL (Inaug.-Diss. Breslau 1900) dargestellte α-γ-Lutidylalkin erhalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3704—9. 25/11. [28/10.] 1905. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

HAHN.

Martin Hoffmann, Kondensation von o-Methylchinaldin mit einigen Aldehyden.

Beim Erhitzen von o-Methylchinaldin mit Benzaldehyd im Rohr auf 150—155° entstand *Benzyliden-o-methylchinaldin*, $C_{13}H_{15}N$, weiße, sechsseitige Blättchen (aus A.), F. 72°, l. in Ä., CS_2 , Bzl., Chlf., Lg., Eg. — Salzsäures Salz, $C_{13}H_{15}N \cdot HCl$, grofse, gelbe Nadeln, F. 113°. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{13}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot HgCl_2$, gelbe, goldglänzende Blättchen (aus verd. HCl), F. 244°. — Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, gelbe Blättchen, die sich bei 220° dunkel färben; F. 229—230°. — Golddoppelsalz, $(C_{13}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot AuCl_3$, rotgelbe Kristalle (aus A. und etwas HCl), F. 214°. — Pikrat, $C_{13}H_{15}N \cdot C_6H_5(OH)(NO_2)_3$, gelbe Nadeln (aus Methylalkohol).

Durch Kondensation von o-Methylchinaldin mit o-Nitrobenzaldehyd wurde *o-Nitrobenzyliden-o-methylchinaldin*, $C_{13}H_{14}N_2O_2$, in gelben, verfilzten Nadeln, F. 96°, l. in A., Ä., CS_2 , Bzl., Chlf., Lg., gewonnen. — Salzsäures Salz, gelbe Nadeln, nach dem Trocknen pergamentartig. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{13}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2(HgCl_2)_3$,

F. über 280°, gelbe Nadeln (aus A. u. verd. HCl). — Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, F. 247°, gelbe Blättchen (aus A. und verd. HCl). — Golddoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot AuCl_3$, gelbe Blättchen (aus A. und verd. HCl), F. 235°, bei 230° Dunkelfärbung.

m-Nitrobenzyliden-o-methylchinaldin, $C_{18}H_{14}N_2O_3$, entstand bei der Kondensation von o-Methylchinaldin mit m-Nitrobenzaldehyd. Bläsgelbes Pulver, F. 109°, l. in A., Ä., Chlf., CS_2 , Bzl., Lg. — Salzsäures Salz, $C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$, mikroskopische, gelbe Nadeln, F. 223°. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)HgCl_2$, hellgelbe Kristalle (aus A.), F. 249—250°. — Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, gelbe Blättchen (aus verd. HCl), F. 269°. — Golddoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, citronengelbe Blättchen (aus verd. HCl u. A.), F. 209°, anscheinend unter Zers.

p-Nitrobenzyliden-o-methylchinaldin, $C_{18}H_{14}N_2O_3$, wurde analog dargestellt. Dunkerrote Kristalle, F. 112°, l. in A., Ä., CS_2 , Chlf., Bzl., Lg. — Salzsäures Salz, $C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$, rotbraune Nadelchen (aus A.), F. 125—126°. — Golddoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, goldgelbe Nadeln (aus A.), F. 239°. — Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, kupferfarbene Blättchen (aus A.), F. 264°.

Beim Erhitzen von o-Methylchinaldin mit Piperonal auf 120° entstand *Piperonylen-o-methylchinaldin*, $C_{19}H_{15}NO_2$, weiße Blättchen, F. 176°, l. in A., Ä., Chlf., CS_2 , Bzl., Lg. — Salzsäures Salz, $C_{19}H_{15}NO_2 \cdot HCl$, gelbe Nadeln, F. 244°. — Quecksilber-, Platin- und Golddoppelsalz konnten nicht kristallisiert erhalten werden. — Pikrat, $C_{19}H_{15}NO_2 \cdot C_6H_3(OH)(NO_2)_3$, kupferfarbene Blätter, F. 239—240°.

Aus o-Methylchinaldin und Formaldehyd wurde eine Base als zähflüssiges Öl erhalten, welches im Vakuum zwischen 215 u. 235° destillierte. Das Benzoat dieser Base, $C_{19}H_{17}NO_2$, bildet weiße Blättchen (aus Alkohol), F. 118°, l. in Ä., CS_2 , Bzl., Chlf., Lg.

Beim Erhitzen von o-Methylchinaldin mit Propion-, bezw. mit Isobutyraldehyd und Chlorzink entstanden gelbe, fl. Massen, die nicht kristallisiert erhalten werden konnten und nur durch die Salze charakterisiert wurden: Salze des *Propyliden-o-methylchinaldins*: Salzsäures Salz, $C_{14}H_{15}N \cdot HCl$, gelbe Kristalle, F. 198—199°. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{14}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot HgCl_2$, bläsgelbe, fast weiße Nadeln (aus A.), F. 212—213°. — Golddoppelsalz, $(C_{14}H_{15}N \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, goldgelbe Nadeln (aus A.), F. 208°. — Salze des *Isobutyliden-o-methylchinaldins*: Salzsäures Salz, $C_{15}H_{17}N \cdot HCl$, gelbe Kristalle, F. 254°. — Golddoppelsalz, $(C_{15}H_{17}N \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, gelbe Nadeln, F. 190—191°. — Pikrat, $C_{15}H_{17}N \cdot C_6H_3(OH)(NO_2)_3$, gelbe Kristalle (aus A.), F. 164 bis 165°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3709—14. 25/11. [28/10.] 1905. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

HAHN.

Albert Schmidt, *Über das Verhalten der Nitrochinaldine gegen einige Aldehyde*. I. Beim Erhitzen von o-Nitrochinaldin mit Benzaldehyd u. etwas Chlorzink entstand *Cinnameryl-o-nitrochinolin*, $NO_2 \cdot C_9H_5N \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, hellgelbe Nadeln (aus verd. A.), F. undeutlich bei 142°, l. in CS_2 , Chlf., Bzl. u. Aceton. — Salzsäures Salz, $C_{17}H_{13}N_2O_2 \cdot HCl$, rotgelbe Blättchen, die sich bei ca. 140° zers. u. bei 172° ganz geschmolzen sind; l. in A.; Wasser bewirkt völlige Hydrolyse. — Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{13}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$, mikroskopische, gelbe Nadeln, die sich bei 231° dunkler färben und bei 290° noch nicht geschmolzen sind. — Golddoppelsalz, $(C_{17}H_{13}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, orangefarbene Nadelchen, die sich bei 218° schwärzen; F. 233°. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{17}H_{13}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot \frac{1}{2} HgCl_2$, orangefarbene Nadelchen, F. 224°. — Bei der Reduktion der Base mit Schwefelammonium entstand *Benzyl-o-aminochinaldin*, $NH_2 \cdot C_9H_5N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 122°, unl. in W., ll. in A., CS_2 , Chlf., Aceton u. Bzl. Bessere Ausbeute lieferte die sehr heftig verlaufende Reduktion mit Sn u. HCl; die Trennung von der unverändert gebliebenen Base geschah durch die salzsauren Salze, indem das der reduzierten Base in A.

leichter l. ist. — Salzsäures Salz, $C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2$, karminfarbene Nadeln, zers. sich bei 199° , F. undeutlich bei 211° . Mit W. entsteht die ursprüngliche Base. — Platindoppelsalz, $[C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2]_2 \cdot PtCl_4(?)$, amorphes, braunrotes Pulver, wl. in A., verkohlt bei 220° .

II. *p-Methylcinnamenyl-o-nitrochinolin*, $NO_2 \cdot C_6H_5N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus o-Nitrochinaldin, p-Toluyaldehyd und einem Körnchen Chlorzink. Gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 145° . — Salzsäures Salz, $C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$, purpurrote Täfelchen, wird bei 125° heller, F. unter Zers. $179-180^\circ$. Mit W. wird die Base zurückgebildet. — Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, goldgelbe Nadeln, wl. in W., unl. in A. und Ä. Beginnt von 243° ab sich zu zers. — Golddoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, gelblichrote Nadeln, F. 221° . — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot HgCl_2$, orangefarbene Nadeln, F. 226° , l. in A., unl. in W. u. Ä. — Bei der Reduktion mit Sn und HCl entstand *p-Methylbenzyl-o-aminochinaldin*, $NH_2 \cdot C_6H_5N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, gelbe Nadeln, F. 161° , unl. in W., l. in Ä., A., CS_2 , Chlf. und Aceton. — Salzsäures Salz, $C_{18}H_{18}N_2(HCl)_2$, karminfarbene Nadeln, F. undeutlich bei 222° , l. in A.; mit W. wird die Base zurückgebildet. — Platindoppelsalz, $[C_{18}H_{18}N_2(HCl)_2]_2 \cdot PtCl_4$, rotgelbe Nadeln, unl. in W. und Ä., wl. in A., verkohlt bei 230° .

III. *Cinnamenyl-ana-nitrochinolin*, $NO_2 \cdot C_6H_5N \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, wurde aus ana-Nitrochinaldin und Benzaldehyd erhalten. Hellgelbe, bis 2 cm lange Nadeln (aus verd. A.), F. 127° , l. in Ä., CS_2 , Aceton, Chlf., Bzl., unl. in W. — Salzsäures Salz, $C_{17}H_{13}N_2O_2 \cdot HCl$, goldgelbe Nadeln, sintern bei 204° , F. 213° , l. in A., unl. in W. und Ä. — Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{13}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, goldgelbe Nadeln, zers. sich oberhalb 199° , wl. in A., unl. in W. u. Ä. — Golddoppelsalz, $(C_{17}H_{13}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, goldgelbe Nadelchen, sintert bei 218° , F. 237° , l. in A., unl. in W. u. Ä. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{17}H_{13}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot \frac{1}{2} HgCl_2$, mikroskopische, gelbe Nadeln, schwärzt sich bei 232° , F. undeutlich $249-250^\circ$, l. in A., unl. in W. und Äther. — Pikrat, $(C_{17}H_{13}N_2O_2) \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$, gelbe Nadeln, F. 236° , unl. in W. u. Ä., wl. in A. — Durch Einw. von überschüss. Br entstand das *Dibromid*, $NO_2 \cdot C_6H_5N \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$, weiße Nadeln, F. 164° unter Zers., l. in A., unl. in W. u. Ä. — Durch Reduktion mit Sn u. HCl wurde *Benzyl-ana-aminochinaldin*, $C_{17}H_{16}N_2$, erhalten. Gelbe Nadeln (aus A.), F. 185° , unl. in W., ll. in A. und Aceton, l. in Ä., CS_2 , Chlf. — Salzsäures Salz, $C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2$, hellrote Nadeln, zers. sich oberhalb 229° , F. 251° , l. in A. u. W. — Platindoppelsalz, $[C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2]_2 \cdot PtCl_4$, mikroskopische, gelbbraune Nadeln, zers. sich oberhalb 262° , äußerst wl. in A., unl. in W. und Ä.

IV. *p-Methylcinnamenyl-ana-nitrochinolin*, $NO_2 \cdot C_6H_5N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, entstand beim Erhitzen von ana-Nitrochinaldin und p-Toluyaldehyd auf 150° . Gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 135° , unl. in W., l. in Ä., CS_2 , Bzl., Chlf., Aceton. — Salzsäures Salz, $C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$, orangefarbene Nadeln, sintert bei 216° , F. 225° , l. in A. — Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, orangefarbene Nadeln, zers. sich bei ca. 220° , unl. in Äther, l. in viel h. W. u. A. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot HgCl_2$, gelbrote Nadeln, sintert bei 244° , F. 256° , unl. in W. und Ä., l. in A. — Pikrat, $(C_{18}H_{14}N_2O_2) \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$, tiefgelbe Nadeln, F. 255° unter Zers., unl. in W. und Ä., l. in A. — Bei Einw. von Br auf die in CS_2 gel. Base entstand deren *Dibromid*, $NO_2 \cdot C_6H_5N \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, mikroskopische, weiße Nadeln (aus A.), färbt sich bei 120° gelb und verkohlt dann; unl. in W. u. Ä., wl. in A. — Bei der Reduktion mit Sn und HCl bildete sich *p-Methylbenzyl-ana-aminochinaldin*, $C_{18}H_{18}N_2$, gelbe Nadeln, F. 173° , unl. in W., ll. in A., l. in Ä., CS_2 , Chlf. u. Aceton. — Salzsäures Salz, $C_{18}H_{18}N_2(HCl)_2$, tiefgelbe Nadeln, F. 243° , ll. in A. und W.

V. *Cinnamenyl-p-nitrochinolin*, $NO_2 \cdot C_6H_5N \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, entstand beim Erhitzen von p-Nitrochinaldin mit Benzaldehyd und einem Körnchen Chlorzink auf

150°. Hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 192°, unl. in W. und Ä., wl. in A., ll. in Bzl., Chlf., CS₂, Aceton. — Salzsäures Salz, C₁₇H₁₃N₃O₂·HCl, hellgelbe Nadeln, F. 205°, l. in A. — Platindoppelsalz, (C₁₇H₁₃N₃O₂·HCl)₂·PtCl₄, gelbe Kristalle, zers. sich oberhalb 200°, wl. in A., unl. in W. u. Ä. — Golddoppelsalz, (C₁₇H₁₃N₃O₂·HCl)AuCl₃, hellgelbe Nadeln, F. 218°, l. in A., unl. in W. und Äther. — Quecksilberdoppelsalz, (C₁₇H₁₃N₃O₂·HCl)·½HgCl₂, tiefgelbe Nadeln, sintert bei 239°, F. undeutlich bei 245°, unl. in W. u. Ä., außerordentlich wl. in A. — Bei der Reduktion mit Sn u. HCl entstand *Benzyl-p-aminochinaldin*, C₁₇H₁₆N₂, hellgelbe Nadeln, F. 204° (aus A.), unl. in W., l. in Ä., CS₂, Chlf., Bzl. u. Aceton. — Salzsäures Salz, C₁₇H₁₆N₂(HCl)₂, hellgelbe, mkr. Nadeln, wird bei 140° rot, F. undeutlich bei 253°, l. in A. Wird beim Versetzen mit W. rot u. löst sich dann in der Hitze mit gelber Farbe. — Platindoppelsalz, [C₁₇H₁₆N₂(HCl)]₂·PtCl₄(?), hellgelbe Nadeln, wird oberhalb 240° dunkler, ist bei 290° noch nicht geschmolzen; wl. in A., unl. in Ä. und W. — Quecksilberdoppelsalz, C₁₇H₁₆N₂(HCl)₂·HgCl₂, goldgelbe Nadeln, zers. sich oberhalb 150°, wl. in A., unl. in W. u. Äther. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3715—23. 25/11. [28/10.] 1905. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)
 HAHN.

B. Franke, Einwirkung von 2,5-Dimethylpyrazin auf Aldehyde. Beim Erhitzen von 2,5-Dimethylpyrazin (Kp. 154°) mit 2 Mol. Benzaldehyd u. etwas Chlorzink im Rohr auf 200° entstand unter Abspaltung von 1, bzw. 2 Mol. W. *2-Cinnameryl-5-methylpyrazin*, C₁₈H₁₂N₂, u. *2,5-Dicinnamerylpyrazin*, C₂₀H₁₆N₂. Ersteres ging bei der Dest. mit Wasserdampf über; weiße Schuppen (aus A.), F. 90°. Letzteres blieb im Kolben zurück; hochglänzende, schwefelgelbe Blättchen (aus einem Gemisch von Bzl. und Lg.), F. 219°. Sie zeigen in Lsg. prachtvolle Fluoreszenz. Beide Basen sind sehr schwer verbrennlich und, wie auch ihre Salze, leicht zers. — Pikrat, C₁₉H₁₅N₅O₇ + 4H₂O, F. undeutlich bei 132°, zers. sich beim weiteren Erwärmen. — Salzsäures Salz, C₂₀H₂₀N₂·HCl, rote Kristalle, zers. — Platinsalz, C₂₀H₁₆N₂·H₂PtCl₆ + H₂O, rotgelbe Kristalle, F. 219°. — Pikrat von C₂₀H₁₆N₂, F. 165°, sehr unbeständig. — Reduktionsversuche bei der hochmolekularen Base mißlangen.

2,5-Bis-trichlorpropenylpyrazin, C₁₀H₈N₂Cl₂ + 4H₂O, bildete sich beim Stehenlassen von 2,5-Dimethylpyrazin mit 2 Mol. Chloral, derbe Kristalle (bis 1 qdcm groß) l. in heißem W., besonders ll. in A., F. 89°. — *Bis-p-methylcinnamerylpyrazin*, C₂₂H₂₀N₂, aus 2,5-Dimethylpyrazin u. 2 Mol. p-Toluylaldehyd. Kristalle, F. 238°, l. in Bzl., Eg., unl. in A. u. W. Daneben wurden elfenbeinfarbige Kristalle, F. 112°, l. in A., einer vermutlich niedriger molekularen Base aus 1 Mol. Base und 1 Mol. Aldehyd gewonnen. — Salzsäures Salz, C₂₂H₂₀N₂·HCl + ½H₂O, hellrote Nadeln, die bei ca. 160° gelb werden; F. 240°. — Quecksilbersalz, (C₂₂H₂₀N₂)₂·HgCl₂, kristallisiert aus HCl, ist aber HCl-frei, F. 231°. — Platinsalz, (C₂₂H₂₀N₂·HCl)₂·PtCl₄ + 2H₂O, rotbraune Kristalle (aus Eg.), F. 206°. — *Bis-p-methoxycinnamerylpyrazin*, C₂₂H₂₀N₂O₂, aus 2,5-Dimethylpyrazin u. Anisaldehyd, gelbe Blättchen (aus Bzl. u. Chlf.), F. 235°, ll. in Eg., wl. in A. u. Ä. Daneben entstanden gelbliche Kristalle (aus Essigsäure) der *wasserhaltigen* Base C₂₂H₂₀N₂O₂ + H₂O, F. 113—114°, l. in A. — Quecksilberdoppelsalz, (C₂₂H₂₀N₂O₂·HCl)·HgCl₂ + 3H₂O, gelblich, F. 96°. — Pikrat, (C₂₂H₂₀N₂O₂)·C₆H₃(NO₂)₃OH + 2CHCl₃, hochrote Kristalle (aus Chlf.), F. 217°. — *2-o-Oxycinnameryl-5-methylpyrazin*, C₁₃H₁₁N₂O, aus 2,5-Dimethylpyrazin und Salicylaldehyd dargestellt, indem wahrscheinlich je 1 Mol. beider Stoffe sich unter Austritt von 1 Mol. W. miteinander vereinigt haben. Gelbes, kristallines Pulver, F. 228°, ll. in A. u. Eg., wl. in W., Ä., Chlf., Lg. u. CS₂, zers. u. sehr schwer verbrennlich. — Pikrat, C₁₃H₁₁N₂O·C₆H₃(NO₂)₃OH, fein kristallinisch (aus A.), F. 227°, zers. — *2-p-Nitrocinnameryl-5-methylpyrazin*, C₁₃H₁₁N₂O₂, aus 2,5-Dimethylpyrazin und p-Nitrobenzaldehyd (2 Mol.), fein kristallines, gelbes Pulver (aus Eg.), F. undeutlich bei 174°, wl. in W., Ä., Chlf., ll. in A. u. Eg. — Platindoppelsalz, (C₁₃H₁₁N₂O₂·HCl)₂·

PtCl₄ + 2H₂O, amorphes, elfenbeinfarbiges Pulver, verkohlt bei ca. 200°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3724—28. 25/11. [28/10.] 1905. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

HAIN.

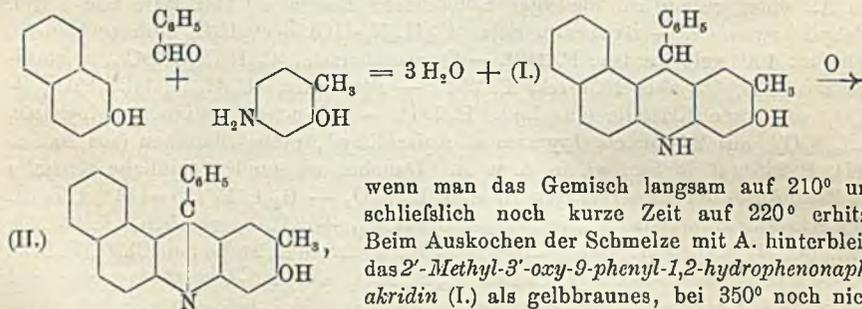
Edmund O. von Lippmann, *Carbostyryl als Absatz in einem Schlempeofen*. In einem Ofen alter Konstruktion zum Veraschen der Melasseentzuckerungslaugen fand sich am Ende des Fuchses neben kohligem, teerigen u. schon in k. W. löslichen schmierigen Stoffen ein kristallinisches Sublimat von *Carbostyryl* (*Py-2-α-Oxychinolin*), C₈H₇N $\begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{N : C.OH} \end{matrix}$; überhaupt bilden die aus den Melasseschlempeöfen abziehenden Dämpfe, bezw. die aus ihnen abscheidbaren Stoffe eine Fundgrube der mannigfaltigsten Stickstoffkörper (einfacher, S-haltiger Oxykörper etc.), welche einer gründlichen Unters. wohl wert erscheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3829—30. 25/11. [13/11.] 1905.)

BLOCH.

Gilbert T. Morgan, *Tribolumineszenz in der Akridinreihe*. β,β-Dinaphtakridin (s. nebenst. Formel) aus A. gewöhnlich in strohgelben Nadeln kristallisierend, wird bei sehr langsamer Abscheidung aus Lsgg. in A., Äthylacetat, Aceton oder Bzl. in durchsichtigen bernsteinfarbenen Prismen erhalten, welche bei 120° trüb werden, und wie die Nadeln bei 216° schm. Beim Pulverisieren strahlen beide Kristallformen, die prismatische Form nur stärker, ein lebhaftes, gelbliches Licht aus, was umso bemerkenswerter ist, als es sich um gefärbte Substanzen handelt, die auch in Lsg. eine intensive blaupurpurne Fluoreszenz entwickeln. Das gelbe Hydrochlorid, das Hydrojodid, das Methyl- und Äthyljodid des β,β-Dinaphtakridins zeigen keine Reibungslumineszenz, ebensowenig das einfachste Glied dieser Basenreihe, das Akridin selbst. (Chem. News 92. 219. 10/11. 1905.)

LEIMBACH.

Fritz Ullmann und Robert Fitzenkam, *Über Oxyakridine*. Nach ULLMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 316. 326; Z. f. Farben- u. Textilchemie 2. 89; C. 1902. I. 592. 593; 1903. I. 883) lassen sich 9-Phenylakridine durch Erhitzen von Benzaldehyd mit β-Naphtol und Arylaminen erhalten. Die Vf. haben diese Rk. jetzt auf die *Aminophenole* übertragen und sind so zu den entsprechenden Oxyhydrakridinen, bezw. Oxyakridinen gelangt. — Die Kondensation beim *p-Amino-o-kresol* verläuft nach folgendem Schema:

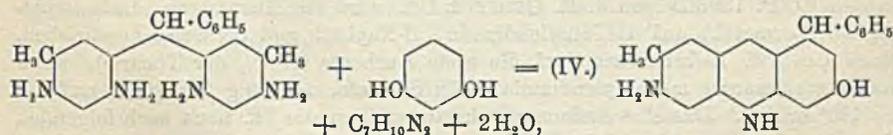


wenn man das Gemisch langsam auf 210° und schliesslich noch kurze Zeit auf 220° erhitzt. Beim Auskochen der Schmelze mit A. hinterbleibt das 2'-Methyl-3'-oxy-9-phenyl-1,2-hydrophenonaphthakridin (I.) als gelbbraunes, bei 350° noch nicht schmelzendes Pulver; unl. in W., verd. SS.; swl. in A., Bzl.; ll. in sd. Anilin und Nitrobenzol. — Die alkoh. Mutterlauge scheidet beim Eindampfen und Eingießen in verd. NaOH ein Gemisch dieser Leukoverb. mit der durch Oxydation entstandenen Farbbase (II.) ab. Die Gesamtausbeute an I. + II. entspricht 88% der Theorie. — Die Oxydation der Hydroverb. zum 2'-Methyl-3'-oxy-9-phenyl-1,2-phenonaphthakridin (II.) gelingt am besten mit FeCl₃ in essig-

saurer Lsg. Gelbbraune Nadelchen aus Anilin oder Nitrobenzol; schm. oberhalb 360°; unl. in W., Ä.; swl. in Bzl., A.; die alkoh. Lsg. wird von HCl braunrot, von NaOH gelb gefärbt, die gelbbraune Lsg. in konz. H₂SO₄ fluoresziert dunkelgrün. — Die gleiche Base entsteht durch 8-stdg. Erhitzen des 2'-Methyl-3'-amino-9-phenyl-1,2-phenonaphhtakridins von ULLMANN, RACOVITZA und ROZENBAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 317; C. 1902. I. 592) mit 10%ig. H₂SO₄ auf 200—210°. — Chlorhydrat, C₂₄H₁₇ON·HCl. Braune, stahlblau glänzende Nadeln aus Eg., die gegen 330° unter Zers. schm.; Lsg. in A. gelbbraun mit grüner Fluoreszenz.

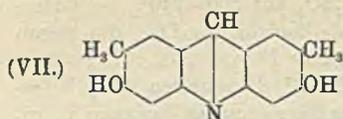
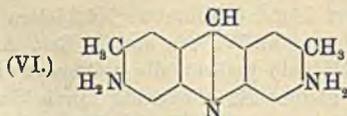
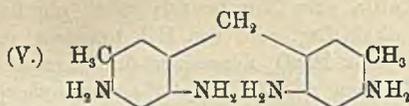
Zur Darst. von *p*-Nitro-*o*-kresol, (NO₂)⁴C₆H₃(CH₃)¹(OH)², diazotierten Vff. *p*-Nitro-*o*-toluidin in schwefelsaurer Fl. und trugen die klare Diazoniumlsg. langsam in sd. verd. H₂SO₄ (1 : 2) ein. Ausbeute 90—93% der Theorie. Gelbe Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 118°. — Geht beim Schüttelein seiner alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat in den *p*-Nitro-*o*-kresolmethyläther, (NO₂)⁴C₆H₃(CH₃)¹(OCH₃)², über. Gelbliche Nadeln aus A. oder Bzl. + Lg.; F. 71°; unl. in W., sonst zll. — Bei der Reduktion mit SnCl₂ + HCl schied sich das Doppelsalz, (C₉H₁₁ON·HCl)₂SnCl₂, in Nadeln ab, aus welchem NaOH den *p*-Amino-*o*-kresolmethyläther, (NH₂)⁴C₆H₃(CH₃)¹(OCH₃)², in Freiheit setzte. Ausbeute 80% der Theorie. Kristalle; F. 55°; Kp. 250—252°; gut l. in A., Bzl. u. Lg. — Chlorhydrat, C₉H₁₁ON·HCl. Nadeln; F. 269—270°; zl. in h. W., A., Eg. — Acetylderivat, (CH₃·CO·NH)C₉H₃(CH₃)¹(OCH₃)². Blättchen; F. 132°; zl. in A., Ä.; wl. in k. W. — Durch Verschmelzen des *p*-Amino-*o*-kresolmethyläthers mit Benzaldehyd und β-Naphtol bei 220° entstand das 2'-Methyl-3'-methoxy-9-phenyl-1,2-dihydrophenonaphhtakridin, C₂₅H₂₁ON, ein fast farbloses Kristallpulver vom F. 232 bis 234°; unl. in W., verd. SS.; wl. in A., Ä., leichter in sd. Bzl. mit blauer Fluoreszenz. — Aus den Mutterlaugen wurde das zugehörige 2'-Methyl-3'-methoxy-9-phenyl-1,2-phenonaphhtakridin, C₂₅H₁₉ON, als Pikrat gefällt. Gesamtausbeute an Leukoverb. + Farbbase 85,5% der Theorie. — Die Oxydation der ersteren gelingt quantitativ mit FeCl₃ in essigsaurer oder mit Brom in CCl₄-Lsg. Gelbe Blättchen aus Bzl.-Lg.; F. 205—206°; unl. in W.; ll. in Bzl., A., Ä.; l. in verd. SS.; die gelben Lsgg., besonders die äth., fluoreszieren stark blaugrün. — Das Nitrat, C₂₅H₁₉ON·HNO₃, wird aus der w. Lsg. der Base in 30%ig. Essigsäure durch verd. HNO₃ in goldgelben Prismen mit blauer Oberflächenfarbe gefällt; F. 224°; Lsg. in A. gelbgrün.

Erhitzt man Phenyl-2,4,2',4'-tetraamino-5,5'-ditolylmethan (II.) mit Resorcin auf 165°, schliesslich noch kurze Zeit auf 180—185°, so tritt folgende Rk. ein:



d. h. es entsteht unter Abspaltung von W. und 1,2,4-Toluyldiamin das 2-Methyl-3-amino-6-oxy-9-phenyldihydroakridin (neben der zugehörigen Farbbase, die beim Auskochen der Schmelze mit A. in Lsg. geht). Fast farbloses, in W., A., Bzl. unl. Pulver; ll. in A. + verd. NaOH. — 2-Methyl-3-amino-6-oxy-9-phenylakridin, C₃₀H₁₆ON₂. Orange Nadeln aus Anilin oder A.; F. 368—373°; swl. in Ä., Bzl. — Die gelben Lsgg. in verd. SS., Eg. und konz. H₂SO₄ fluoreszieren stark grün. — Chlorhydrat, C₃₀H₁₆ON₂·HCl. Gelbe bis gelbbraune Kristalle aus A. + HCl; ll. in A., Eg.; wird von W. teilweise zers. — Acetat, C₃₀H₁₆ON₂·C₂H₃O₂. Orangegelbe, bronceglänzende Nadeln; F. 187—193° unter Zers.; sehr hygroskopisch; die gelbe, wss. Lsg. fluoresziert grün; färbt Baumwolle gelb.

Das aus *m*-Toluyldiamin, (CH₃)¹C₆H₃(NH₂)^{2,4}, und Formaldehyd erhaltliche 2,4,2',4'-Tetraamino-5,5'-ditolylmethan (V.) geht nach CASSELLA & Co., DRP. 121 686 (C. 1901. II. 78), beim Erhitzen mit SS. in 2,7-Dimethyl-3,6-diaminoakridin (VI.) =



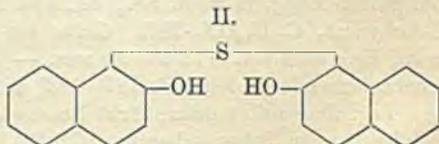
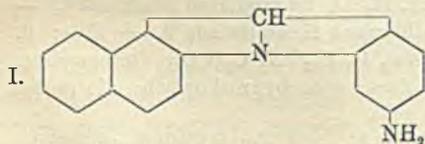
Akridingelb (vgl. ULLMANN, MARIĆ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 4308; C. 1902. I. 322) und dann in 2,7-Dimethyl-3,6-dioxyakridin (VII.) über. Letztere Verb. erhält man direkt, wenn man 2 g der Base V. mit 5,2 g konz. H₂SO₄ u. 7 ccm W. 12 Std. auf 220° erhitzt, den entstehenden,

dunklen, kristallinischen Nd. mit 5% ig. NaOH extrahiert, das auskristallisierende Na-Salz mit Essigsäure zerlegt und die Rohbase (Ausbeute 64% der Theorie) über das Acetylderivat reinigt. Gelbbraune Nadelchen aus Nitrobenzol; schm. oberhalb 360°; swl. in W., verd. SS., NH₃ mit gelber Farbe; in kaustischen Alkalien mit intensiv gelber Farbe und schwach grüner Fluoreszenz l.; unl. in Ä., Bzl.; swl. in A. und Eg., mit gelber Farbe u. grüner Fluoreszenz; das gleiche Aussehen zeigt auch die Lsg. in konz. H₂SO₄. — Na-Salz, C₁₅H₁₉O₂NNa. Orangegelbe Nadeln aus A. + einigen Tropfen NaOH; in W. und A. fast unz. mit gelber Farbe u. grüner Fluoreszenz, die besonders bei der alkoh. Fl. hervortritt, l. — Chlorhydrat, C₁₅H₁₃O₂N·HCl. Hellgelbe Nadelchen; wl. in W., besser in A. und Essigsäure, mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. — Mit Acetanhydrid erhitzt, geht das Na-Salz in 2,7-Dimethyl-3,6-diacetoxyakridin, C₁₅H₁₇O₄N, über. Prismatische Kristalle aus Bzl. oder A.; F. 202°; mit gelblicher Farbe in A. und Bzl. l.; durch verd. SS. u. Alkalien leicht verseifbar. — 2,7-Dimethyl-3,6-dibenzoyloxyakridin, C₂₉H₃₁O₄N, aus VII. und Benzoylchlorid in alkal. Lsg. Gelbe Blättchen aus Bzl.; F. 258°; Lsgg. in Bzl. mit Eg. gelb, in A. nach Zusatz von etwas S. ll.; durch NaOH nur sehr schwer verseifbar. — Chlorhydrat, C₂₉H₃₁O₄N·HCl. Gelbe Nadeln; F. 280–285°; swl. in W.; gut l. in A. und Eg. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3787–96. 25/11. [9/11.] 1905. Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

Fritz Ullmann und Emil Bühler, *Über Synthesen von Aminonaphtakridinen.*

In dem DRP. 130360 von J. R. GEIGY & Co. wird die Darst. von *Aminonaphtakridin* (Formel I.) aus *m*-Toluylendiamin, β -Naphtol und Schwefel beschrieben. Nach den Vff. liefert dieses Verf. die beste Ausbeute (19,4% der Theorie), wenn man 4 g salzsaures *m*-Toluylendiamin, 1,6 g Schwefel und 10 g β -Naphtol auf 180 bis 190° erhitzt. Dasselbe Aminonaphtakridin stellten die Vff. noch nach folgenden Methoden dar: durch zweistünd. Erhitzen von 9,1 g *Dioxydinaphtylsulfid* (Formel II.), 4 g salzsaurem *m*-Toluylendiamin und 5 g β -Naphtol auf 180–190° (Ausbeute 20%), aus 10 g *Anhydroformaldehyd-m*-phenylendiamin und 15 g β -Naphtol (Ausbeute 10,7%), aus 4 g β -Naphtol, 3 g *m*-Phenylendiamin und 2 g *Trioxymethylen* (Ausbeute 24,4%) u. aus 10 g *Dioxydinaphtylmethan*, 3 g β -Naphtol u. 5 g *m*-Phenylendiamin (Ausbeute 18,6%).



Das Aminonaphtakridinchlorhydrat, C₁₇H₁₉N₂·HCl, färbt tannierte Baumwolle orangegelb. Das Nitrat, C₁₇H₁₉N₂·HNO₃, bildet rote Nadeln.

Das *Dioxydinaphtylsulfid* (Formel II.) erhält man in einer Ausbeute bis zu 88% durch Eintragen von 24 g PbO in eine 160—170° w. Lsg. von 30 g β -Naphthol und 6,6 g Schwefel in 100 ccm Nitrobenzol. (Z. f. Farben- u. Textilchemie 4. 521—22. 15/11. 1905. Berlin. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Ch. Moureu u. A. Valeur, *Über das Spartein: Einwirkung von Jodmethyl; α - und α' -Jodmethylat; Jodhydrate des α - und α' -Jodmethylats.* (J. Pharm. Chim. [6] 22. 481—85. 1/12. 1905. — C. 1905. II. 262 u. 337.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu und A. Valeur, *Über das Spartein: Einwirkung von Jodäthyl; α - und α' -Jodäthylat.* (J. Pharm. Chim. [6] 22. 485—87. 1/12. 1905. — C. 1905. II. 495.) DÜSTERBEHN.

A. Kalähne, *Einige Eigenschaften der Strahlung des Chininsulfats.* Chininsulfat leuchtet beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen 100 und 180° und beim Wiederabkühlen kurze Zeit auf, wobei die umgebende Luft ionisiert wird. Die Ursache ist allein Wasserabgabe, bzw. Aufnahme, nicht die Temperaturänderung. Es ist ein von der Temperatur und der Wasserdampftension der Umgebung abhängiger Dissociationsprozess. Der Dissociationsdruck des Dampfes beträgt bei 20° wenige mm, bei 40° ca. 15 mm, bei 100° noch nicht 750 mm. Die Strahlungsintensität hängt von der Reaktionsgeschwindigkeit ab, die man ihrerseits beliebig ändern kann. Der Ionisationsgrad der Luft ist daher für die Rk. keine charakteristische Größe, nur die gesamte Entladungsmenge, die aber von der Natur der Umgebung und anderen Daten abhängt. Sie ist in H₂ größer als in Luft, in Luft größer als in CO₂; sie ist ferner bei Wasseraufnahme größer als bei Wasserabgabe. Durchdringende Strahlen werden bei dem Leuchten nicht ausgesandt, ob α -Strahlen oder ultraviolettes Licht, ist noch unentschieden. Im letzteren Fall wäre es Licht von sehr kleiner Wellenlänge. (Physikalische Ztschr. 6. 773—79. 9/11. [26/9.*] 1905. Heidelberg-Meran; Ann. der Physik [4] 18. 450—72.) W. A. ROTH-Berlin.

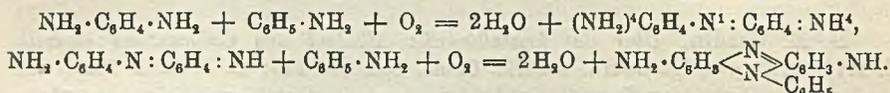
H. M. Gordin, *Über das kristallinische Alkaloid aus Calycanthus glaucus.* 2. Mitteilung. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 144; C. 1905. I. 1029.) In der vorliegenden Abhandlung berichtet Vf. über die Darst. von Salzen des *Calycanthins* u. über die ersten Verss. zur Aufklärung der Konstitution dieses Alkaloids.

Calycanthin, C₁₁H₁₄N₂·½H₂O. Nitrat, C₁₁H₁₄N₂HNO₃, gedrungene, weiße Prismen, die nur bei Ggw. von etwas freier HNO₃ umkristallisiert werden können, wird bei 202° gelb und schmilzt bei 208—209° zu einer roten, sich bald schwärzen- den Fl., ll. in h. W. u. h. A., swl. in der Kälte. Saures Sulfat, C₁₁H₁₄N₂·H₂SO₄·2H₂O, weiße, seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 76° in seinem Kristallwasser zu einer dicken, trüben Fl., die bei ca. 186° klar wird. Das wasserfreie Salz bräunt sich bei 180° u. schmilzt scharf bei 184°. Neutrales Sulfat, (C₁₁H₁₄N₂)₂H₂SO₄·2½H₂O, dem sauren Sulfat ähnliche Nadeln, die nicht in ihrem Kristallwasser, aber bei 226—227° schmelzen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 229°. Chloraurat, wird leicht reduziert und kann deshalb nur bei Ggw. von viel freier HCl erhalten, und muß mit HCl-haltigem W. gewaschen werden. Es hat die außergewöhnliche Zus. 3(C₁₁H₁₄N₂HCl·AuCl₃)·2C₁₁H₁₄N₂HCl·2½H₂O. Stark dichroitische (orange und gelbe), mkr. Nadeln, schmilzt bei 191—192° zu einer dicken, trüben Fl., die auch beim Erhitzen auf 250° nicht klar wird. Im Vakuum- exsikkator gibt es in wenigen Tagen alles W. ab und wird dunkelzimtbraun. Das wasserfreie Salz, das an der Luft wieder W. anzieht und orangefarbig wird, schm. bei 196°. Pikrat, C₁₁H₁₄N₂·C₆H₃(NO₂)₃OH·½H₂O, lange, gelbe, seidenglänzende Nadeln, die bei 185° zu einer schwarzen Fl. schmelzen, das wasserfreie Salz schm.

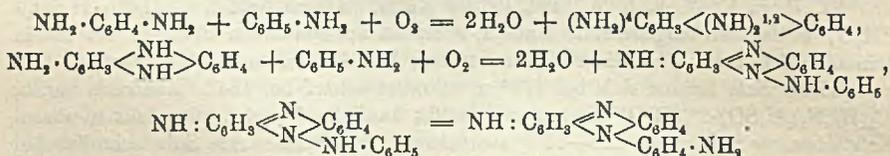
bei 186—187°; swl. in W. und A. Das neutrale Oxalat, $(C_{11}H_{14}N_2) \cdot H_2C_2O_4$, kann leicht durch Einw. von Oxalsäure auf eine Lsg. von überschüssigem Calycanthin in Aceton erhalten werden. Kleine, weisse Nadeln, die sich bei 195° dunkel färben und bei 231° unter Aufbrausen schmelzen, l. in h. W. und A., wl. in der Kälte. Ein saures Oxalat von normaler Zus. wurde nicht erhalten, dagegen das anormal zusammengesetzte saure Oxalat, $3(C_{11}H_{14}N_2 \cdot H_2C_2O_4) \cdot C_{11}H_{14}N_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$, weisse Nadeln, die sich bei 165° zu bräunen beginnen u. bei 205—206° unter Aufbrausen schm., ll. in W., wl. in A. u. Aceton. $HgCl_2$ -Doppelsalz, $(C_{11}H_{14}N_2HCl)_2 \cdot 2HgCl_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$, F. wasserhaltig 184°, wasserfrei 186—187°. Das neutrale Tartrat konnte in fester, aber nicht kristallinischer Form, ein saures Tartrat nur in halbfester Form erhalten werden.

Von den beiden N-Atomen des Calycanthins ist eines sekundär, da bei Einw. von $NaNO_2$ auf eine salzsaure Lsg. des Alkaloids *Calycanthinnitrosamin*, $C_{11}H_{13}N_2NO$, entsteht. Dunkelgelbe, federige Nadeln (aus Pyridin), bräunt sich bei 172° und schm. bei 175—176° unter Aufbrausen, gibt sehr deutlich die LIEBERMANNsche Nitrosork. Nach der Methode von HERZIG und MEYER konnte die Ggw. einer CH_3N -Gruppe nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1418—29. Nov. 1905. Northwestern. Univ. School of Pharmacy.) ALEXANDER.

Ph. Barbier u. P. Sisley, *Über die symmetrischen und asymmetrischen Phenosafranine*. (Forts. von Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 998; C. 1905. II. 1187.) Das asymm. Phenosafranin bildet sich, wie l. c. nachgewiesen ist, durch Oxydation eines äquimolekularen Gemisches von o,p-Diaminodiphenylamin und Anilin; es entsteht gleichfalls, u. zwar neben dem symm. Isomeren, bei der Oxydation eines Gemisches von 1 Mol. p-Phenylendiamin u. 2 Mol. Anilin. Die Einw. des p-Phenylendiamins auf Anilin in Ggw. eines Oxydationsmittels verläuft nach zweierlei Richtungen. Einmal tritt die Bindung des Diamins und Anilins in der p-Stellung zur Aminogruppe des Anilins ein unter B. eines Indamins, welches bei der Oxydation in Ggw. eines zweiten Anilinmoleküls symm. Phenosafranin liefert:



Im zweiten Fall tritt die erwähnte Bindung in der o-Stellung zur NH_2 -Gruppe ein unter B. eines Aminoazinkomplexes, der bei der weiteren Oxydation in den früher beschriebenen blauen Körper übergeht. Durch einfaches Erhitzen wird dieser in das asymm. Phenosafranin umgelagert:



Diese letztere Rk. ist, wenn in neutraler k. Lsg. gearbeitet wird, vorherrschend. Daher ist das kristallinische Phenosafranin des Handels ein Gemisch der beiden Isomeren; man trennt beide durch fraktionierte Kristallisation aus 2%ig. HCl, wobei ein blauvioletter Farbstoff, ein steter Begleiter der Phenosafranine, abfällt. Das Chlorhydrat des asymm. Phenosafranins bildet dunkelgrüne Blättchen, die kaum Metallglanz zeigen, dasjenige des durch Oxydation äquimolekularer Mengen von p-Diaminodiphenylamin u. Anilin gewonnenen symm. Phenosafranins harte, körnige Kristalle mit außerordentlich starkem Metallglanz. Vff. schlagen vor, das symm.

Phenosafranin *Indophenosafranin*, das asymm. *Azophenosafranin* zu nennen. Beide Chlorhydrate unterscheiden sich durch ihre Zus., Löslichkeit, Leitfähigkeit u. Absorptionskoeffizienten.

Die Chlorhydrate der beiden Safranine enthalten Kristallwasser, welches sie zwischen 120 u. 130° verlieren und im trockenen Zustande aus der Luft sehr rasch wieder aufnehmen. Das Chlorhydrat des Indophenosafranins kristallisiert mit 1,5, dasjenige des Azophenosafranins mit 3 Mol. W. 1 l W. von 24° löst 5,50 g des ersteren, 12,88 g des letzteren Chlorhydrats. Die Löslichkeit der beiden Chlorhydrate in NaCl-Lsgg. ist die folgende:

NaCl-Gehalt pro Liter:	50	25	10	5 g
Azophenosafraninchlorhydrat:	0,078	0,297	0,947	2,087 g
Indophenosafraninchlorhydrat:	0,037	0,070	0,240	0,331 g

Auch in verd. HCl ist das Chlorhydrat des Indophenosafranins schwerer l. als das Isomere; in n. HCl ist ersteres nahezu unl. Die Best. der Leitfähigkeit der wss. Lsgg. der beiden Chlorhydrate ergab, dafs bei gleicher Konzentration das Azochlorhydrat weit stärker leitet, als das Indoisomere, und dafs der Unterschied mit der Verdünnung wächst, dafs ferner die molekulare Leitfähigkeit des Indophenosafranins in den Verdünnungen von 0,625—2,50 g pro Liter so gut wie konstant ist, während diejenige des Azophenosafranins mit der Verdünnung wächst. Die mit Hilfe des Spektrophotometers von GOUY ausgeführten Messungen der Absorptionskoeffizienten liefsen erkennen, dafs das Indoisomere stärker gefärbt ist, als das Azoisomere.

Die aus den Chlorhydraten durch Natronlauge abgeschiedenen und aus W. unkristallisierten freien Basen unterscheiden sich ebenfalls durch Aussehen und Löslichkeit. Das Indophenosafranin bildet grüne, stark metallisch reflektierende Blättchen, die sich bei 20° in W. zu 2,23‰, in 90‰ig. A. zu 9,09‰ lösen, während das Azophenosafranin kleine, grüne, weit schwerere Kristalle vorstellt, die in W. zu 0,58‰, in 90‰ig. A. zu 18,08‰ l. sind. In Bezug auf das Färbevermögen zeigt das symm. Phenosafranin und das aus demselben dargestellte Phenosafraninazo- β -naphтол eine etwas blauere Nuance. Die Diazotierung verläuft beim symm. Phenosafranin rascher und vollständiger, als beim asymm. Isomeren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1190—98. 20/11. 1905.)

DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Th. Bokorny, *Nochmals über die Wirkung stark verdünnter Lösungen auf lebende Zellen.* Vf. weist auf die Giftigkeit gewisser Schwermetalle (*Kupfer-, Quecksilber- u. Silbersalze*) in ganz enormen Verdünnungen auf lebende Mikroorganismen hin. Das Plasma dieser Zellen nimmt genannte Metalle noch aus Lsgg. von 1:100 Millionen heraus. Vf. führt die Erscheinung auf eine Bindung des Metalles mit dem Plasmaeiweifs zurück, wodurch unlösliche, bezw. nicht diffusionsfähige Metall-eiweifsverb. entstehen. Die Zellen sammeln aus den verd. Lsgg. das Metall gewissermaßen auf. Auch für *Anilinfarben* zeigen viele Zellen ein weitgehendes Aufsammelungsvermögen. Nimmt man grofse Mengen der Lsg. von Anilinfarbe und minimale Quantitäten der lebenden Zellen, so wirkt die Farblsg. auch tödlich. Dies zeigte sich deutlich bei *Diamantfuchsin, Fuchsin, Methylviolett, Viktoriaviolett* wird durch Hefe z. B. aus der Lsg. vollständig bis zu ihrer Entfärbung entfernt. Auch *Safranin, Methylenblau* wurden von den Zellen an sich gerissen. Farbstofflsgg. von 1:1.000.000; ja sogar von 1:1.000.000 können lebende Zellen mit voller Sicherheit abtöten. Die Frage nach der Giftigkeit der Anilinfarben fällt mit der nach ihrem

Fällungsvermögen zusammen. Auch *Tannin* u. die gewöhnliche *Gerbsäure* verbinden sich mit dem Eiweiss des Plasmas der Zellen. Sie sterben aber nicht so rasch ab. Ebenso verhalten sich *Katechugersäure* und *Moringersäure*. In 1% u. 0,1%iger H_2SO_4 sterben Infusorien rasch ab, in 0,01% tritt keine Einw. mehr ein. *HCl* wirkt noch in 0,001%ig. Lsg. Die Empfindlichkeit der einzelnen Zellen ist verschieden u. richtet sich nach der Reaktionsfähigkeit. *Weinsäure* ist erst in 0,01%ige Lsg. unwirksam. Vf. untersuchte weiterhin Mineralbasen, so $Ca(OH)_2$, $K(OH)$, *Dinatriumphosphat* (wirkt sehr kräftig), Na_2CO_3 . Die einzelnen Zellen verhalten sich recht verschieden. — *Kaffein* in 0,1%ig. Lsg. wirkt zwar nicht giftig, ruft jedoch Zellveränderungen hervor, die jedoch rückgängig gemacht werden können. — Vf. führt auch die Wrkg. des Strychnins auf dessen Bindung mit Eiweiss zurück. Ebenso sollen *essigsäures Chinin*, *salzsaures Nikotin*, *Morphiumacetat* wirken. Bekannt ist die große Giftwrkg. der *Blausäure*. Niedere Organismen sind viel resistenter als höhere. *Formaldehyd* reagiert noch in großen Verdünnungen mit dem Plasmaeiweiss, ebenso auch andere Aldehyde, z. B. *Paraldehyd*, *Äthylaldehyd*. *Hydroxylamin* u. *Phenylhydrazin* wirken gleichfalls giftig. — Untersucht wurden ferner *Schwermetallsalze*, *salpetersaures Quecksilberoxyd*, $AgNO_3$, $CuSO_4$, $ZnCl_2$, $AuCl_3$, *Bleiacetat*, $FeSO_4$, $NiSO_4$, $Cr(NO_3)_3$, $MnSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, *Uransalze*, *Überschwefelsäure*. Kein einziges dieser Salze ist unschädlich, viele sind reaktionsfähig gegen lebendes Plasma. Auch die *Halogene* äussern noch in grosser Verdünnung Giftwirkung, ebenso H_2O_2 , *übermangansaure Salze*, $KClO_3$. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die im Original S. 218—222 wiedergegebene tabellarische Zusammenstellung verwiesen. (PFLÜGERS Arch. 110. 174—226. 8/11. 1905.)

ABDERHALDEN.

Th. Bokorny, *Übereinstimmendes Verhalten der Metalle der Kupfergruppe (Kupfer, Quecksilber, Silber) gegen Zellen der niederen Pflanzen*. Vf. hat früher schon festgestellt, dass *Kupfersalze* in grossen Verdünnungen noch giftig auf lebende Zellen wirken u. in ihnen aufgenommen werden. Auch *Quecksilber* u. *Silber* wirken so. Aus Verdünnungen von 1:1000000 reagieren diese Metalle noch auf das Protoplasmaeiweiss. *Bleisalze* reagieren bei einer Verd. von 1:100000 nur noch wenig. Noch weniger wirksam ist *Eisenvitriol*. In *Eisenchloridlsg.* von 1:100000 gingen Spirogyren innerhalb 24 Stunden nicht zugrunde. Auch die anderen Metallsalze wirken viel weniger giftig als die Vertreter der Kupfergruppe. Spirogyren und Cladophoren sterben in $AgNO_3$ -Lsg. von 1:1000000 bei Aufbewahrung der Lsg. im Dunkeln nach 3 Tagen. Mit HCl und H_2S färben sich die Zellen schwarz. Diese Rk. gelingt sogar mit Verdünnungen von 1:10000000. Auch in Lösungen von 1:100000000 starben alle Zellen binnen 3 Tagen ab. Auch *Sublimat* wirkt in enormen Verdünnungen noch schädlich auf Zellen ein. Vergl. auch vorst. Ref. (Chem.-Ztg. 29. 1201—2. 18/11. 1905.)

ABDERHALDEN.

Andreas Kleemann, *Untersuchungen über Malzdiastase*. Nach kritischer Würdigung der bisher vorgeschlagenen Verff. zur Best. der *diastatischen Kraft* schildert Vf. ein hierfür geeignetes Verf., das sich an das von ROBERTS zur Best. der Verdauungskraft des Speichels und Pankreassaftes angegebene anlehnt, und das, wie Vf. zeigt, auch bei Ggw. von Gerstendiastase die Menge der Malzdiastase zu bestimmen gestattet. Man versetzt je 10 ccm einer 2% trockene l. Stärke (nach LINTNER) enthaltende Lsg., die sich in Reagensgläsern aus Jenaer Glas mit Marke bei 15 ccm befinden, mit steigenden Mengen eines Malzauszuges 1:200, bzw. 1:500 (bei Darmmalz 2,5—5, bei Grünmalz 1,0—2,5 Tle. Malztrockensubstanz auf 100 Tle. wasserfreie Stärke), füllt auf 15 ccm auf, erwärmt 3 Stdn. auf genau 55°, kühlt rasch ab, gießt je 5 ccm in weisse, 200 ccm W. enthaltende Medizinflaschen und setzt je 5 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. zu. Aus derjenigen Lsg., die den gleichen rein-

gelben Farbenton (achromatischer Punkt) zeigt wie mit Jodlsg. allein versetztes W., berechnet sich die durch 1 Tl. Malztrockensubstanz verzuckerten Teile wasserfreier l. Stärke, welche Zahl mit F. J. bezeichnet wird.

Außerdem hat Vf. das Fermentationsvermögen nach der Reduktionsmethode (F. M.) bestimmt, indem je 10 ccm derselben Stärkelsg. mit steigenden Mengen Malzauszug 3 Stunden bei 55° behandelt, abgekühlt und nach Zusatz von 20 ccm FEHLING'scher Lsg. 10 Min. im sd. Wasserbade erhitzt werden. Hier berechnet sich aus der Lsg., in deren Filtrat kein Cu mehr nachweisbar ist, wieviel Teile wasserfreier Stärke durch 1 Tl. Malztrockensubstanz so weit verzuckert wird, daß daraus 77,5% Maltose gebildet werden. Bei gutem *Grünmalz* ist das Fermentativvermögen F. J. ziemlich konstant 3,0—3,2 mal größer als F. M., bei 4 Sorten Darrmalz war F. J. 3,28—5,0 mal größer als F. M. Man wird also bei Darrmalz Aufklärung über das Verhältnis des Zuckerbildungs- zum Stärkeumwandlungsvermögen erhalten können. Bei Verwendung von Auszügen aus Gerste- u. Malzgemischen zeigte sich, daß der Gerstediasase bei F. M. eine stärkere Mitwrkg. zukommt als bei F. J. Außerdem ist die Jodmethode einfacher auszuführen.

Mit Hilfe der beiden Methoden hat Vf. zu ermitteln gesucht, in welcher Weise die B. der Diastase vom Wassergehalt der *Gerste* abhängig ist. Neben Quellverss. wurden Keimverss. bei 10, 17,5 u. 23° (es wurde ein besonderer *Keimapp.* verwendet, in dem bei konstanter Temperatur die eintretende Luft stets vollkommen mit Feuchtigkeit gesättigt war), ferner Verss. ohne Einquellen, aber mit wiederholter Wasserzufuhr während des Keimens und endlich Keimverss. in fließendem W. ausgeführt. Hierbei hat sich der Hauptsache nach ergeben, daß es für dieselbe Gerstensorte für jede Keimtemperatur einen bestimmten Wassergehalt der Gerste gibt, bei dem die größte Menge Diastase gebildet wird, daß es auch darauf ankommt, wie die Wassermenge zugeführt und aufgenommen wird, und daß die durch den Atmungsprozess verursachten Substanzverluste um so größer sind, je größer die Menge W. ist, die beim Weichen oder sonstwie während des Keimens von der Gerste aufgenommen wird. Der Verlauf der Diastasebildung läßt sich nach den vom Vf. angegebenen Methoden in befriedigender Weise verfolgen. (Landw. Vers.-Stat. 63. 93—134. München. Agrik.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) MACH.

Giacomo Rossi und Sante de Grazia, *Histologische und chemische Untersuchungen über die Zersetzung der Pflanzen*. Lebendige, in W. getauchte Erbsenpflänzchen wurden, wie Vf. u. CAPRARIS früher (Arch. d. Farmacol. sperim. 3) gezeigt hatten, vom *Bac. Comesii* völlig mazeriert. Es konnte aber bisher nicht festgestellt werden, ob in nebenher erprobten Kartoffelstücken *Bac. Comesii* nur die intrazellulären Pektinstoffe oder auch die Zellwände selbst auflöst. Neuere Verss. mit *Medicago sativa* bewiesen, daß von *Bac. Comesii* sowohl die Pektinstoffe, als auch die Zellulose angegriffen werden.

Es wurden dann Verss. über die durch Einw. einiger Mikroben erfolgenden Veränderungen der Zellwände ausgeführt. Dazu dienten Hanfstengel u. als Organismen *Bakt. coli*, *Bac. Comesii* und *mesentericus*; eine Probe wurde mit einem Tropfen Fl. des im Freien mazerierenden Hanfgutes geimpft, eine andere zur Kontrolle steril gelassen. Die Dampfsterilisation und der nachfolgende Aufenthalt im Thermostaten bedingte einen größeren Verlust an Trockensubstanz des Hanfes, als bei der freien Röste. Es ist also nicht unbeschränkt geboten, die Vorgänge bei der Mazeration dampfsterilisierten Hanfes mit der natürlichen Röste zu vergleichen. Der Verlust an Trockengewicht hängt von dem einwirkenden Organismus ab und kann bei Anwendung von Reinkulturen eines einzigen Mikroben sogar höher ausfallen, als bei gemischter Einw. verschiedener Bakterien. *Bac. Comesii* hatte sich als kräftigster Mazerator erwiesen. Nach der Mazeration war der Zellulosegehalt

vermehrt; es fand eine „Zelluloseanreicherung“ statt. Die Pektinstoffe nahmen ebenfalls zu, mit Ausnahme der Probe mit *Bac. Comisii*, der dem natürlich auströstenden Bakteriengemische am ähnlichsten einwirkte. Bei seiner Ggw. schwanden ca. $\frac{3}{5}$ der ursprünglich vorhandenen Pektinstoffe. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 212—15. 23/9. [Mai] 1905. Portici [Neapel.] Landw. bakt. Lab. Kgl. Landw. Hochschule.) PROSKAUER.

Ruggero Schiff-Giorgini, *Untersuchungen über die Tuberkelkrankheit des Ölbaumes*. Der von ARCANGELI festgestellte Erreger der erwähnten Krankheit, der *Bac. oleae*, ist vom Vf. näher studiert worden. Er ist aerob und beweglich, besitzt mehrere Geißeln und bildet Sporen, welche zur Verbreitung der Krankheit wesentlich beitragen. — Der Bacillus scheidet massenhaft Amylase aus, welche die Stärke der Pflanze in weiter Umgebung hydrolysiert. Darauf ist wahrscheinlich die Beschädigung der Wirtspflanze zurückzuführen. Außerdem gewinnt der Saft der lebenden Zellen bis zu einer gewissen Entfernung um die Infektionsstelle kräftige lytische, agglutinierende u. bakterizide Wirksamkeit gegen *Bac. oleae*. Diese Wrkkg. gehen beim Kochen verloren; es handelt sich also um Antikörperbildung, wie sie schon längst bei Tieren bekannt ist. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 200 bis 211. 23/9. [Mai] 1905. Pisa. Pathol. Inst. Kgl. Univ.) PROSKAUER.

C. Delezenne, *Aktivierung des Pankreassaftes durch Calciumsalze*. Gleichwie NaF (1—2% ig. Lsg.) die verdauende Wrkg. des Pankreassaftes aufhebt (C. r. de la Société de Biologie 1901. 1164), hindert es auch die Wrkg. der Enterokinase auf den Pankreassaft. Um zu eruieren, ob die hemmende Wrkg. des NaF in einer Bindung der Calciumsalze, die bei der B. der Kinase eine Rolle spielen könnten, besteht, untersuchte Vf. die Wrkg. der Calciumsalze auf den inaktiven Pankreassaft. Bei gewissen Konzentrationen konnte ein aktivierender Einfluss der Ca-Salze nachgewiesen werden. Die Wrkg. ist jedoch nicht mit der der Kinase identisch. Möglicherweise wird ein Proferment im Pankreassaft durch das Ca in ein Ferment mit den gleichen Eigenschaften wie die der Kinase des Darmsaftes übergeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 781—84. [13/11.* 1905.]) RONA.

P. Mazé, *Die Mikroben in der Käseindustrie. III. Die Fermente des Kaseins*. Die in der Milch sich entwickelnden Bakterien wandeln das Kasein in die lösliche Form um; sie erzeugen die *Kasease*. Nur die abgebauten Eiweißstoffe der Milch können den Milchbakterien den erforderlichen N als Nahrung bieten. Dieser Abbau ist einmal von der Menge der Kasease, dann aber auch von der Rk. der Milch abhängig. Die B. von Essig- und Milchsäure vernichtet die Kaseasewrkg., das Kasein gerinnt und wird in diesem Zustande nicht mehr von der Kasease gelöst. Bei Ggw. von Mikroben, wie Tyrotrix, Oidium, Mykodermen, die Laktose entweder nicht vergären oder sie völlig bis zur CO₂ abbauen, wird die B. von Kasease bedeutend gefördert; desselbe gilt für die NH₃-Bildner; da das NH₃ Kasein 1, so findet eine kombinierte Wrkg. von NH₃ und Kasease statt, die eine starke Zers. des Kaseins zur Folge hat. Vf. beleuchtet die Rolle, welche die einzelnen Fermente bei der Käsercifung spielen. (Ann. Inst. Pasteur 19. 481—93. 25/8. 1905; Sep. vom Vf.) PROSKAUER.

R. O. Herzog, *Über den Temperatureinfluss auf die Entwicklungsgeschwindigkeit der Organismen*. Bezugnehmend auf die Mitteilung von ABEKG über das im Titel erwähnte Thema (Z. f. Elektrochemie 11. 528; C. 1905. II. 837) weist Vf. auf seine Unterss. über die *Biologie der Hefe* hin (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 396; C. 1903. I. 1236), in denen er zeigen konnte, daß die VAN T'HOFFsche Regel bezüglich der Temperaturkoeffizienten der chemischen Vorgänge auch für die Askosporenbildung

der Hefe gilt: in einem bestimmten engen Intervall entspricht der Temperaturzunahme von 10° etwa eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Entwicklungsgeschwindigkeit. An einigen weiteren Beispielen, wie die Askosporenbildung der Hefe nach HANSEN, die Generationsdauer der Hefe (PEDERSEN), Keimung von Pflanzensamen (HABERLANDT, CANDOLLE), Entwicklung von Fischeiern (HERTWIG, PETER) wird der Gültigkeitsbereich dieser Regel demonstriert. Im großen und ganzen zeigen die angeführten Tabellen deutlich, daß in einem bestimmten Intervall der Entwicklungskurve die Temperaturkoeffizienten pro 10° (Q_{10}), wie bei chemischen Vorgängen in der Nähe von 2—3 liegen, u. zwar meistens gerade für das Kurvenstück, in welchem der Vorgang am günstigsten für den Organismus verläuft. Bei etwas steigender Temperatur fallen die Temperaturkoeffizienten. — Der Sinn der angeführten Regel kann nur der sein, daß in einem bestimmten Temperaturintervall bei den Entwicklungsvorgängen chemische Prozesse eine Hauptrolle haben dürften. — Bei tieferen Temperaturen, die aber noch keineswegs in der Nähe von 0° liegen müssen, sondern bei manchen Pflanzen, Bakterien bei 15 — 20° , steigen die Werte von Q_{10} stark an. Hier sind also die Geschwindigkeiten viel kleiner als im „normalen“ Bereich der Kurve. (Z. f. Elektrochemie 11. 820—22. 17/11. [26/10.] 1905. Karlsruhe. Chem. Inst. der techn. Hochschule.) RONA.

R. Abegg, *Noch ein Beitrag zum Temperatureinfluss auf Lebensprozesse*. Vf. zeigt an zwei weiteren Beispielen die Gültigkeit der VAN'T HOFF'schen Regel (siehe vorstehendes Referat) bei den vitalen Vorgängen. Das erste betrifft die CO_2 -Produktion des Frosches (*Rana esculenta*). (H. SCHULZ, PFLÜGERS Arch. 14. 90.) Wie es aus der Tabelle ersichtlich ist, beträgt der Wert des Temperaturkoeffizienten pro 10° innerhalb der „Behaglichkeitsgrenzen“ des Tieres, 14 — 25° , etwa 2. Bei tieferen und höheren Temperaturen wird er erheblich größer. — Ferner ergaben Messungen der CO_2 -Produktion bei Kaninchen bei variierten Körpertemperaturen für Q_{10} den Wert 1,9. (PFLÜGER, PFLÜGERS Arch. 18. 355.) Bei Überschreiten der „Behaglichkeitsgrenzen“ durch sehr kalte Bäder war der Wert für Q_{10} nicht mehr n. (Z. f. Elektrochemie 11. 823. 17/11. [7/11.] 1905. Breslau.) RONA.

O. Loewi und T. Ishizaka, *Über die Wirkung von Muskarin auf das nicht oder unzureichend gespeiste Froschherz und die Gegenwirkung von Calciumsalz*. Die Muskarinvergiftung des in situ belassenen oder isolierten u. künstlich gespeisten Froschherzens bewirkt bekanntlich zunächst Abnahme der Schlagfolge. Die diastolische Ausdehnung des Herzens nimmt zu, die systolische Zusammenziehung wird meist schwächer, und schließlich tritt Stillstand in Diastole ein. Die Anspruchsfähigkeit des Ventrikels ist dabei kaum herabgesetzt. Die Ursache des Ventrikellstillstandes ist offenbar der Ausfall der natürlichen Reize. Auch der Vorhof kommt zum Stillstand, jedoch aus anderer Ursache. Er verliert die Fähigkeit, sich zu kontrahieren. Bei unzureichender Zirkulation büßt auch der Ventrikel seine Kontraktionsfähigkeit ein. Als Ursache erwies sich das Fehlen von Kalk, denn bei Zufuhr von CaCl_2 blieb die Kontraktilität erhalten. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 593 bis 595. 18/11. [8/11.] 1905. Wien. Pharmak. Inst.) ABDERHALDEN.

Eduard v. Zebrowski, *Zur Frage der sekretorischen Funktion der Parotis beim Menschen*. Die Sekretion der Parotis beim Menschen ist verschieden. Die Eigenschaften der Sekretion sind abhängig von der Gesamtheit der physikalischen und chemischen Eigenschaften, die der Reizstoff im Augenblicke der Berührung mit der Mundschleimhaut besitzt. Die Quantität des Reizstoffes beeinflusst hauptsächlich die Schnelligkeit der Sekretion. Sie ist etwa der Quadratwurzel aus der Quantität des Reizstoffes proportional. Die Intensität der Reizstoffe beeinflusst die

Quantität und Qualität des Speichels. Der Kauakt ist von grossem Einfluss. Je mehr Asche der Speichel enthält, um so alkalischer ist er. Die digestive Kraft des Speichels ist um so gröfser, je gröfser sein Gehalt an organischer Substanz ist. (PFLÜGERS Arch. 110. 105—73. 8/11. 1905. Kiew. Medizin Klinik.) ABDERHALDEN.

Max Schreuer, *Über die Bedeutung überreichlicher Eiweissnahrung für den Stoffwechsel*. Bekanntlich nimmt das Eiweiss der Nahrung eine Sonderstellung ein. Während Fett und Kohlehydrate bei reichlicher Zufuhr keine Steigerung des Stoffwechsels bewirken, indem die Überschüsse einfach als Reserven deponiert werden, folgt über lange Zeit fortgesetzter Ernährung mit grosfer Eiweissmenge eine starke Steigerung des Sauerstoffverbrauchs. Vf. prüft die Frage, ob ein Eiweissumsatz mit einer an überschüssigem Eiweiss reicheren Nahrung möglich ist, u. findet, dafs dies tatsächlich der Fall ist. Es findet eine Vermehrung des funktionierenden Zellmaterials statt. Diese Anreicherung des Körpers mit aktiver Zellmasse ist jedoch keine dauerhafte; vielmehr zeigt der Körper das deutliche Bestreben, sich auf den alten Status, der vor der Überfütterung mit Eiweiss bestand, wieder einzustellen. (PFLÜGERS Arch. 110. 227—53. 8/11. 1905. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. kgl. landw. Hochschule.) ABDERHALDEN.

Angelo de Dominicis, *Über die Art der Giftwirkung der Blausäure*. Im Verfolg früherer Verss. (cf. C. 1905. II. 265) konnte Vf. nach Zufuhr bedeutender Blausäuremengen (3 ccm einer 5 % ig. Lsg.) per os bei 6,5—11 kg schweren Hunden bei der Obduktion deutlichen Blausäuregeruch im Gehirn, aber nicht im Blute feststellen, während der chemische Nachweis der Blausäure (durch Überführung in Berlinerblau) im Blute stärker ausfiel, als in der gleichen Gewichtsmenge Gehirn. Um zu untersuchen, ob die im Gehirn nachgewiesene Blausäure nur im Blute dieses Organes enthalten ist, wurde ein wss. Auszug vom Gehirn von bestimmtem Hämoglobingehalt, und dieselbe Menge einer verd. Blutlg. desselben Tieres vom gleichen Hämoglobingehalt chemisch auf Blausäure untersucht, wobei der Gehirnauszug deutliche, die Blutlg. keine oder nur Spuren von Berlinerblau zeigte. — Vf. nimmt daher eine gewisse chemische Affinität der Blausäure zur nervösen Substanz an. Die Blutveränderungen bei der Vergiftung würden einen Schutz gegen das Gift bilden, indem die gröfsere chemische Verwandtschaft des Blutes zur Blausäure die Wrkg. der freien Blausäure auf das Centralnervensystem hemmte. (Boll. Chim. Farm. 44. 737—39. November. 1905. Pavia. Univ.-Inst. f. gerichtl. Medizin.) RONA.

Oskar Schultze, *Über die Frage nach dem Einfluss des Lichts auf die Entwicklung und Pigmentierung der Amphibieneier und Amphibienlarven*. Auf Grund ausgedehnter Unterss. kommt Vf. zum Schlusse, dafs alle Strahlengattungen in gleicher Weise auf die Entw. der Eier von Amphibien und von deren Larven einwirken. Ein besonderes Verhalten des kurzwelligen Lichts wurde nicht beobachtet. Wenn auch in Einzelfällen ein Einfluss der Belichtung auf die Pigmentbildung zweifellos besteht, so ist die Entw. des Pigments doch ein mit der Gesamtentw. des betreffenden Tieres so innig verknüpfter, durch die Vererbung fixierter Vorgang, dafs von einer allgemeinen Abhängigkeit von der Belichtung keine Rede sein kann. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 917—28. 9/11. [26/10.*] 1905.)

ABDERHALDEN.

A. Heffter, *Studien über das Verhalten des Arsens im Organismus*. Vf. verfolgte an Menschen und Hunden die Ausscheidung des Arsens im Harn und Kot; seine Ablagerung in den Haaren und der Leber. Die angewandte Methode der Arsenbest. war kurz folgende. Die zerkleinerten Organe werden mit Kaliumchlorat und Salzsäure möglichst zerstört, dann filtriert, das chlorfreie, erwärmte Filtrat an-

dauernd mit H_2S behandelt. Der entstandene Nd. wurde abfiltriert, gewaschen und mit erwärmter Ammoniakflüssigkeit behandelt, die filtrierte Lsg. eingedampft und mit HNO_3 oxydiert. Nach Verdampfen der überschüssigen HNO_3 wurde der Rückstand mit Na_2CO_3 übersättigt und nach dem Trocknen mit Salpeter-Soda oxydiert. War viel Arsen vorhanden, so wurde die Lsg. mit NH_3 alkalisch gemacht u. mit Magnesiamixtur gefällt. War der Arsengehalt gering, so wurde die Lsg. der Schmelze mit H_2SO_4 eingedampft, die viel Dämpfe von Schwefelsäure zeigten. Nach dem Erkalten wurde die M. in W. gelöst, 15 ccm konz. H_2SO_4 zugefügt, und die Lsg. auf 100 ccm aufgefüllt. Die Best. des Arsens erfolgte dann durch Wägung des erzeugten Arsenspiegels. — Bei lang dauernder Eingabe von Arsen per os (zuletzt täglich 0,055 g As_2O_3) an einen Hund, fand Vf. etwa 4% im Harn, 13,7% im Kot wieder. Bei subkutaner Eingabe erscheinen von der eingespritzten Arsenmenge 18—19% im Harne und ein sehr kleiner Teil in Fäces wieder. Verss. an Menschen ergaben dasselbe Resultat. — Vf. bestätigt die schon von SCHIFF und anderen festgestellte Tatsache, daß Arsen in den Haaren abgelagert wird. Man findet die Haare noch arsenhaltig, wenn nach Einnahme des Gifts Monate und Jahre verstrichen sind und die Leber und Knochen bereits arsenfrei gefunden werden. Die Leber sammelt einen großen Teil des Arsens an. — Vf. diskutiert zum Schluß die über die Bindungsart des Arsens im Organismus und speziell in der Leber bestehenden Hypothesen. Die Annahme, daß Arsen an Glycerin gebunden in das Lecithinmolekül eintritt und die Glycerinphosphorsäure ersetzt, entbehrt nach den Verss. des Vfs. eines experimentellen Beweises. Wahrscheinlicher ist aber, daß das Arsen an Nukleine gebunden ist. Es läßt sich durch Pepsinsalzsäure aus der Leber ein Prod. gewinnen, das gegen dieses Ferment widerstandsfähig ist und den größten Teil des Arsens der Leber in sich schließt. Es handelt sich jedoch kaum um eine feste Bindung. Es ist im Gegenteil das Arsen nur adsorbiert. Auch tote Eiweißstoffe „binden“ Arsen. (Arch. internat. de Pharmacodynamie et de Thérapie 15. 399—417. Sep. v. Vf. Bern. Inst. f. medicin. Chemie u. Pharmakologie.)

ABDERHALDEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Meyer, *Apparat für die Kultur von anaeroben Bakterien und für die Bestimmung der Sauerstoffsminima für die Keimung, Wachstum und Sporenbildung der Bakterienspezies*. Der App. besteht aus der Luftpumpe, dem Kulturvakuum u. dem Kulturmanometer. Um ein feuchtes Vakuum mit 22 mm Druck bei 21° C. (0,7 mg O im l enthaltend) zu erzielen, genügt die Münchener Wasserstrahlpumpe mit Hemmung. Eine größere Verdünnung erzeugt man mit der GERYKSchen Luftpumpe (FLEUSS' Patent) von A. PFEIFFER in Wetzlar. Vf. beschreibt dieselbe und ihre Art der Anwendung für die Anaerobenzüchtung. Das Saugrohr der Pumpe ist mit einer Trockenröhre verbunden, von welcher ein Kautschukschlauch zum Kulturvakuum führt. Sie hat den Zweck, das Öl der Pumpe frei von W. zu erhalten u. zugleich die Gase und Dämpfe, die aus den Bakterienkulturen entweichen können, soweit wie möglich zu absorbieren. Als Trockenröhre benutzt Vf. ein besonders gebautes U-Rohr, dessen einer Schenkel ein aus Glasrichterchen bestehendes Gestell mit P_2O_5 enthält; der andere Schenkel ist mit Bimssteinschwefelsäure beschiekt. Eine am U-Rohr angebrachte Kugel dient zur Aufnahme der abtropfenden H_2SO_4 . Die Rohre sind mit Glasstöpseln verschlossen und durch Vaseline abgedichtet. — Das Kulturvakuum besteht aus einem Cylinder mit Tubusdeckel, der mit eigenartigem Hahnbolzen verschlossen werden kann. — Das Kulturmanometer besteht aus einem Schalenstativ, das dazu dient, Kulturschalen aufzunehmen u. das Mano-

meter zu tragen. Die Best. der Höhe der Hg-Säule des Manometers kann bis auf ca. 0,5 mm genau ausgeführt werden, so daß ca. 0,17 mg O im l mehr oder weniger gefunden werden könnten, als der Tatsache entsprechen würde.

Die App. können Verwendung finden zur Kultur und zur Trennung verschiedener O-empfindlicher Bakterienspezies, sowie zur Best. der O-Minima für Sporenbildung, -keimung und Wachstum der Spezies. Vf. erklärt die Verhältnisse, die im App. herrschen können, und die Berechnung des O-Gehaltes im l der verd. Luft des Kulturvakuum. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 337—49. 28/10. 1905. Marburg.)

PROSKAUER.

Hans H. Pringsheim, *Über den Ursprung des Fuselöles und eine Alkohol bildende Bakterienform.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 486; C. 1905. I. 687.) Vf. zeigt, daß die Zus. der Fuselöle verschiedener Gärmaterialien eine auffallend übereinstimmende ist, daß sie unter n. Umständen an höheren Alkoholen neben Amylalkohol Propyl- und Isobutylalkohol in größerer Menge und Alkohole mit mehr C-Arten in geringer Menge enthalten, und daß n. Butylalkohol in ihnen nicht vorkommt. Alle Bildner höherer Alkohole unter den Bakterien erzeugen vorzugsweise n. Butylalkohol; Amylalkohol wurde aber bisher als Bakteriengärprod. noch nicht in falsbarer Menge nachgewiesen. Vf. führt die Bakterien an, die höhere Alkohole produzieren, und hebt hervor, daß n. Propylalkohol von den EMMERLINGschen Kartoffelbakterien, Isopropylalkohol von dem Kartoffelbacillus PRINGSHEIM, Isobutylalkohol vom GRIMBERTschen Bac. orthobutyricus und n. Butylalkohol von einer größeren Menge von Bakterien neben Buttersäure, angeblich in Abwesenheit von Buttersäure vom BEIJERINCKschen Granulobakter butylicum, dem „Butylferment par excellence“, gebildet werden. Das WINOGRADSKISCHE Clostridium Pasteurianum wird durch die Art sowohl der C-, wie der N-Nahrung sehr in Bezug auf die B. von Alkoholen beeinflusst. WINOGRADSKI gibt an, daß es A., n. Propyl-, Isobutyl- und n. Butylalkohol erzeugen könne. Die Alkoholbildner unter den Bakterien, mit Ausnahme des letzteren, liefern weit größere Mengen Buttersäure, als der Zus. des Fuselöles entspricht. Infolgedessen ist die Theorie der Fuselölbildung durch Bakterien aufzugeben, u. an ihrer Stelle muß man die B. höherer Alkohole auf die Zers. des Hefeciweißes zurückführen.

Im 2. Teile werden die Bakterien des Typus *B. mobilis non liquefac.*, die aus Kohlehydraten Buttersäure bilden, zusammengefaßt; es wird ihre bewiesene u. vermeintliche Identität kritisiert und angeführt, daß manchen Arten — sicher der aus amerikanischer Kartoffel — die Fähigkeit zukommt, konstant höhere Alkohole zu liefern. Weiterhin wird auf verschiedene Einzelheiten des Wachstums und der Sporenbildung der Anaeroben hingewiesen. Beim Zusammenwirken eines Buttersäurebacillus und des *Sacchar. cerevisiae* auf eine mit Malz hydrolysierte Kartoffelmärische ließen sich höhere Alkohole nicht nachweisen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 300—21. 28/10. [Juli.] 1905. Cambridge. Mass. Chem. Lab. HARVARD-UNIV.)

PROSKAUER.

B. Gosio, *Indikatoren des Bakterienlebens und ihre praktische Bedeutung.* Die Tellurite und Selenite können als gute Erkennungszeichen des Bakterienlebens gelten, da sie durch Mikroben zers. u. in gefärbte (schwarze, bezw. rote) Reduktionsprod. umgewandelt werden, welche die Mikroorganismenzellen pigmentieren. Die Tellurite bieten in dieser Hinsicht die größte Garantie, teils weil sie beständig sind, teils weil die farbige Rk. leichter wahrzunehmen ist. Die Keime müssen sich gut entwickeln können u. eines aktiven Stoffwechsels fähig sein, um das Kaliumtellurit zu reduzieren. Die Dosis des letzteren darf nicht über die Grenzen hinausgehen, jenseits welcher die Mikroorganismen sie nicht mehr vertragen. Nicht alle

Kulturböden sind der Rk. gleich günstig; in Nährbouillon und Milch tritt sie am leichtesten hervor, in anderen, in denen besonders Eiweiß vorherrscht (z. B. den Seris) vollzieht sich die Reduktion mit einer gewissen Verzögerung. Durch Zusatz von etwas Zucker (0,5 oder 1% Saccharose) wird die Empfindlichkeit der biotellurischen Rk. wesentlich gesteigert.

Besonders energisch reduziert *Staphyloc. pyog. aur.* das Tellurit, schwächer wirkt *Bac. tetani*. Im allgemeinen besitzen jedoch die Bakterien (nur mit seltenen Ausnahmen) die Fähigkeit der Reduktion des Tellurits. Die höchste Leistung der Rk. wird erreicht bei den gewöhnlich vorkommenden Verunreinigungen, wenn nämlich die gemeinlich im atmosphärischen Staub sich findenden Keime eine symbiotische Entw. annehmen. Das Kaliumtellurit zeigt also besonders solche gewöhnliche Verunreinigungen an. Tote Bacillenkörper können mit dem Tellurit unter gewöhnlichen Umständen in Berührung bleiben, ohne es merklich zu zersetzen. Wird der Kontakt viele Tage hindurch fortgesetzt, so können einige Keime (z. B. *Typhusbacillen*), namentlich bei höherer Temperatur, eine schwache aschgraue Farbe annehmen, andere dagegen (*Vibrio cholerae*, *Bac. pestis*) zeigen ein negatives Verhalten.

Das Kaliumtellurit ist geeignet, die Sterilität von Fll., die zu Injektionen bestimmt sind, anzuzeigen. Fll., in denen keine Spur von Bräunung bemerkbar ist, würden als steril zu betrachten sein, auch wenn sie trübe wären; die Beobachtungszeit bemisst Vf. auf 1—5 Tage. Die Fll. werden durch den Zusatz des Tellurits in ihrer Anwendung nicht beeinflusst, da die für die Rk. in Betracht kommende Menge des Reagens unschädlich ist. Das Salz reagiert nämlich schon in Verdünnungen von 1:150000 u. 200000. Die Reduktion des Salzes durch chemische oder physikalische Bedingungen läßt sich leicht ausschalten. (Z. f. Hyg. 51. 65 bis 125. Rom. Mikrobiol. Lab. Kgl. ital. Gesundh.-Amt.) PROSKAUER.

F. W. J. Boekhout u. J. J. Ott de Vries, *Über die Edamerkäsereifung*. Im Anschluß an ihre frühere Arbeit (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 7. 817; C. 1902. I. 129) stellten Vf. fest, daß alle Versuchskäse, welche mit Milchsäurebakterien geimpft waren, keine Reifung zeigten; Pepsine des Labs sind ohne Einfluß auf den Reifungsprozess. Die aus Käse isolierten Stäbchenbakterien (l. c.) verursachten keine Reifung, sondern nur eine Milchsäuregärung im Käse; auch die Symbiose der letzteren mit Milchsäurefermenten war nicht fähig, die Reifung herbeizuführen; das gleiche wurde für einen aus Käse isolierten Diplokokkus beobachtet. Das Kultivieren stabförmiger Bakterien in tiefen Kulturen entweder in Käse- oder Molkengelatine hatte keinen Einfluß auf die Reifung des Edamerkäses. — Vf. untersuchten ferner den Einfluß des Salzens auf diesen Prozess, wobei sie die Verteilung des NaCl im Käse berücksichtigten und bestimmten. Sie folgern aus den Vers., daß der Organismus, der die Reifung verursacht, einen plötzlichen, ziemlich hohen NaCl-Gehalt vertragen kann. Die bei der Reifung des Käses gebildete Milchsäure wird im Laufe des Prozesses durch die Basen gebunden, die sich in der Käsemasse befinden. Namentlich gilt dies für den unl. Kalkgehalt, der für die Käsereifung dadurch von großer Bedeutung wird. Außer den großen Kristallglomeraten von Calciumlaktat findet man noch ganz kleine Anhäufungen von Kristallen im Edamerkäse, die aus Calciumphosphaten bestehen.

Die Menge der flüchtigen Fettsäuren, welche in einem 6 Monate alten Edamerkäse bestimmt wurde, stimmte mit der von ORLA JENSEN (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 13. 161; C. 1905. I. 397) angegebenen überein u. entsprach pro kg Käse 156 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Barytlsg. Ameisensäure war darunter nicht nachzuweisen, dagegen Capronsäure; im 7 Tage alten Käse fehlte auch letztere. Der NH_3 -Gehalt geht während der Reifung des Edamerkäses zurück. (Centr.-Bl. f. Bakter. u.

Parasitenk. II. 15. 321—34. 28/10. 1905. Hoorn (Holland). Bakt. Lab. Landw. Vers.-Stat.)

PROSKAUER.

Hugo Fischer, *Zweiter Beitrag zur Kenntnis der Lebensbedingungen von Stickstoff sammelnden Bakterien*. (Vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 14. 33; C. 1905. II. 757.) Das V. von *Azotobakter chroococcum* ist an einen Minimalgehalt des Bodens an CaO, vermutlich 0,1%, gebunden; ob MgO den CaO würde vertreten können, ist noch unentschieden. Die Ansicht von BEIJERINCK, *Azotobakter* assimiliere selbst nicht den molekularen N, sondern lasse dies durch andere Bakterien tun und wirke seinerseits nur als Eiweißspeicher, hat nach einigen Beobachtungen wenig für sich.

Das *Azotobakter* übersteht die Austrocknung lange Zeit; sogar über 1 Jahr trocken gelegene Kulturen gingen nach Übergießen mit neuer Nährlsg. üppig auf. Er ist daher leicht durch den Wind übertragbar. Diese Übertragung ist aber dann nur erfolgreich, wenn das Bakterium den ihm zusagenden Boden vorfindet. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 235—36. 23/9. 1905. Bonn-Poppelsdorf. Inst. f. Bodenlehre u. Pflanzenbau der landw. Akad.)

PROSKAUER.

Josef Reinelt, *Beitrag zur Kenntnis einiger Leuchtbakterien*. *Bakterium phosphoreum* (COHN) MOLISCH, *phosphorescens* FISCHER und *Bakterium Pflügeri* (LUDWIG) REINELT sind zwar verwandte, aber verschiedene Bakterienarten. Vf. beschreibt die genannten Bakterien. Das Leuchten des Fleisches toter Schlachttiere wird in der Regel nur vom *Bakt. phosphoreum* (COHN) MOLISCH verursacht; ein Leuchten des Fleisches, hervorgerufen durch zufällige Infektion mit einem Leuchtbakterium des Meeres, erscheint jedoch nicht ausgeschlossen. Das von FOÀ und CHIAPPELLA gefundene und beschriebene Leuchtbakterium, *Photobakterium italicum*, gehört zur Gattung *Pseudomonas* und sollte den Namen *Pseudomonas italica* (*Foà et Chiapella*) Reinelt führen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 289—300. 28/10. 1905. Prag.)

PROSKAUER.

W. Henneberg, *Die im lagernden Essig lebenden Organismen und die bei der Pasteurisierung des Essigs anzuwendenden Temperaturen*. Der mit Hilfe der Essigbakterien erzeugte Essigsprit u. Weinessig (Gärungseßig) ist bekanntlich beim Lagern in Fässern oder nicht luftdicht verschlossenen Flaschen nicht „haltbar“, indem er trübe wird, sich auf seiner Oberfläche Pilzhäute bilden, oder mehr oder weniger dicke, gallertartige Schleimmassen die Fl. durchsetzen. Im Zusammenhang steht oft eine Abnahme des Säuregehalts des Essigs. Die Veränderungen werden durch Organismen hervorgerufen, u. zwar sind es im wesentlichen folgende Arten: 1. Essigaale und fein verteilte Essigbakterien (z. B. *ascendens*), welche das Trüben verursachen; 2. Kahlhefen oder Essigbakterien erzeugen eine Pilzhaut auf der Oberfläche; 3. Schleimessigbakterien (*B. xylinum*) bilden dicke Schleimmassen im Essig. Die genannten Lebewesen entwickeln sich in säureschwachem Essig rascher als in starkem. Am empfindlichsten gegen größere Mengen Essigsäure ist die *Kahlhefe*, deren Entw. schon bei einem Gehalt des Essigs an Essigsäure von 4% gehemmt wird; Vermehrung der Essigaale ist nur in Essigen unterhalb 6% Säuregehalt zu befürchten; am widerstandsfähigsten sind einige Bakterienarten, die in Essig mit mehr als 11% S. noch gedeihen können. — In sehr vielen Fällen ist daher eine Entfernung der genannten Lebewesen aus dem fertigen Essig angebracht, durchaus notwendig aber da, wo bei Anwendung von Reinkulturbakterien ein von Bakterien, Kahlhefen etc. befreiter Ansäuerungseßig zur Herst. der Essigmaische benutzt werden soll. Die Entfernung geschieht am besten durch Pasteurisieren. Vf. hat in mehreren Versuchsreihen die Abtötungstemperaturen für die einzelnen Organismen festgestellt. Die Abtötungstemperatur der Essigaale in 3- u. 6%ig.

Essig ist bei kurzer Erhitzungsdauer $47,5^\circ$, in $12,3\%$ ig. etwas niedriger, 45° . Kahlhefen vermögen in 3% ig. Essig bei 55° noch zu leben, bei 60° nicht mehr. Das Abtöten der Essigbakterien erfolgt sicher durch kurzes Erhitzen auf $48-50^\circ$, oder 2 Minuten langes Erhitzen auf 46° . Die älteren Angaben, daß zur Abtötung ein 1-stg. Erhitzen auf $55-60^\circ$ nötig sei, sind demnach zu korrigieren. (Deutsche Essigindustrie 9. 369—72. 17/11. 1905. Techn.-wissensch. Lab. des Inst. f. Gärungsgewerbe Berlin.)
HÖNIGSBERGER.

Agrikulturchemie.

W. Zielstorff, *Agrikulturchemie*. Bericht über Arbeiten des ersten Halbjahrs 1905. (Chem. Ztschr. 4. 491—95. 1/11. u. 505—7. 15/11. 1905. Insterburg.) Woy.

F. Schucht, *Die Bodenarten der Marschen*. Das bei geologischen Unterss. des Vfs. im Gebiet der Nordseemarschen, vor allem der Wesermündung gewonnene Material wurde auch vom landwirtschaftlichen Gesichtspunkte aus bearbeitet. Neben der mechanischen Zus. (es werden Schlicksand, Schlicklehm und Schlickton unterschieden) verfolgt Vf., von der Unters. der jüngsten unverwitterten *Schlickabsätze* ausgehend, die Veränderungen, welche die älteren Böden im Laufe der Zeit durch Verwitterung, chemische Umsetzung und Kultur erlitten haben. Es wurde hierbei die Bewegung des kohlen-sauren Kalkes, als desjenigen Konstituenten, der die Verwitterungsvorgänge am schärfsten erkennen läßt, der P_2O_5 , des N, des K_2O , des Eisenoxyds und der Tonerde, sowie der Schwefelsäure, die bei der sogenannten *Pulvererde* u. dem von dieser durch sein Gehalt an FeS_2 unterschiedenen *Maibolt* Bedeutung besitzt, in Betracht gezogen und außerdem der Einfluss der noch vielfach als Meliorationsmittel verwendeten „*Wählerde*“ auf die Zus. der Marschböden beleuchtet. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. f. Landw. 53. 309—28. 30/10. 1905.)
MACH.

Th. Schlösing fils, *Nitrate und Nitrite als Düngemittel*. Calciumnitrat und -nitrit erwiesen sich als dem Natriumnitrat und -nitrit gleichwertige Düngemittel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 745—6. [13/11. 1905].)
RONA.

W. Krüger, *Über die Bedeutung der Nitrifikation für die Kulturpflanzen*. Zur weiteren Klärung der Frage, ob der NH_3 -N von den Kulturpflanzen als solcher aufgenommen u. verwertet wird, oder ob es dazu einer Nitrifikation bedarf, wurden zahlreiche Verss. durchgeführt, aus deren Ergebnissen Vf. zu folgenden hauptsächlichen Schlüssen gelangt: 1. Senf, Hafer und Gerste scheinen sich dem NH_3 - und dem Nitrat-N gegenüber gleich zu verhalten; beide *Stickstoffformen* erwiesen sich für ihre Ernährung gleichwertig. — 2. Die Kartoffel scheint den NH_3 -N vorzuziehen, der jedenfalls dem Nitrat-N in der Wrkg. keineswegs nachsteht. — 3. Die Rübe nimmt ganz entschieden die Salpetersäure lieber auf und verwertet sie besser als das Ammoniak; Ggw. von Salpetersäure fördert besonders die Entw. des Wurzelkörpers. — 4. Die häufig beobachtete geringere Wirksamkeit des NH_3 -N in der Praxis ist wohl weniger auf den ungleichen physiologischen Wert der beiden N-Quellen, als auf andersartige Umstände, vor allem auf mikrobiologische Vorgänge im Boden zurückzuführen. — 5. Fast alle sterilen Gefäße geben bei Düngung mit l. N-Verbb. eine geringere Ernte oder gegenüber den Gefäßen ohne N-Düngung keine entsprechende Mehrernte; der Grund hierfür dürfte auch in mikrobiologischen Vorgängen zu suchen sein.

Die Kulturpflanzen können also nicht allein NH_3 als N-Quelle verwerten, sondern sind auch mehr oder weniger imstande, diese Quelle in demselben Maße,

wie den Nitrat-N auszunützen. Die Nitrifikation ist daher kein so durchaus notwendiger Vorgang für die Kulturpflanzen, wie es für gewöhnlich angenommen wird. (Landw. Jahrb. 34. 761—82. 23/10. 1905. Halle a/S. Bakteriolog. Abteil. d. agr. chem. Vers.-Stat.) MACH.

W. Krüger, *Einfluss der Düngung und des Pflanzenwuchses auf Bodenbeschaffenheit und Bodenerschöpfung*. Bei seinen Unterss. über die Bedeutung der Nitrifikation (s. vorst. Ref.) hat Vf. beobachtet, 1. dass bei Herst. der Extrakte aus dem ursprünglich gleichen Boden der Vegetationsgefäße das Absetzen des mit W. ausgeschüttelten Bodens je nach den Umständen (Düngung und Pflanzenart) sehr verschieden schnell und unvollständig von statten ging und 2., dass die zur Prüfung auf NH_3 notwendige vorherige Ausfällung von CaO u. MgO durch Na_2CO_3 u. NaOH sehr ungleiche Mengen an l. Kalk- und Magnesiumsalzen in den einzelnen Bodenextrakten erkennen liess. Bei näherer Verfolgung dieser Erscheinungen hat sich ergeben, dass das schlechte Absetzen, Undurchlässigwerden und Verschlämmen des Bodens und seine Neigung zur Krusten- und Klofsbildung bei Chilesalpeterdüngung nicht auf der Ggw. des Natronsalpeters als solchem beruht, sondern wohl in erster Linie nur durch die Weigerung der Natronaufnahme seitens der Pflanzen u. B. von Na_2CO_3 bewirkt wird. Kartoffeln u. Senf lösen die genannten Erscheinungen stark aus, während Futterrüben und Gerste nur eine kaum merkbare Veränderung bewirken. Das Verhalten der Pflanzen gegenüber anderen Na-Salzen bedarf noch der weiteren Untersuchung.

Bezüglich der zweiten Beobachtung hat sich herausgestellt, dass Düngung mit schwefelsaurem Ammonium, die Löslichkeit der Ca- u. Mg-Verbb. im Boden erhöht, während Na-Salze, besonders kohlensaures Natrium sie herabsetzen. Der geringere Gehalt der mit Na-Nitrat gedüngte Gefäße an l. Ca- und Mg-Verbb. gegenüber den Gefäßen ohne N-Düngung scheint daher nicht allein das Ergebnis der Mehraufnahme durch die bei N-Düngung besser entwickelten Pflanzen zu sein, sondern zum Teil auch auf der Wrkg. des bei einzelnen Kulturpflanzen bei Chilesalpeterdüngung gebildeten Natriumcarbonats zu beruhen. (Landw. Jahrb. 34. 783—804. 23/10. 1905. Halle a. S. Bakteriolog. Abt. d. agr. chem. Vers.-Stat.) MACH.

H. Wilfarth, H. Römer und G. Wimmer, *Über die Nährstoffaufnahme der Pflanzen in verschiedenen Zeiten ihres Wachstums*. Vf. haben die Zu-, bzw. Abnahme der Trockensubstanz und ihres Gehaltes an N, K_2O , Na_2O , P_2O_5 u. Stärke (Kohlehydrate, die durch 1stdg. Erhitzen von 5 g Substanz mit 100 ccm W. auf 100° , 2stdg. Behandeln mit Diastaselsg. bei $50\text{--}60^\circ$ und Inversion des Filtrates mit HCl in reduzierende Zucker überführbar waren) bei verschiedenen Kulturpflanzen durch fortlaufende Unterss. der in ihre einzelne Teile zerlegten Pflanzen zu verfolgen gesucht. Die Ergebnisse werden in folgenden Sätzen zusammengefasst: 1. Die Nährstoffaufnahme vollzog sich nicht gleichmässig; Gerste, Sommerweizen, Erbsen u. Senf hatten das Maximum der Nährstoffe schon etwa zur Zeit der Blüte und des beginnenden Fruchtansatzes aufgenommen, bei den Kartoffeln wurde dieses Maximum erst in der letzten Ernte erreicht. — 2. Die von Gerste, Sommerweizen, Erbsen u. Senf im Maximum aufgenommenen, hier durch Analyse bestimmten Nährstoffmengen verblieben in dieser Menge nicht dauernd in den Pflanzen. Mit Ausnahme der P_2O_5 wanderte ein mehr oder weniger grosser Teil der Nährstoffe, wenn die Pflanzen ihrer Reife entgegen gingen, in den Boden zurück. — 3. Diese Rückwanderung schien von der Menge der den Pflanzen zur Verfügung stehenden Nährstoffe abhängig zu sein. Bei Mangel eines Nährstoffes (hier nur für K_2O -Mangel festgestellt) war die Rückwanderung eine relativ grössere als bei voller Ernährung. — 4. Bei Kartoffeln fand eine Rückwanderung in den Boden nicht statt. — 5. Das im

ganzen erzeugte Trockengewicht nahm bei allen Pflanzen bis zur Reife zu, es sei denn, daß durch den Mangel eines Nährstoffes dem Wachstum schon früher Einhalt getan wurde. — 6. Die erzeugte Stärkemenge nahm unter allen Umständen bei allen Pflanzen, mit Ausnahme des Senfes, bei dem in den Körnern die Stärke durch Fett ersetzt wird, bis zur Reife der Früchte zu. (Landw. Ver.-Stat. 63. 1—70. Bernburg. Vers.-Stat.)

MACH.

K. Andrlik und B. Mysik, *Schofsrübe und normale Rübe*. Vf. hatten vergleichende Studien zur Ermittlung der Unterschiede in der Zus. der Schofs- u. der normalen Rübe angestellt. Die in Tabellen niedergelegten Befunde ergeben, daß, was zunächst die Wurzel der Schofsrübe betrifft, deren Gewicht größer und auch kleiner sein kann als bei normaler Rübe, ebenso ihr Zuckergehalt. Die Wurzel der Schofsrübe ist aber ärmer an Kali, Phosphor- und Schwefelsäure, reicher an Kalk und Magnesia, ärmer an Stickstoff überhaupt, wie auch an Ammoniak- und Amid-N, ferner an schädlichem N. — Die Menge des Markes überstieg jene bei normaler Rübe nur wenig. — Die Schofsrübe verbrauchte zu ihrer Vegetation mehr Nährstoffe, Kali, Stickstoff und Phosphorsäure; diese aber wurden in den oberirdischen Organen aufgespeichert. Sie bildete mehr organische Substanz als die normale Rübe und sammelte sie hauptsächlich in ihren oberirdischen Organen an; von diesen entfielen auf Zucker bloß 46—50%, bei der normalen Rübe hingegen 54—69%. Der größte Anteil der zuckerfreien, organischen Substanz entfiel auf das Mark. — Diese Tatsachen lassen darauf schließen, daß die Schofsrüben eine höhere Lebensenergie entwickeln, was mit den bisherigen Anschauungen, die das Entstehen der Schofsrüben auf eine Hemmung des Wachstums teils durch Witterungseinflüsse, teils bei der Bearbeitung zurückführen, nicht übereinstimmt. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 30. 61—70. November 1905. Prag. Versuchsstation f. Zuckerindustrie.)

RONA.

K. C. Neumann, *Über den Zusammenhang zwischen der Witterung und der Vegetation der Rübe*. Bekanntlich bewirken Niederschläge eine Vergrößerung der Wurzel u. des Krautwerkes der Rübe, während sonniges Wetter die Zuckerbildung in der Wurzel befördert. Aufzeichnungen aus 11 Zuckerfabriken in nordwestlichen, mittleren und östlichen Teile Böhmens, die die Zunahme des Wurzelgewichtes und des Zuckergehaltes mit den Niederschlägen und der Sonnigkeit der Witterung vergleichen, illustrieren diese Verhältnisse. — Ferner kann Vf. zeigen, daß seine Ansicht, der normale Zuwachs in einer Vegetationswoche für eine Rübenwurzel betrage 6 g Zucker in den beiden Hauptmonaten, August und September, auch auf Grund der diesjährigen Erfahrungen ihre Geltung behält. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 30. 79—83. Nov. 1905. — Aus d. Generalversammlung d. ostböh. Zuckerfabrikanten-Vereins am 8/9. 1905. in Brandeis a. d. Adler.)

RONA.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. B. Negri, *Kristallographische Untersuchung des Carborundums*. Vf. erklärt die tafelförmigen oder pyramidalen Kristalle für hexagonal (ditrigonal-skalenoedrisch). (Rivista di miner. e cristall. ital. 29. 33—89; Z. f. Kristall. 41. 269—71. 17/10. 1905. Genua. Ref. ZAMBONINI.)

ETZOLD.

G. d'Achiardi, *Die Bildung des Magnesits auf der Insel Elba. I. Grube von d'Oggi (San Piero in Campo)*. Die Grube der Grotta d'Oggi ist in Granit eingeschlossen, der eine Apophyse aussendet. Vf. fand in der Grube granitische Ge-

steine, cordierit- u. turmalinführenden Cornubianit, anthophyllitführenden Peridotit, Serpentin- u. Amphibolserpentine, Amphibolite mit Zoisit, amphibolführende Pyroxenite. Die B. des Magnesits leitet Vf. von den Serpentinesteinen her, und zwar soll die Ursache, welche die Gesteine veränderte, endogenen Ursprungs sein. Der Magnesit bildet Äderchen von nicht über 10 cm Mächtigkeit. Von den Analysen gibt 2. die Zus. der härteren Varietät.

	H ₂ O (bei 110°)	H ₂ O (über 110°)	CO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O, K ₂ O	Rückstand	Summe
1.	2,28	2,08	43,86	41,94	0,99	Spur	9,01	100,16
2.	1,47	44,86		40,36	0,63	—	12,61	99,93

(Memorie Soc. Tosc. di Sc. Nat. Pisa. 20. 86—134; Z. f. Kristall. 41. 264—65. 17/10. 1905. Pisa. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

F. Millosevich, *Einige Beobachtungen über den grünen Anglesit von Montevecchio (Sardinien)*. Der grüne auf einem Gange von Bleiglanz, Pyrit u. Limonit vorkommende, oft von Limonit bedeckte Anglesit, sollte nach BORNEMANN durch Kupfersulfat gefärbt sein. Vf. fand kein solches, wohl aber Eisensulfat, so daß dieses färbend auftreten dürfte, zumal da der Anglesit der reinen körnigen Bleiglanzdrusen farblos ist. (Rivista di Min. e Crist. ital. 30. 28—33; Z. f. Kristall. 41. 272—73. 17/10. 1905. Catania. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

B. Neumann, *Aufsergewöhnlich große Molybdänglanzkrystalle*. Vf. beschreibt eine Gruppe von sehr großen Molybdänglanztafeln, vergesellschaftet mit Quarz u. Bergkristall, aus den Kingsgatelagern von Neu-Süd-Wales; der größte Kristall (vgl. Abb. im Original) mißt in der Längsachse 10,5 cm, in der Breite 7—8 cm, in der Dicke 5 cm; die Tafel scheint aus einzelnen Lamellen zu bestehen. Dieser Molybdänglanz ist sehr rein, enthält 99% MoS₃ und eignet sich besonders zur Darst. von Ferromolybdän. — In den dortigen Lagern finden sich Molybdänerze mit Quarz u. Wismuterzen als Ausfüllungen in Röhren oder Pfeifen im Granit. In Quarzkristallen sind oft spiegelblanke MoS₃-Blättchen eingeschlossen, manchmal finden sich auch ungewöhnlich große Molybdänglanzmassen zusammen. (Chem. Ztg. 29. 1186—87. 15/11. 1905. Darmstadt.) BLOCH.

Franz Neugebauer, *Über eine neue chemische Untersuchung des Dognácskait*. KRENNER stellte auf Grund einer Analyse MADERSPACHS den Dognácskait auf, nach einer späteren Analyse hätte Wittichenit (Bi₂S₃ + 3Cu₂S) vorgelegen. Vf. fand D. 6,72—6,79 gegenüber 5 beim Wittichenit, ferner die Zus. 17,91 S, 71,88 Bi und 10,04 Cu, so daß die Formel Bi₄Cu₄S₇ oder 2Bi₂S₃ + Cu₂S lautet. Nach diesen Ergebnissen ist der Dognácskait als selbständiges Mineral zu betrachten. (TSCHERMAKS Mitt. 24. 323—26. [6/3. 1905.] Wien.) ETZOLD.

G. d'Achiardi, *Analysen von einigen italienischen Bauzitmineralien*. Die Proben stammen von Lecce dei Marsi (Pescina), 1. u. 3. waren ziegelrot, 2. u. 4. schmutzig

	H ₂ O (bei 110°)	Glühverl.	SiO ₂	TiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Summe
1.	1,71	11,07	3,98	2,06	Sp.	44,86	35,36	0,16	Sp.	100,20
2.	1,74	10,70	9,81	1,86	Sp.	43,42	33,02	0,25	Sp.	100,80
3.	1,73	10,97	5,98	1,39	0,14	43,41	35,53	0,70	Sp.	99,85
4.	1,57	15,74	6,28	2,70	Sp.	41,13	24,81	8,24	Sp.	100,47

rötlich und pulverig. Für die Analysen wurde das Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat angewendet. Fe wurde als Fe₂O₃ berechnet. Durch H₂SO₄ ging in

Probe 1. das Aluminium in Lsg., der größte Teil des Ti blieb im Rückstand. (Processi verbali Soc. Tosc. di Sc. Naturali. Pisa. 13. 93—96; Rassegna Mineraria 18. 214—16; Z. f. Kristall. 41. 261. 17/10. 1905. Pisa. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Axel Hamberg, *Mineralogische Studien. 24. Die Selbständigkeit des Ganophyllits als Mineralspezies.* CLARKE hat die Selbständigkeit dieses vom Vf. aufgefundenen Minerals in Abrede gestellt und dasselbe für einen Glimmer erklärt. Vf. weist diese Ansicht zurück und betont, daß sein Ganophyllit ein durchaus frisches, unzersetztes Mineral ist. (Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. 26. 81—83; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 184. 1/11. 1905. Ref. BAUER.) HAZARD.

Axel Hamberg, *Mineralogische Studien. 20. Über einen regulären Antigorit von Persberg in Wernland.* Grünlich weiß, perlmutterglänzende Würfel fanden sich mit Magneteisen, Kalkspat und Chlorit auf den Halden der Kalkkullsgruben. Doppelbrechung negativ, Härte 2,5. CRONQUIST fand 43,68 SiO₂, 0,34 Al₂O₃, 38,94 MgO, 4,18 FeO, Spur MnO, 12,13 Glühverlust, demnach ist die Formel Si₂O₇Mg₃H₄, das Mineral also ein Serpentin von der Abart des Antigorit. (Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. 26. 67—72; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. H. 184—85. 1/11. 1905. Ref. BAUER.) HAZARD.

Axel Hamberg, *Mineralogische Studien. 21. Ein pseudoregulärer Antigorit von der Ko-Grube bei Nordmarken.* Die nämliche Struktur wie der eben beschriebene Antigorit besitzen gelb- bis graubraune pseudoreguläre Aggregate der Ko-Grube. Das Mineral ist durchsichtiger und auch wohl frischer als das von Persberg, auch ist die Härte 3—4, sonst stimmt alles mit dem Antigorit überein. CRONQUISTS Analyse entspricht auch ziemlich genau der eines Serpentin. Es waren vorhanden: 42,90 SiO₂, 0,51 Al₂O₃, 39,19 MgO, 3,90 FeO, Spur MnO, 12,30 H₂O, 0,97 F, Summe 99,77, ab 0,41 O gibt 99,36. (Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. 26. 73—76; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 185. 1/11. 1905. Ref. BAUER.) HAZARD.

J. H. Van't Hoff und **J. d'Ans**, *Untersuchungen über die Bildung ozeanischer Salzablagerungen. XLIV. Existenzgebiet von Tachhydrit bei 83°.* Zum Ausgang wird das Schema der Paragenese bei 25° genommen (Z. f. anorg. Ch. 47. 244; C. 1905. II. 1689), in dem eine rote Linie die Gebiete von Chlorkalium, Carnallit und Chlormagnesium (Bischofit) zerteilt. Auf der linken Seite liegen Lsgg. mit mehr SO₄ als Ca, die schliesslich in einem Punkte zu Kieserit, Carnallit und Chlormagnesium eintrocknen, während sich das Ca als Sulfat oder Doppelsulfat ausscheidet. Auf der rechten Seite liegen die Lsgg. mit mehr Ca als SO₄, die schliesslich auch in einem Punkte kristallisieren, während sich Tachhydrit, Carnallit und Chlormagnesium bildet. Eine geringe Ca-Menge scheidet sich auch hier als Anhydrit ab, die Sulfate auf der linken Seite sind aufser Anhydrit noch Glauberit, Syngenit, Polyhalit, Krugit, Pentacalciumkaliumsulfat

Sättigung an Chlornatrium und	in Molekülen auf 1000 Moleküle H ₂ O			
	CaCl ₂	MgCl ₂	K ₂ Cl ₂	Na ₂ Cl ₂
Chlorcalcium (CaCl ₂ ·2H ₂ O)	239	0	0	0,5
Tachhydrit, Chlormagnesium	141	45,5	0	0,5
Chlorcalcium, Chlorkalium	249	0	11	0,5
Chlorcalcium, Tachhydrit	239	—	0	0,5
Tachhydrit, Chlormagnesium, Carnallit	141	45,5	—	9,5
Chlorcalcium, Chlorkalium, Carnallit .	216	27	10,5	0,5
Chlorcalcium, Tachhydrit, Carnallit . .	239	—	—	0,5

u. Gips. Mit ansteigender Temperatur treten ohne weitere Änderung rechts successive niederere Hydrate des CaCl_2 auf, links fallen zuerst MgSO_4 -Heptahydrat u. Schönit, bei 35° aber auch Gips u. MgSO_4 -Hexahydrat. Für die Verhältnisse bei 83° stellt Vf. ein Schema auf in Übereinstimmung mit obiger Tabelle.

In der Tabelle ist für CaCl_2 auf ganze Zahlen, für die anderen Chloride auf halbe abgerundet worden. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 913 bis 916. 16/11. [9/11.*] 1905.)

LEIMBACH.

J. E. Hibsich, *Geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges. Blatt IX. (Kostenblatt-Milleschau)*. Das Erläuterungsheft enthält chemische Analysen von Feldspatbasalten, Trachydoleriten u. des Phonoliths vom Donnersberg (Milleschauer). Die Hornblende des bekannten Basalttuffs von Lukow hatte nach HANUSCH folgende Zus.:

SiO_2	TiO_2	F	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO
39,60	2,50	0,10	18,51	5,50	2,26	0,74	12,57
MgO	K_2O	Na_2O	H_2O (geb.)	CO_2	ab O für F	Summe	
14,11	1,87	2,58	0,26	0,07	0,04	100,63	

(TSCHERMAKS Mitt. 24. 249—98. [Mai 1905.] Tetschen.)

ETZOLD.

Josef Schiller, *Über den Gabbro aus dem Flysch bei Višegrad in Bosnien*. In dem Gestein tritt ein Olivin und ein rhombischer Pyroxen (Hypersthen) auf, so daß sich die Frage erhob, wie sich in einem solchen Gestein Fe u. Mg auf beide Mineralien verteilen. Vergleichende Unterss. führten zu dem Resultat, daß sich in feldspatfreien Gesteinen oder Bestandmassen Fe und Mg ziemlich gleichmäßig auf den Olivin und rhombischen Pyroxen verteilen, daß aber in feldspathaltigen Gemengen regelmäßig der Olivin reicher an Mg-Silikat ist, als der Pyroxen. (TSCHERMAKS Mitt. 24. 309—20. Wien.)

ETZOLD.

F. Kretschmer, *Die nutzbaren Minerallagerstätten der archaischen und devonischen Inseln Westmährens*. Aus der umfassenden Arbeit, welche zahlreiche Analysen von mehr technischem Interesse enthält, sei bloß die Zus. des Graphits von Schweine und des Allophan von Quittein wiedergegeben. Der Graphit tritt bei Schweine nicht gangförmig auf, sondern bildet eine geschichtete Lagerstätte, er besteht aus 32,81 C, 5,50 H_2O , 0,69 organische Substanz, 1,30 S, 59,70 Asche. Die Asche ergab: 52,10 SiO_2 , 17,01 Al_2O_3 , 19,29 Fe_2O_3 , 0,66 MnO, 2,59 MgO, 5,44 CaO, 1,25 SO_3 , 0,30 P_2O_5 . Die Alkalien wurden nicht bestimmt. — *Allophan* ist in den Erzlagerstätten von Quittein sehr verbreitet, wenn auch nicht in großen MM. Er ist ein Zersetzungsprod. der Sideritgrauwacken und ihrer Nebengesteine, gewöhnlich weiß, doch auch durch Kupfersilikat blau gefärbt. Das weiße Mineral lieferte 39,13 SiO_2 , 34,65 Al_2O_3 , 0,65 CaO, 0,89 P_2O_5 , 24,02 H_2O . Als *Phosphatallophan* wird eine weiße, mit Evansit zusammen vorkommende kaolinähnliche Substanz bezeichnet, wahrscheinlich ein Gemenge von Allophan mit Evansit. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 52. 353—494; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 234—46. 1/11. 1905. Ref. MILCH.)

HAZARD.

G. Spezia, *Beiträge zur chemischen Geologie. Der Druck ist bei der Lösung und Neubildung des Quarzes chemisch inaktiv*. Daß der Druck allein keine mineralbildende Kraft besitzt, sondern Wärme hinzukommen muß, wurde durch folgenden Vers. bewiesen. In eine durch eine zweiteilige Kapsel geschützte Röhre wurde oben zerkleinerter Quarz ohne Kristallflächenreste in einem Silberdrahtkörbchen an-

gehäuft, obenauf ein Quarzkristall gelegt, der App. dann mit verd. Lsg. von Na_2SiO_3 gefüllt u. geschlossen. Oben in der Region des Körbchens fand durch einen Ring mit Gasflammen eine Erhitzung auf 338° statt (also 150 Atmosphären Druck), unten tauchte der App. in k. W. Nach 6 Monaten waren der Kristall u. die oberen Quarztrümmer angeätzt, die tieferen unter dem Flammenring dagegen durch Quarz verkittet und zum Teil weiter gewachsen. Oben hat also Lsg., unten in der kalten Region Absatz stattgefunden, der Druck war überall gleich, also ist die Wärme der mineralbildende Faktor, wozu die Zeit kommt. Der Druck spielte wie in der Natur die Rolle, das er W. in flüssiger Form, also als Lösungsmittel erhält. Demnach ist der GRUBEMANNsche, auf die kristallinen Schiefer bezogene Satz, „Druckzunahme erzeugt Lsg., Druckabnahme Kristallisation“, nicht so unbedingt zutreffend, sondern bedarf der hiermit gegebenen Auslegung. (Atti Accad. d. scienze 40. 11 SS. Turin. 1905; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 246—47. 1/11. 1905. Ref. DEECKE.) HAZARD.

E. Manasse, *Die Gesteine der Insel Gorgona*. In den Glimmerschiefern mit und ohne Turmalin kommt ein Glimmer mit kleinem Achsenwinkel vor. (Analyse unten.) Derselbe verwittert zu Chlorit der Penningruppe, reichlichem Ti-haltigem Magnetit (oder Ilmenit) zum Teil in Leukoxen umgewandelt u. zu unendlich vielen Rutilnadelchen. — In den zu Prasinit metamorphosierten Gabbros u. in den metamorphosierten Diabasen findet sich *Lawsonit*.

H_2O	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\text{B}_2\text{O}_3, \text{S}$
5,68	41,76	0,55	31,76	4,27	4,32	0,17	2,76	7,10	3,02	Sp.

(Memorie Soc. Tosc. di Sc. Nat. Pisa 20. 19—59; Z. f. Kristall. 41. 263. 17/10. 1905. Pisa. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

C. Preusse, *Das Gebiet von El Oro und Tlalpujahu*. Die Gänge dieses, das meiste mexikanische Gold liefernden Gebietes enthalten die Edelmetalle selten gediegen, sondern meist als unsichtbare Imprägnationen im Quarz oder vererzt in den Sulfiden. Infolgedessen gelangt nach erfolgter Konzentration das Cyanidverf. zur Anwendung. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. 53. 579—81. 4/11. 1905.) ETZOLD.

J. E. Hibs, *Die salischen Gesteine der Ganggefolgschaft des Essexits im böhmischen Mittelgebirge*. Als hauptsächlich salisches (leukokrates) Ganggestein tritt im böhmischen Mittelgebirge der Gauteit auf (Grundmasse: Leisten u. Platten von Alkalifeldspat, weniger von Kalknatronfeldspat, spärliche Magnetitkörner, Prismen von Augit u. Hornblende, seltene braune Glimmerplättchen, Glasbasis; porphyrische Ausscheidungen: Hornblende, Augit, Kalknatronfeldspat; chemische Charakteristik: relativ viel CaO [5 %], MgO [2,5 %], Eisenoxyde [5—6 %], reichliche Alkalien [11 %] und Al_2O_3 [18 %], mittlerer SiO_2 -Gehalt [54 %]). Von diesen Gauteiten wurden bis jetzt die Bostonite getrennt gehalten, HANUSCHs Analyse des *Bostonits* vom Ziegenberg bei Nestersitz (siehe unten) zeigt jedoch die nahe Verwandtschaft beider Gesteine, es empfiehlt sich deshalb, die Bostonite den Gauteiten anzugliedern, zu denen in diesem erweiterten Sinne die Spaltungsgesteine von Stammagmen mit größeren Ca- und K-Mengen bei mittlerem Gehalt an Si u. Al (essexitische, bezw. theralithische Magmen) gehören. Diese Gauteite bilden mit den Maenaiten eine durch geringeren Gehalt an Si, Al, K und Na, dafür durch größere Mengen von Ca und Mg ausgezeichnete Gruppe in der großen Reihe bostonitischer Ganggesteine.

SiO_2	TiO_2	P_2O_5	Cl	CO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
55,80	1,07	0,59	0,12	0,14	17,65	4,61	0,85	0,56	4,50	1,19

K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe	D.
3,61	4,63	4,11	99,43	2,434

(TSCHERMAKS Mitt. 24. 299—308. [Juli 1905.] Tetschen.)

ETZOLD.

S. C. Ponte, *Mineralogische Untersuchung der Blöcke, welche vom centralen Krater des Ätna beim Ausbruch 1879 ausgeworfen wurden.* Die aus doleritischer Basaltlava bestehenden Blöcke sind durch die sauren Kraterdämpfe verändert worden. Es bildete sich Steinsalz (durchaus kristallisierte MM. in der am meisten veränderten Lava mit Verunreinigungen von Kaliumchlorid, Natriumsulfat und Ammoniumsalzen), Eisenglanz (Rhomboeder und Täfelchen auf dem Steinsalz, oder in Klüften u. Höhlungen der Lava), Magnetit (zwischen dem Eisenglanz verstreut, noch nicht unter den Sublimationsprodd. des Ätna bekannt, Pyrit (als ältestes Prod. in Klüften u. Höhlungen). (Bollettino delle sedute della Accad. Gioenia di Scienze Natur. in Catania 1903. Heft 76. 17—30; Z. f. Kristall. 41. 259—60. 17/10. 1905. Catania. Ref. ZAMBONINI)

ETZOLD.

E. H. Cunningham-Craig, *Metamorphismus im Loch-Lomonddistrikt.* In dem Gebiet folgt auf eine aus Sandsteinen und Tonschiefern bestehende Zone ein schmalerer Streifen von Glimmerschiefern mit Sandsteinlagen, weiter ein Glimmerschieferstreifen, und schliesslich eine breite Zone von Albitgneisen. Eingehende, auf mikroskopische Unterss. gestützte Beschreibungen von Gesteinsproben zeigen, wie durch mechanische Deformation der primären Gemengteile u. Neubildung von hellem u. dunklem Glimmer, Kalkspat und Albit, sowie Quarz aus den klastischen Urgesteinen die kristallinen Gebilde entstanden sind. Durch Photographien wird dabei gezeigt, wie man manchmal nur noch bei bestimmter Beleuchtung die Gestalt von Geröllen erkennt, während durch die gekreuzten Nicols die vorgeschrittene Umkristallisierung demonstriert werden kann. Vf. nennt solche Gebilde „ghosts“, (Gespenster). Dafs aus Feldspatsandsteinen Albitgneise entstehen können, wird auch durch chemische Analysen belegt. Mitten in der Albitgneiszone treten zahlreiche Intrusionen jüngerer Granite, Diorite u. verwandter Tiefengesteine auf, die nun durch Kontaktmetamorphose auf die normalen Albitgneise eingewirkt haben. Dabei wird Chlorit in Biotit umgewandelt, Albit verschwindet, Cordierit, Andalusit und vielleicht ein Natronglimmer werden neu gebildet. Die Schieferung wird un- deutlich. (Quarterly Journal of the Geological Society 60. 10—29; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 225—27. 1/11. 1905. Ref. SALOMON.)

HAZARD.

G. Murgoci, *Rumänische Bernsteinlagerstätten, nebst Anmerkungen über die fossilen Harze: Succinit, Romanit, Schraufit, Simitit, Birmitt etc. und über ein neues fossiles Harz von Olănești.* Vf. sucht darzulegen, dafs viele fossile, mit besonderen Namen belegte Harze Succinit, d. h. Bernstein, sind, indem Farbe, Aussehen, Fluoreszenz keine spezifischen Mineralcharaktere sind. Genauer wird der Vergleich mit dem Succinit durchgeführt am Rumänit, Schraufit, Birmitt, Cedarit, Alingit, Muckit, Neudorfit u. Simitit. Ein neues zu Olănești gefundenes Harz stimmt mit dem vom Wienerwald überein. Es hat Härte 2,5—3, ist leicht zu gelblichgrauem Pulver zerreiblich, hat D. 1,094, zers. sich von 165—250° unter Abgabe von H₂O, Öl, etwas SO₂ und einem Kolophoniumrückstand. Es besteht aus 85,42 C, 11,46 H, 2,55 O, 0,54 S und 0,03 Asche. Auffällig ist die Kontinuität der Bernsteinformation und die zeitliche Übereinstimmung der Bernsteinentstehung (Eocän bis Ende des Oligocäns). (Asoc. Romăna pentru inaintarea si respandirea sciintelar, Memoriile Congresului de la Jasi. Bukarest 1903. 1—34; Z. f. Kristall. 41. 318—20. 17/10. 1905. Ref. DÜLL.)

ETZOLD.

Arthur Garfield Levy, *Wasser vom Simplontunnel*. Die Quelle, deren W. Vf. untersucht, entspringt ca. 9,2 km von dem Eingang auf der italienischen Seite, hat eine Temperatur von $45,9^{\circ}$ und liefert 230 l pro Sekunde; es ist klar, farblos und geruchlos, von etwas salzigem Geschmack und absolut frei von Chlor. Das Liter enthält 1,5220 g Rückstand, darunter 0,8000 g SO_2 u. 0,4910 g CaO, 0,0655 g MgO, 0,0267 g gebundenes CO_2 , 0,0102 g SiO_2 ; der Rest ist $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, SrO, K_2O und Na_2O und eine Spur Li. Ba, Cs u. Rb konnten selbst spektralanalytisch nicht nachgewiesen werden. Vf. berechnet 1,1099 g CaSO_4 und 0,1965 g MgSO_4 auf den Liter. Die gel. Gase sind CO_2 , N_2 , O_2 etc. (0,4 ccm); 1 l enthält 20,8 ccm Gas bei Normalbedingungen, die augenscheinlich aus der Luft stammen. (The Analyst 30. 367—69. Nov. [1/11.*] 1905. London.) W. A. ROTH-Berlin.

Analytische Chemie.

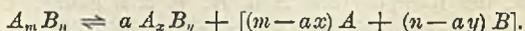
L. Medicus, *Analytische Chemie*. Bericht über Fortschritte im ersten Halbjahr 1905. (Chem. Ztschr. 4. 532—34. 1/12. 1905. Würzburg.) Woy.

G. Tammann, *Über die Anwendung der thermischen Analyse. III.* (Fortsetzung von Z. f. anorg. Ch. 45. 24; C. 1905. I. 1634.) In früheren Arbeiten hat Vf. die Anwendbarkeit der thermischen Analyse in folgenden Fällen gezeigt: 1. Aus den Schmelzen beider Komponenten scheidet sich keine Verb. aus; 2. es scheidet sich eine solche aus, und 3. kristallisiert eine Verb. heraus, welche teilweise schmilzt, indem sie in Kristalle der einen Komponente und eine Schmelze zerfällt. Hier wird diese Methode für einige andere Fälle weiter entwickelt. Sie besteht bekanntlich in der Beobachtung der Änderung der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit für eine Reihe von Schmelzen verschiedener Zus. 1. Vf. zeigt, daß man die Menge des Eutektikums aus den Abkühlungskurven bestimmen kann, da man unter Berücksichtigung gleicher äußerer und innerer Bedingungen der Abkühlung und bei Anwendung gleicher Mengen verschieden zusammengesetzter Schmelzen die Menge des Eutektikums den Zeiten der eutektischen Kristallisationen proportional setzen kann. 2. Wird der Fall diskutiert, daß die beiden Komponenten sich im flüssigen Zustande nicht in allen Verhältnissen miteinander mischen, u. aus den Schmelzen nur die Komponenten kristallisieren. 3. Aus den beiden sich nicht mischenden Schmelzen scheidet sich eine Verb. aus. Hierbei geht Vf. vom dem Gleichgewicht $A_m B_n \rightleftharpoons [pA - qB] + [(m-p)A - (n-q)B]$ aus. (A u. B At.-Geww. der Komponenten A u. B , m u. n ganze, p u. q gebrochene Zahlen, die in Klammern eingeschlossenen Symbole geben die Zus. der Fl.) Dieses Gleichgewicht wird geometrisch verwertet, u. es wird gezeigt, daß die Zus. $A_m B_n$ durch drei unabhängige Wege bestimmt werden kann, indem für eine Abkühlungstemperatur ein Maximum, für zwei andere ein Minimum = 0 der Kristallisationsdauer beobachtet wird.

4. Unterscheidung einer polymorphen Umwandlung von einer chemischen Rk. kann auf Grund des Umstandes geschehen, daß bei gleichen Schmelzen das Maximum der Zeitdauer, während der die Umwandlung vor sich geht, bei dem ersteren Vorgang auf eine Zus. fällt, bei der das System nur eine Kristallart enthält. Bei einer chemischen Rk. müßte eine neue Kristallart entstehen, u. die Zeitdauer müßte ihren maximalen Wert bei der Konzentration der Schmelze haben, welche der Zus. der neuen Kristallart entspricht. Durch das Auftreten polymorpher Umwandlungen entstehen neue Möglichkeiten, die Zus. der betreffenden Kristallart zu kontrollieren. 5. Die Form der Abkühlungskurven bei der Kristallisation von Mischkristallen u. der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit

keit auf die Zus. von Mischkristallen. In diesem Abschnitt wird zuerst der von ROOZEBOOM schon besprochene idealste Fall erörtert u. gezeigt, wie aus den Abkühlungskurven Werte, die den mittleren Gesamtschmelzwärmen proportional sind, abgeleitet werden können. Ferner werden solche Abkühlungskurven berücksichtigt, bei denen die größte Menge sich im ersten, u. solche, bei denen sich die größte Menge im letzten Kristallisationsintervall ausscheidet. Dann bespricht Vf. die Abhängigkeit der Konzentration der Mischkristalle von der Abkühlungsgeschwindigkeit u. zeigt, wie man mit Hilfe der Kenntnis der Differenz der Abkühlungsgeschwindigkeit ($t_0 - t_1$) für die beiden reinen Stoffe (Beginn u. Ende der Kristallisation), die Temperatur der Endkristallisation der Mischkristalle korrigieren kann. Ebenso wie die Form der Abkühlungskurven von der Geschwindigkeit abhängt, wird auch die Struktur der kristallisierten MM. Funktion derselben größer sein. 6. Best. der Konzentration gesättigter Mischkristalle bei teilweiser Mischbarkeit der Komponenten. Es werden erstens die auftretenden Erscheinungen des Falles: Gesättigter Mischkristall 1 \rightleftharpoons Schmelze + gesättigter Mischkristall 2 und zweitens diejenige, daß die Rk. bei t_1 nach der Gleichung Schmelze \rightleftharpoons gesättigter Mischkristall 1 + gesättigter Mischkristall 2 verläuft. Die auszugsweise Erörterung wird hier unterlassen, da sie ohne die Figuren nur schwer verständlich wäre.

7. Die Verb. bildet mit ihren Komponenten Mischkristalle. Da nicht selten bei höheren Temperaturen die Verb. sich untereinander u. mit ihren Komponenten mischen, scheint demnach die Besprechung der Hauptfälle, welche durch die Mischbarkeit von Verb. mit ihren Komponenten und unter sich bei der Kristallisation binärer Schmelzen auftreten, erwünscht. 1. In einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen kann eine Verb. auftreten, deren F. höher oder tiefer oder zwischen den FF. der Komponente liegt. Die ersten beiden Fälle ergeben sich aus der Größe des Kristallisationsintervalls u. aus der Gestalt der F.-Kurven. Bei dem dritten Falle hat man nach Ermittlung der Kristallisationsintervalle aus den Abkühlungskurven die Konzentration aufzusuchen, bei der das Kristallisationsintervall = 0 wird. 2. Die Verb. schmilzt zu einer homogenen Fl. und ist mit ihren Komponenten nur teilweise mischbar. In diesem Falle kann man die Zeitdauer der Haltepunkte auf den Abkühlungskurven zur Best. der Konzentration der bei den Temperaturen t_1 und t_2 gesättigten Mischkristalle verwenden, während für die Zus. der Verb. nur die Temperaturintervalle der Kristallisation in Betracht kommen. 3. Wird der Fall besprochen, daß die Verb. $A_m B_n$ bei bestimmter Temperatur in ein Gemenge von Schmelze und gesättigtem Mischkristall zerfällt und die Rk. bei derselben Temperatur reversibel ist nach:



4. Kommt der Fall zur Diskussion, daß Verb. $A_m B_n$ sich mit A begrenzt mischt. 5. Betrachtet Vf. den Fall, daß $A_m B_n$ zu einer Mischung zweier Fl. schm., und daß die Verb. sich mit ihren Komponenten A und B in allen Verhältnissen mischt. Auch hier verbietet sich die Wiedergabe der Erörterungen, welche zur Aufklärung der vorliegenden Verhältnisse durch die thermische Analyse die Möglichkeit zeigen, wegen der fehlenden geometrischen Darst. Es wird daher auf das Original verwiesen. (Z. f. anorg. Ch. 47. 289—313. 9/11. [1/10.] 1905. Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.)

MEUSSER.

Hanns Mittler und Leo Neustadt, *Ein Apparat zur Entnahme von Proben aus Reservoirs und Vorlagen, sowie zur Ermittlung des Wasserstandes in denselben.* Für die Übernahme von Reservoirs und Zisternen, besonders in der Petroleumindustrie, ist die Entnahme von Proben aus verschiedenen Schichten einer Flüssigkeitssäule und die Ermittlung des Wasserstandes unter ihr wichtig; der nur für

letzteren Zweck vorhandene Patent-Water-Finder ist für Rohöl nicht zu gebrauchen. — Der von den Vf. beschriebene App. bringt die Probe vom Boden des Reservoirs direkt an die Oberfläche, u. der Wasserstand kann an einer Meßröhre unmittelbar abgelesen werden. Das Instrument ist eine Glasröhre, die in eine der ganzen Länge nach geschlitzte Schutzhülse mit Teilung zweier Holländer dicht eingesetzt ist. Im unteren Verschlussstück befindet sich ein Klappenventil; am oberen, offenen Ende ist ein Metallbügel zur Befestigung des App. an einem Meßband. — Wird der App. in das Reservoir heruntergelassen, so öffnet sich sofort die untere Klappe, u. die entsprechende Flüssigkeitsschicht durchläuft die Glasröhre. Beim Stillstand des App. schließt sich die Klappe, und der App. kann samt Inhalt an die Oberfläche gebracht werden. — Zur Best. des Wasserstandes wird der App. bis auf den Boden hinuntergelassen. Durch Aufschlagen eines Metallstiftes auf den Boden wird die untere Klappe geöffnet, nach 1—2 Min. das Instrument heraufgezogen und der Wasserstand abgelesen. — Zu beziehen von LENOIR & FORSTER, Wien. (Chem.-Ztg. 29. 1186. 15/11. 1905.)

BLOCH.

M. Dennstedt, *Über die vereinfachte Elementaranalyse für wissenschaftliche Zwecke.* (Vgl. Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse; Hamburg, MEISSNERS Verlag; C. 1904. I. 690. 850; Chem.-Ztg. 29. 52; C. 1905. I. 627; Z. f. angew. Ch. 18. 1134; C. 1905. II. 917.) Auf Anregung von Prof. BECKMANN veröffentlicht Vf. einfache *Vorprüfungsverfahren*. Für die gewöhnliche Methode der vereinfachten Elementaranalyse stellt man durch Erhitzen einer kleinen Menge Substanz im Reagenrohr Art u. Grad ihrer Flüchtigkeit fest und bemisst danach Art und Schnelligkeit des Erhitzens bei der Verbrennung; bei wertvollen Substanzen vergast man sehr vorsichtig u. opfert lieber eine halbe Stunde. — Für die Schnellmethode (das Schiffchen mit der Substanz wird in ein engeres Einsatzrohr innerhalb der Verbrennungsröhre gebracht), die weniger Zeit und Geschicklichkeit verlangt u. im Hamburger Staatslaboratorium fast ausschließlich angewendet wird, ist ebenfalls im Reagensglase zu prüfen, ob die Substanz sehr leicht, schwer oder sehr schwer, mit oder ohne Zers. flüchtig ist. Danach entscheidet sich, ob man ein beiderseits offenes (Fig. 4) oder ein einseitig (hinten) geschlossenes (Fig. 5) Einsatzrohr oder die doppelte O-Zuführung wählt. Bei letzterer (s. Fig. 6) sind Blasen-zähler und CaCl_2 -Rohr durch enge lange Gummischläuche mit dem eigentlichen Trockenapp. verbunden, u. das innere Rohr mit Substanz läßt sich leicht mit einer Hand einbringen oder herausziehen. Statt Blasen-zähler u. CaCl_2 -Rohr lassen sich auch zwei kleine, auf einem Holzbrett mit Rädern montierte Trockentürme anbringen, die mit dem Ellenbogen verschiebbar sind.

Das beiderseits offene Rohr *a* eignet sich nur für Substanzen, die sich allmählich unter Abscheidung von schwer verbrennlicher Kohle zers. (Zucker, Eiweiß, Steinkohle etc.). Bei genügender äußerer O-Zufuhr (Weite des äußeren Rohres) bedarf die Vergasung keiner besonderen Vorsicht, und man kann im Doppelrohr leicht 2 Verbrennungen gleichzeitig unternehmen. Einsatzrohr *b* eignet sich für sehr leicht flüchtige Substanzen (für diese ausschließlich), für leicht flüchtige und für diejenigen schwerer flüchtigen Substanzen, deren Verflüchtigung ohne sehr starke Abscheidung von Kohle erfolgt (CH_3OH , A., Bzl., Naphtalin, Benzoesäure, Anilin, Phtalsäure, Phtalimid etc.). Bei sehr leicht flüchtigen Stoffen ist zur Vermeidung einer zu raschen Vergasung vorsichtig zu erwärmen und ein längeres Einsatzrohr (bis etwa 17 cm) anzuwenden. Als Kriterium für richtigen Verlauf gilt lebhaftes Aufglühen der Kontaksubstanz oder Auftreten einer kleinen, im Inneren des engen Rohres sich haltenden, Flamme am offenen Ende des bis an das glühende Platin geschobenen Einsatzrohres; ist diese Flamme zu hoch geworden, so ist zur Rettung der Analyse nach Wegnahme der hinteren Flamme und des darüber stehenden

Daches der O-Strom zu verstärken. — Die doppelte O-Zuführung ist für alle Substanzen (außer Steinkohlen, Eiweiß und Zuckerarten, die im Doppelofen zu verbrennen sind) verwendbar; es ist ein Mifslingen kaum möglich, wenn man dafür sorgt, daß aus dem inneren Rohr höchstens eine ganz kleine Flamme brennt. Bei

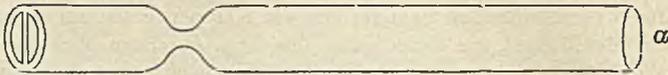


Fig. 4.



Fig. 5.

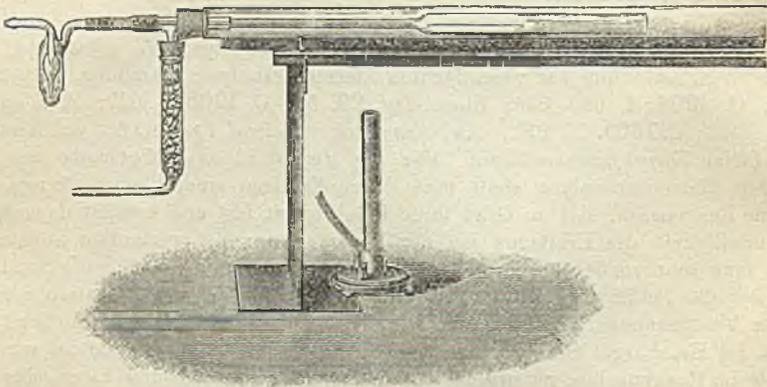


Fig. 6.

Stoffen, deren schwer flüchtige Dämpfe sich an der oberen Rundung des Einsatzrohres verdichten, dort erwärmt, schmelzend an der inneren Wandung herunterfließen, ist es geboten, zur Aufsaugung einen Streifen aus gebranntem, porösem Ton unter das Schiffchen zu bringen, um ein plötzliches Vergasen zu vermeiden. Die Regulierung der Vergasung ist bei doppelter O-Zuführung besonders leicht gemacht, sie ist zu bewirken durch Annäherung der Flamme und durch Verstärkung oder Verminderung des inneren O-Stromes. — Die App. sind sämtlich von EMIL DITTMAR & VIERTH, Hamburg zu beziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3729—33. 25/11. [24/10.] 1905. Hamburg. Chem. Staats-Lab.) BLOCH.

E. Gontal, *Bestimmung der flüchtigen Bestandteile und des Heizwertes von Kohlen*. Vf. hat über die annähernde Best. des Heizwertes von Kohlen aus der Rohanalyse (Immediatanalyse) eine Formel vorgeschlagen, worin nur die Ergebnisse der gewöhnlichen Vers.: H-Best., Aschebest. und Verkokungsprobe, verwendet werden. In dieser Formel: Heizwert = $82 C + a V$ bedeutet C = Kokskohlenstoff (fixer Kohlenstoff), V = flüchtige Bestandteile u. a einen veränderlichen, von den flüchtigen Bestandteilen V_1 des reinen (wasser- u. aschefreien) Brennstoffs abhängigen Faktor. Die Werte von a in WE für alle Heizstoffe, die in der reinen Substanz unter 40% flüchtige Bestandteile V_1 enthalten, sind in einer Tabelle aufgeführt. — Der Wassergehalt wird mit 2 g gepulverter Kohle durch 1-stdg. Erhitzen auf 115° bestimmt; die flüchtigen Bestandteile werden durch rasches Erhitzen

von 5 g Kohle in einem bedeckten Tiegel ermittelt; die Aschebest. erfolgt mit 2 g Brennstoff im Muffelofen. — Die Berechnungsweise ist an einem Beispiel erläutert. Die Abweichungen der so berechneten Heizwerte von den direkt ermittelten betragen meist weniger als 1%; Fehler über 2% treten nur ausnahmsweise und fast ausschließlich bei Anthraciten, bei Ligniten u. oxydierten Kohlen auf. (J. f. Gasbel. 48. 1006—7. 11/11. 1905.) HÖNIGSBERGER.

H. Neubauer, *Ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung von Phosphorsäure, Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium in salzsauren Bodenauszügen.* Man verdampft ein 25 g Boden entsprechendes Volumen der Lsg. in einer Pt-Schale zur Trockne (bei carbonatarmen Böden sind 0,5 g CaCO_3 zuzugeben), erhitzt den Rückstand vorsichtig auf dem Pilzbrenner, später stärker, so daß der Boden der Schale fast zum Glühen kommt, aber eine Verflüchtigung von Alkalichloriden nicht zu befürchten ist. Man zerreibt die M. fein, erhitzt noch etwa 1 Stde., bis die organ. Substanz zerstört ist, spült mit W. in einen 125 ccm-Kolben, kocht $\frac{1}{2}$ Stde., füllt auf und bestimmt in 100 ccm des Filtrats, das, wenn es ganz farblos u. mindestens schwach alkal. ist, frei von Fe, P_2O_5 u. SiO_2 ist, K_2O , bezw. Na_2O nach den vom Vf. angegebenen Verf. (Z. f. anal. Ch. 39. 481; 43. 14; C. 1900. II. 990; 1904. I. 539). Den ungel. Rückstand samt Filter kocht man in demselben Mafskölbchen mit so viel verd. H_2SO_4 , als 5 ccm konz. H_2SO_4 entspricht, $\frac{1}{2}$ Stde. (die zur Veraschung benutzte Schale ist vorher event. mit der S. auszuspülen), füllt auf u. bestimmt in 100 ccm des Filtrats die P_2O_5 nach der Molybdänmethode unter Verwendung der ohne Zusatz von NH_4NO_3 bereiteten MoO_3 -Lsg. Vf. empfiehlt hierfür auch die von v. LORENZ (Landw. Vers.-Stat. 55. 183; C. 1901. I. 644) angegebene direkte Wägung des Mo-Nd.

Zur Ca- und Mg-Best. erhitzt man einen besonderen eben so großen Teil der Bodenslg. in der oben angegebenen Weise, nimmt mit etwas W. auf (die Fl. darf nicht sauer reagieren), setzt 2—5 g NH_4Cl zu, erhitzt auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der NH_3 -Entw., spült in einen 125 ccm-Kolben, gibt etwas NH_3 zu, kocht noch einige Zeit, füllt auf und bestimmt in 100 ccm des Filtrats CaO und MgO in üblicher Weise. Der unl. Rückstand kann hier ebenfalls zur Best. der P_2O_5 dienen. Bei größeren Mengen von Sulfaten, die jedoch in Bodenauszügen sehr selten vorkommen, versagt das Verf., da Fe-Sulfat nicht zerlegt wird, und K_2O bei Ggw. von viel P_2O_5 unl. wird. Bei der angegebenen Behandlungsweise werden, wie eine besondere Prüfung ergab, K_2O , P_2O_5 , CaO u. MgO glatt und vollständig in Lsg. gebracht. Das anfänglich beobachtete Unlöslichwerden von K_2O , wahrscheinlich durch Bindung an SiO_2 , liefs sich durch die Zugabe von CaCO_3 , das dem selten alkalifrei zu erhaltenden CaCl_2 vorzuziehen ist, vermeiden. (Landw. Vers.-Stat. 63. 141—49. Bonn. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

O. Müller, *Über den Nachweis von Typhusbacillen im Trinkwasser mittels chemischer Fällungsmethoden, insbesondere durch Fällung mit Eisenoxychlorid.* Nach dem VALLET-SCHÜDERSchen Verf. (Z. f. Hyg. 42. 317; C. 1903. I. 730) finden Verluste an Typhuskeimen statt. Das Verf. von FICKER (Hygien. Rdsch. 14. 1; Arch. f. Hyg. 49. 229; C. 1905. I. 41) (Fällung des W. mit Ferrisulfat und Na_2CO_3 , Auflösen des abgesetzten oder besser abcentrifugierten Nd. in einer 25%igen Lsg. von neutralem Kaliumtartrat) gibt die gleich günstigen Resultate, wenn es dahin abgeändert wird, daß der Nd. nicht aufgel., sondern auf DRIGALSKI-CONRDIESchen Platten ausgestrichen wird. Zu diesem Zwecke wird der aus 3 l W. durch 10 ccm 10%iger Na_2CO_3 - und 10 $\frac{1}{2}$ ccm 10%iger Ferrisulfatlsg. erzeugte Nd. nur filtriert. Übersteigt der Keimgehalt des W. aber eine gewisse Grenze, so bringt das Verimpfen größerer Mengen des eingeeengten, filtrierten Nd. keinen Vorteil, da das zu

dichte Wachstum auf den Originalplatten die Identifizierung der Typhuskolonien ungemein erschwert. Eisenoxychlorid bewirkt schneller die Fällung, als Ferrisulfat. 5 cem Lsg. ferri oxychlorati auf 3 l W. genügen; ein Alkalisieren des W. ist nicht erforderlich. Dieses Verf. ist besonders da zu empfehlen, wo keine Centrifuge zur Verfügung steht. Mit Alaunlg. und Na_2CO_3 werden nicht so günstige Ergebnisse, wie mit den anderen Verff. erzielt. (Z. f. Hyg. 51. 1—17. Jena. Hyg. Inst.) PROSK.

F. Mach, *Die Bestimmung des Titers der für Stickstoffbestimmungen dienenden Lauge*. Unter dem Hinweis darauf, daß es sich für den vorliegenden Zweck empfiehlt, das schwefelsaure Ammonium als Titersubstanz mit heranzuziehen, schildert Vf. das seit 5 Jahren an der Versuchsstation Marburg gebräuchliche Verf. zur Titerstellung der Lauge, bei dem die durch schwefelsaures Ammonium, Natriumcarbonat und Kaliumtetroxalat gelieferten Werte zur Berechnung des Titers (Mittel aus 7 bis 8 Bestst.) dienen, sowie die Reindarst. der Titersubstanz und die eingehaltene Arbeitsweise. Das Material, das sich in der genannten Zeit angesammelt hat, ist in Tabellenform wiedergegeben. Das geschilderte Verf. hat sich in der Untersuchungspraxis sehr gut bewährt. (Landw. Vers.-Stat. 63. 71—80. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

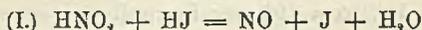
V. H. Veley u. J. J. Manley, *Zur Gehaltsbestimmung von konz. Salpetersäure durch das spezifische Gewicht*. Vf. teilen, durch die Arbeit von WINTELER (Chem.-Ztg. 29. 1009; C. 1905. II. 1384) veranlaßt, nochmals mit, in welcher Weise sie die zu ihren D.-Bestst. benutzte HNO_3 gewinnen. Sie bezweifeln stark, daß WINTELER mit entsprechend reiner S. gearbeitet hat. Vf. haben bei wiederholten Bestst. in der Kurve der D. von HNO_3 stets einen Knickpunkt bei etwa 98% gefunden und ferner beobachtet, daß HNO_3 von 96—100% merkwürdigerweise einen negativen Temperaturkoeffizienten wie die Metalle besitzt, nicht einen positiven, wie die Elektrolyte. Ähnliche Unregelmäßigkeiten zeigten sich bei den Brechungs-exponenten, den Kontraktionen und den Ausdehnungskoeffizienten. Vf. sind der Ansicht, daß bei etwa 96% eine eutektische Lsg. entsteht, und daß es vielleicht keine einfache Substanz von der Formel HNO_3 gibt, sondern daß die 100%ig. S. ein Gemisch von HNO_3 , N_2O_5 und H_2O ist. (Chem.-Ztg. 29. 1207—8. 22/11. 1905.)

WOY.

H. Pützer, *Über die Gehaltsbestimmung von konz. Salpetersäure durch das spezifische Gewicht*. Vf. hat D.-Bestst. von HNO_3 zwischen 90 u. 100% ausgeführt. Die benutzte S. war von großer Reinheit, hinterließ aus 150 g bei einer D. 1,5165 keinen wägbaren Rückstand, war wasserhell u. völlig frei von Untersalpetersäure, SO_3 , Cl u. Jod. Das zur Titerstellung benutzte NaHCO_3 zeigte Stickstoffoxyde u. Spuren Eisen, von denen es noch völlig befreit wurde. Die vom Vf. erhaltenen Werte laufen den Werten der Tabelle von LUNGE u. REY völlig parallel, liegen aber gleichmäßig um 0,44—0,53% höher, was Vf. dadurch erklärt, daß die von ihm benutzte S. vermutlich noch etwas reiner war, als die von LUNGE u. REY benutzte. Die Resultate von WINTELER (s. vorsteh. Ref.), die auf einer Geraden liegend erscheinen, sind unhaltbar. Vf. glaubt, daß die von WINTELER benutzte S. in wissenschaftlichem Sinne sehr unrein war. (Chem.-Ztg. 29. 1221—22. 25/11. 1905.)

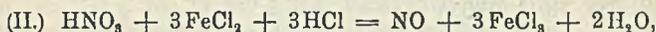
WOY.

Jacob Meisenheimer u. Friedrich Heim, *Zur Bestimmung der Salpeter- und salpetrigen Säure*. Die nach der Gleichung:



verlaufende Rk. findet in der quantitativen Analyse bisher nur als kolorimetrisches

Verf. zur Best. der salpetrigen S. im W. Anwendung, wobei man aus der Intensität der durch das abgeschiedene Jod bedingten Blaufärbung einer zugesetzten Stärke-*lsg.* auf die vorhandene Menge HNO_2 schließt. — Die *gasvolumetrische Bestimmung des bei der gleichen Rk. entwickelten Stickoxyds* hat KALMAN (Z. f. anal. Ch. 29. 194) bereits 1890 versucht; sein Verf. dürfte jedoch erst in der nachstehend beschriebenen, sehr erheblich vereinfachten Form allgemeinere Anwendung finden. — Die schwach alkal. *Lsg.* von 0,1—0,2 g Nitrit befindet sich in einem 50 ccm-Kölbchen, das mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch eine dieser Öffnungen führt ein Zuleitungsrohr für säure- und luftfreies CO_2 , durch die andere ein zur Spitze ausgezogenes Ableitungsrohr für das NO , das in eine mit 12%ig. NaOH gefüllte Wanne eintaucht. Durch die dritte Bohrung ist ein Trichterrohr geführt, das bis über den Hahn, bezw. die Klemmschraube mit W. gefüllt wird. Beim Beginn des Vers. treibt man die Luft aus dem App. durch CO_2 aus u. stülpt dann über die Spitze des Gasableitungsrohres ein mit NaOH gefülltes Eudiometer; hierauf läßt man durch das Trichterrohr 10—15 ccm 5%ig. KJ-Lsg. u. dann langsam ebensoviel verd. HCl einfließen. Die unter Jodabscheidung sofort beginnende NO-Entw. wird durch gelindes Erwärmen unterstützt; schliesslich erhitzt man bis zu beginnendem Sieden und treibt alles NO durch wieder verstärktes Einleiten von CO_2 in das Meßrohr über. — Will man im Rückstande noch die Salpetersäure bestimmen, so bedient man sich der Umsetzung



d. h. man läßt durch das Trichterrohr nunmehr 10—20 ccm einer stark salzsauren FeCl_2 -*Lsg.* einfließen und fängt das sich von neuem entwickelnde NO in einem zweiten Eudiometer auf. — Das Verf. nimmt für beide Bestst. höchstens 1½ Stdn. Zeit in Anspruch und gibt sehr genaue Resultate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3834—37. 25/11. [14/11.] 1905. Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.)

STELZNER.

F. Mach, *Einige Beobachtungen bei der Bestimmung der citronensäurelöslichen und der Gesamtposphorsäure in Thomasmehlen.* A. Vergleichende Bestst. nach der vom Verbande der landw. Versuchsstationen im Deutschen Reich angenommenen Methode mit SiO_2 -Abscheidung und nach einem von WAGNER angegebenen Verf., bei dem die SiO_2 durch Behandeln mit ammoniumcitrathaltiger Magnesiummischung in der Wärme abgeschieden wird, haben ergeben, dafs in den meisten Fällen befriedigend übereinstimmende Werte erhalten wurden und nur zuweilen nach dem WAGNERSchen Verf. mehr citronensäurelösliche P_2O_5 gefunden wurde als nach der Verbandsmethode. Längeres Eindampfen des citronensäuren Auszuges mit HCl , das nach der Verbandsmethode bis zu einem nicht mehr nach Salzsäure riechenden Sirup erfolgen soll, hat das Resultat nur unwesentlich beeinflusst.

B. Der von SCHENKE (Landw. Vers.-Stat. 62. 3; C. 1905. II. 74) vorgeschlagenen Modifikation der Best. der Gesamt- P_2O_5 in Thomasmehlen hält Vf. entgegen, dafs die lösende Wrkg. von 50 ccm Ammoniumcitrat auf MgNH_4PO_4 nicht so grofs ist, um die beobachteten Differenzen zu erklären, und dafs das durch die H_2SO_4 veränderte Verhältnis von NH_3 zu Citronensäure allem Anscheine nach auch nicht als Grund für das unvollständige Ausfallen der P_2O_5 angenommen werden kann, da bei Anwendung von 100 ccm Ammoniumcitrat sowohl mit als ohne vorhergehende Neutralisation mit NH_3 die gleichen Zahlen erhalten wurden. Wahrscheinlich genügen 50 ccm Ammoniumcitrat nicht, um eine stärkere Verunreinigung des Nd. durch Ca- u. Fe-Salze, die in grofsen Mengen vorhanden sind, zu verhindern. Die von SCHENKE konstatierte und vom Vf. bestätigte Übereinstimmung der von dem SCHENKESchen Verf. und der von der Molybdänmethode gelieferten Werte liefsen sich vielleicht dadurch erklären, dafs die Ggw. von viel H_2SO_4 , wie sie hier vor-

liegt, ein Mitfällen von viel MoO_3 veranlaßt, das auch in den Magnesia-Nd. übergeht, was qualitativ nachgewiesen wurde. Es ist daher noch eine weitere Prüfung der SCHENKESchen Modifikation notwendig, ehe daran gedacht werden kann, sie an Stelle des bisher üblichen Verf. zu setzen. (Landw. Vers.-Stat. 63. 81—91. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

J. Ducommun, *Zur Umgehung des Schwefelwasserstoffs*. (Vgl. über eine neue Rk. der Arsen-Zinngruppe; Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 36. 433; C. 98. II. 1218.) Statt des Schwefelammoniums empfiehlt Vf. jetzt reines *Natriumsulfid*, mit welchem die Rk. ohne besondere Kautelen vor sich geht. Die *rasche Prüfung auf Schwermetalle* mittels des Schwefelnatriumformalins gestaltet sich nun so: Man versetzt die angesäuerte Lsg. der Präparate mit 2—5 ccm chemisch reiner Formalinlsg., dann mit einer mäfsig konz., reinen Na_2S -Lsg. Ist ein Metall der *Arsen-Zinngruppe* vorhanden, so entsteht sofort der entsprechende Sulfidnd. Auf Zusatz von Alkali erfolgt im Filtrat, wenn vorhanden, der Nd. der Eisengruppe. — Das Vortäuschen eines Nd. durch S-Ausscheidung ist hier durch den Formalinzusatz ausgeschlossen. Das *Formalin* scheint andere Rkk. anorganischer Körper nicht zu stören außer die *Magnesiumreaktion* mit Na_2HPO_4 , NH_4Cl u. NH_3 ; es verhindert jeglichen Nd. aus Mg-Salzen mit diesen Reagenzien, ja ein bestehender *Ammoniummagnesiumphosphatniederschlag* in NH_3 -Lsg. wird durch Formalin sogar wieder gel. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 43. 635. 18/11. 1905.) BLOCH.

O. v. Spindler, *Zum Borsäurenachweis*. Vf. vermifst bei den Verss. von GOSKE (C. 1905. II. 1123) die Prüfung, ob u. in welchem Mafse die Ggw. anderer Körper in diesem Falle die Rk. beeinflussen kann. Das Verf. von MEZGER (C. 1905. II. 1123) ist theoretisch nicht einwandfrei. Da alle Wurstaschen grofse Mengen NaCl enthalten, so ist es sehr wohl denkbar, dafs sich gerade unter den von MEZGER angegebenen Bedingungen Chlormethyl bilden könnte. Solche selbst entfernte

Möglichkeiten aber sind jedenfalls grundsätzlich auszuschalten. KREIS hat beobachtet, dafs fett-haltige Substanzen bei Ggw. von Borsäure grün brennen, d. h., dafs Borsäure sich verflüchtigt, vielleicht in Glycerinverb. Bestätigt sich diese Beobachtung allgemein, so würde das Veraschen derartigen Materials zum Nachweis kleiner Mengen Borsäure überhaupt erst nach der Entfettung zulässig sein. Vf. hält es für sehr überlegenswert, ob die höchsterreichbare Empfindlichkeit der Rk. insbesondere für den Nahrungsmittelchemiker nötig oder auch nur wünschenswert ist. Möglicherweise wird man durch einen zu bestimmenden W.-Gehalt des Methylalkohols die Empfindlichkeit der Rk. auf einen bestimmten Grad herabzudrücken haben.

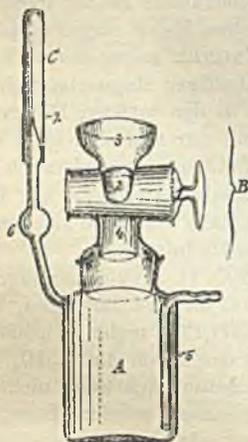


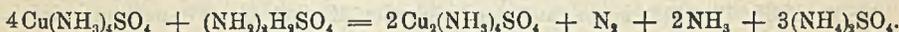
Fig. 7.

Vf. hat im Anschluß an C. 1905. II. 166 zum Nachweis der Borsäure einen App. (Fig. 7) gebaut. Das Glasgefäß *A* hat das Gasleitungsrohr *5* und das -ableitungsrohr *6*. Der eingeschliffene Deckel *B* hat einen Küvettenhahn *1* u. einen Trichter *3*. *C* ist ein Porzellanbrennerrohr. Man bringt in *A* etwa 50 ccm Methylalkohol von mindestens 98%, D. 0,8000—0,8020, setzt den Deckel und das Porzellanrohr auf und leitet durch *5* Leuchtgas, zündet nach einiger Zeit das

Brennerrohr an u. stellt auf eine ruhig brennende Flamme ein. Nun wird die mit wenigen Tropfen verd. (1 + 4) H₂SO leicht angesäuerte Substanz in den Trichter 3 des Küvettenhahnes gegeben, event. zusammen mit etwas Methylalkohol, u. durch Drehen des Hahnes in das untere Gefäß befördert. Ist Borsäure zugegen, so wird die Flamme nach einigen Sekunden die charakteristische grüne Färbung zeigen. Bedeutend empfindlicher wird die Rk., wenn man das Gefäß in ein Wasserbad von etwa 65° stellt. Die Beobachtung findet am besten in einem dunklen Zimmer oder gegen schwarzes Glanzpapier statt. Fehlt Leuchtgas, so braucht man nur mittels Kautschukbläfers Luft in den App. zu blasen und nach Fortnahme des Brennerrohres die Spitze des Glasrohres einer Spiritusflamme zu nähern, die dann entstehende Stichflamme wird ebenfalls bei Ggw. von Borsäure grün gefärbt sein. Vf. hat mit dem App. 1 mg Borsäure in 10 g Wurst scharf nachgewiesen. Der App. ist zu beziehen von AUER & Co., Zürich, Sihlquai 131. (Z. f. Unters. Nahrungsm. 10. 478—82. 15/10. 1905. Zürich.) Woy.

H. Cormimbœuf und L. Grosman, *Bestimmung des metallischen Eisens in Ferrum reductum*. Den Vf. scheint die Methode des Deutschen Arzneibuches als die praktischste zur Best. des metallischen Fe in Ferrum reductum. Doch sind an ihr die geringe Einwage von nur 0,3 g Substanz und das genaue Abwiegen von 1,5 g Jod mißlich. Vf. ziehen deshalb die Verwendung einer 2-n. Jodlsg. vor, die durch Lösen von 260 g Jod in 360 g KJ, Verdünnen zum Liter und genaues Einstellen auf einen Gehalt von 254 g Jod im Liter erhalten wird. Man läßt 1 g Fe reductum 6 Stdn. lang mit 25 ccm der Jodlsg. unter zeitweisem Schütteln stehen, verd. dann mit 250—300 ccm W. u. titriert den Jodüberschuß mit 2-n. Thiosulfatlsg. zurück. 1 ccm verbrauchter Jodlsg. = 56 mg Fe. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 420—22. 15/11. 1905.) Woy.

E. Ebler, *Gasometrische Bestimmung des Kupfers mit Hydrazinsalzen*. Es wird nachgewiesen, daß die Oxydation der Hydrazinsalze durch eine ammoniakal. Lsg. von komplexem Cupriammoniumsals quantitativ im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

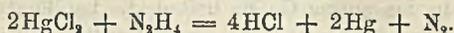


Das blaue Cu⁺⁺-Salz geht dabei in das farblose Cu⁺-Salz über, u. aller N des Hydrazins wird frei. Für die Verss. benutzte Vf. einen HEMPELSchen Gasentbindungsapp. Abweichend von HEMPELS Verf. wurde das Gas indessen nicht durch Fl. aus dem Entwicklungskolben ausgetrieben, sondern durch längeres Destillieren, wobei es sich in einer Bürette über Hg sammelte.

1. Die Oxydation des Hydrazinsulfats durch einen Überschufs ammoniakal. Cu⁺⁺ Sulfatlsg. ist quantitativ. Man gibt die abgewogene Menge Hydrazinsalz in den Kolben, löst in etwas W. und setzt ammoniakal. CuSO₄-Lsg. hinzu, bis die blaue Farbe bestehen bleibt. Es wurden z. B. statt 166,3 mg 166,8 gefunden. 2. Ebenso verläuft auch die Reduktion des Cu⁺⁺(NH₃)₄SO₄ quantitativ. Es entsprechen 249,76 g CuSO₄ + 5H₂O 14,01 g N. Edelmetallsalze, Hg- und Ag-Verbb. müssen vorher entfernt werden. Da das Gas frei von Stickoxyden ist, kann man es direkt in einer Hg- oder Wasserbürette auffangen und messen. Vf. bespricht zum Schluß die ähnlichen Verss. von PETERSEN mit FEHLINGScher Lsg., die Best. des Cu von PURGOTTI mit Hydrazinsalzen in Ggw. von Kochsalz, oder nach DE GIRARD und DE SAPORTA mit NaOH. (Z. f. anorg. Ch. 47. 371—76. 9/11. [26/9.] 1905. Heidelberg, Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

E. Ebler, *Die gasometrische und titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers durch*

Hydrazinsalze und die gasometrische Bestimmung des Hydrazins durch Quecksilbersalze. A. Vf. konnte nachweisen, daß die Rk. der Merkurisalze in Ggw. von N-Acetat mit Hydrazinsalzen quantitativ nach folgender Gleichung verläuft:



Die Rk. eignet sich zur quantitativen Best. von Hg und N. Als Rk.-Gefäß benutzte Vf. einen Rundkolben von 500—750 ccm Inhalt, mit seitlich angesetztem Tropftrichter. Durch den eingeschliffenen Stopfen führte ein langes Einleitungsrohr CO_2 u. ein kurzes, nach außen durch einen Kühler gehendes Ableitungsrohr die aufzufangenden Gase in einen SCHIFFSchen Stickstoffapp. Es werden ca. 0,25 g Hydrazinsulfat in W. und verd. HCl gelöst, 5 g Natriumacetat und 15 g W. hinzugegeben. Die Oxydation geschieht durch eine Lsg. von 1 g HgCl_2 in 10 ccm W.

B. Auch aus ammoniakal. Lsgg. von Merkurisalzen gelingt die Abscheidung des N von Hydrazin quantitativ, wobei alles Hg zu Metall reduziert wird. Statt der Messung des Stickstoffs führt auch die Rücktitration des Hydrazins mit J-Lsg. in Ggw. von K-Bicarbonat zu genauen Resultaten. Man neutralisiert die stark salzsaure Lsg. des Hg-Salzes mit NH_3 im 300 ccm-Meßkolben, bis eine klare Lsg. entstanden ist, gibt einen gemessenen Überschuss des Hydrazinsalzes hinzu, erwärmt bis zur völligen Reduktion des Hg, füllt mit W. auf, filtriert, säuert eine gemessene Menge mit HCl schwach an und titriert mit KJ-Lsg. Ebenso wie beim Cu sind hier Edelmetalle, Ag u. Cu vorher zu entfernen. Man übersättigt hierzu die saure Lsg. mit konz. NH_3 ; aus der Lsg. fällt man durch Hydrazinsulfat-Ag u. Hg metallisch aus, während Cu als farbloses komplexes Cu-NH_4 -Salz gelöst bleibt. Den Nd. löst man in HNO_3 und füllt daraus das Ag mit HCl. Das Filtrat macht man ammoniakal. und füllt durch überschüssiges Hydrazinsulfat Hg als Metall. Dieses löst man in HCl-HNO_3 , dampft ein, löst im W. und verfährt wie oben. (Z. f. anorg. Ch. 47. 377—85. 9/11. [26/9.] 1905. Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

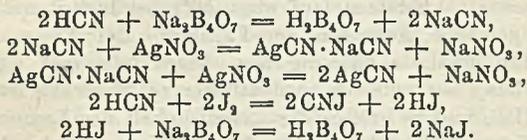
H. Pellet u. Ch. Fribourg, *Über den Einfluss von Titan auf die Bestimmung von Tonerde in Gegenwart von Eisenoxyd und Phosphorsäure.* Vff. haben gelegentlich ihrer Unterss. über das V. von Al_2O_3 in Pflanzenaschen (Ann. Chim. anal. appl. 10. 376; C. 1905. II. 1515) schon auf den störenden Einfluss des Titans hingewiesen. Die Titansäure rührt fast ausschließlich von dem den Gewächsen anhaftenden Boden her, der bis zu 2% TiO_2 enthalten kann. Bei der CARNOTSchen Methode wird die vorhandene Titansäure vollständig als Phosphat mitgefällt. In der Literatur findet man nur ein Phosphat erwähnt, das, bei 100° getrocknet, die Zus. $2\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ hat. Das geglühte Prod. der Vff. führt auf die Formel $3\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, doch sollen hierüber noch weitere Unterss. angestellt werden, die zugleich ergeben werden, welchen Betrag man vom Phosphatnd. bei Ggw. von Titan nach kolorimetrischer Best. dieses in Abzug zu bringen hat. Bei dem Verf. von LASNE liegen die gleichen Fällungsbedingungen vor. Bei den Verff. von RIVOT, SAINT-CLAIRE-DEVILLE, L'HÔTE wird TiO_2 zusammen mit Al_2O_3 und Fe_2O_3 durch Schwefelammonium gefällt. Beim Ansäuern mit HCl kann dann ein Teil des Titans als Chlorverb. flüchtig werden. Titanphosphat wird weder durch HCl zers., noch ist es reduzierbar. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 416—20. 15/11. 1905.) Woy.

Arthur Garfield Levy, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Zinn in Kupfer-Zinnlegierungen.* Vf. versucht, das Sn vom Cu durch Dest. im HCl-Strom zu trennen, dem As entsprechend; doch führt das Vf. in wss. Lsgg. nicht zum Ziel. Bei der Aufschließung im Cl_2 -Strom wird Cu vom Sn mitgerissen, wenn die Rk. heftig ist. Die Methode ist aber brauchbar, wenn man statt der gewöhnlichen Hartglasröhren mit zwei Kugeln Destillationskölbchen benutzt mit -förmig

gebogenem, seitlichem Rohr, unter dessen Ansatzstelle ein Knäuel Glaswolle sitzt, um die Flüssigkeitströpfchen zurückzubalten; das Zuleitungsrohr für das Chlor reicht etwa bis in die Mitte des Kölbchens. Gummistopfen und -schlauchstück bewerkstelligten Verschlufs u. Verbindung mit zwei VOLHARDSchen Vorlagen. Vf. arbeitet mit ca. 0,5 g fein verteilter Legierung; das Cl₂ wird gut getrocknet und mit HCl beladen. Die letzten Reste von Sn werden in der Weise übergetrieben, daß in das erkaltete Kölbchen 10 ccm HCl-Lsg. gegeben werden, die im Chlorstrom überdestilliert werden. Das Sn (nebst den Spuren von As und eventuell Sb) wird mit H₂S gefällt und auf die übliche Weise weiter behandelt. Die Versuchsdauer beträgt ca. 5 Stdn., die Übereinstimmung mit den nach der gewöhnlichen Methode gefundenen Werten läßt nichts zu wünschen übrig; die Methode empfiehlt sich hauptsächlich zur Best. des Sn allein, nicht zur vollständigen Analyse der Legierung. — Zur leichtregulierbaren Entw. von Cl₂ wird (von BEVAN) das Zutropfen von HCl-Lsg. zu KMnO₄ empfohlen. (The Analyst 30. 361—67. Nov. [1/11.*] 1905. London.)

W. A. ROTH-Berlin.

G. Guérin, *Modifikation der Methoden von Liebig und von Fordos und Gélis zur volumetrischen Bestimmung des freien Cyanwasserstoffs in wässriger Lösung. Anwendung beim Titrieren des Kirschchlorbeer- und Bittermandelwassers.* Die Modifikation besteht in einem Zusatz von Boraxlsg. zur HCN-Lsg., bevor mit dem Titrieren durch Silbernitrat-, bezw. Jodlsg. begonnen wird. Man versetzt 10 ccm der entsprechend verd. HCN-Lsg. mit 10 ccm 3%ig. Boraxlsg. u. titriert mittels 3,148%₀₀ig. AgNO₃, bezw. 9,407%₀₀ig. Jodlsg. bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung, bezw. Gelbfärbung. 1 ccm Silber-, bezw. Jodlsg. = 0,001 g HCN. Die hier in Frage kommenden chemischen Vorgänge sind die folgenden:



Bei der Silbernitratmethode wirkt die Ggw. von Ammoniumsalzen störend, bei der zweiten, der Jodmethode, dagegen nicht. Der schädliche Einfluß der Ammoniumsalze kann durch einen weiteren Zusatz von 10 ccm gesättigter Borsäurelsg. aufgehoben werden. Da das Kirschchlorbeer- und Bittermandelwasser fast stets Ammoniakverb. enthalten, so ist die Jodmethode zur Best. des HCN in diesen Fl. vorzuziehen. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 433—35. 16/11. 1905. Nancy. École sup. de Pharm.)

DÜSTERBEIN.

Jos. Hanuš, *Über eine quantitative Bestimmung des Vanillins.* Vfs. Methode der Best. des Vanillins (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 3. 531; C. 1900. II. 692) gibt zwar bei reinem Vanillin sehr befriedigende Ergebnisse, läßt sich aber nur verwenden, wenn fettfreie Vanillinextrakte vorliegen. Dagegen erwies sich das *m*-Nitrobenzhydrazid als ein geeignetes Reagens zur Best. von Vanillin in der Vanille, in Vanillewaren, sowie in Vanilleextrakten. Die wss. Lsgg. von Vanillin werden quantitativ durch *m*-Nitrobenzhydrazid gefällt. Die Genauigkeit der Best. erleidet bei Ggw. der gewöhnlichen Verfälschungsmittel, wie Acetanilid, Benzoesäure, sowie auch von Zuckerarten und Salicylsäure keine Einbuße. Die Lsg. enthalte etwa 0,05—0,15 g Vanillin in 50 ccm W. Man l. das 1½-fache der theoretisch erforderlichen Menge *m*-Nitrobenzhydrazid in 10 ccm h. W. (für 0,12 g Vanillin 0,20 g) u. läßt zugestöpselt unter zeitweiligem Schütteln 24 Stdn. stehen, filtriert dann durch einen Goochtiiegel, wäscht mit k. W. aus, trocknet 2 Stdn. bei 100—105° u. wägt. g Nd. × 0,4829 = g Vanillin. Formel des Nd.: C₆H₄.NO₂.NH.N:CH.C₆H₃.

$\text{OCH}_3\text{-OH}$. Der äther. Auszug aus Vanilleschoten enthält Fett. Man dunstet den Ä. bei 60° ab, l. in 50 ccm W., fällt wie oben angegeben, schüttelt aber schliesslich den Kolbeninhalt dreimal mit PAe. aus, dekantiert durch den Goochtiigel u. bringt dann erst den Nd. in den Tiegel. Auf diese Weise läst sich das Fett ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit entfernen. Aus alkoholischen Vanilleextrakten ist der Alkohol zuvor zu entfernen. Die Methode versagt bei Ggw. von Fettaldehyden u. aromatischen Aldehyden, namentlich von Piperonal, dessen Ggw. in Vanillin sich durch Bromwasser, mit dem Piperonal rasch seideglänzende Kristalle gibt, nachweisen läst. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 585—91. 15/11. 1905. Prag. Lab. d. Nahrungsmittelchemie an der k. k. böhm. techn. Hochsch.) Wox.

E. Voisenet, *Über eine sehr empfindliche Reaktion des Formaldehyds und der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, welche ebenfalls eine Farbenreaktion der Eiweiss-substanzen darstellt.* Behandelt man eine Eiweisssubstanz in wss. Lsg. oder Suspension mit sehr schwach nitrithaltiger HCl in Ggw. einer Spur von Formaldehyd, so entsteht eine schwach violett rosa bis tief violett blaue Färbung, je nach der Menge vorhandenen Formaldehyds. Zur Erzielung dieser Rk. braucht man eine 3,6%ig. KNO_3 -Lsg., reine konz. HCl, D. 1,18, und eine 5%ig. Lsg. von 40%ig. Handelsformol. Der HCl wird pro l $\frac{1}{2}$ (starke Nitritsäure), bezw. $\frac{1}{4}$ (schwache Nitritsäure) cem der erwähnten Nitritlsg. zugesetzt. Man übergießt z. B. ca. 0,1 g fein pulverisiertes Eiereiweiss mit 2—3 ccm W., bezw. bringt 2—3 cem Eiweisslsg. in ein Reagenrohr, gibt einen Tropfen der 5%ig. Formollsg. hinzu und verdünnt die Fl. mit dem dreifachen Volumen der starken Nitritsäure; nach dem Mischen tritt sofort eine Rosafärbung auf, die in ca. 5 Minuten in ein intensives Violettblau übergegangen ist. Erhitzen (auf etwa 50°) begünstigt unter sonst gleichen Versuchsbedingungen das Auftreten der Färbung. Bei Abwesenheit von Formaldehyd bleibt die erwähnte Färbung aus, bezw. tritt erst nach Stunden eine schwache Rosafärbung auf, die um so deutlicher zu bemerken ist, je geringer der Nitritgehalt der HCl, und je grösser der Eiweissgehalt der Lsg. ist.

Auf diese Weise läst sich in einer Eiweisslsg. noch ein Formaldehydgehalt von 1 : 1000000 durch 20 Minuten langes Erwärmen der Probe auf 50° unter Verwendung der schwachen Nitritsäure nachweisen. Diese Empfindlichkeit nimmt in dem Masse ab, wie die Zeit zwischen dem Zusatz des Formaldehyds und der Ausführung der Farbenrk. sich vergrößert. Diese Abnahme der Empfindlichkeit ist jedoch eine relativ langsame, denn nach 48 Stdn. läst sich noch ein Formaldehydgehalt von 1 : 1000000 deutlich erkennen. Für eine gegebene Menge an Eiweiss u. HNO_3 nimmt die Intensität der Färbung zunächst mit wachsendem Formaldehydgehalt zu, um dann wieder abzunehmen, und endlich, wenn der Formaldehyd in grossem Überschuss zugegen ist, völlig auszubleiben. Die Färbung ist gegen HNO_3 sehr empfindlich u. wird durch einen geringen Überschuss dieser S. am Erscheinen verhindert. Andererseits ist diese Farbenrk. eine empfindliche Probe auf HNO_3 , jedoch nicht charakteristisch für diese S., da sie auch durch andere Oxydationsmittel, z. B. durch Nitrate, hervorgerufen wird. Es müssen daher alle in Betracht kommenden Reagenzien, einschliesslich des dest. W., frei von oxydierenden Stoffen sein. Auch für Eiweiss bildet diese Probe eine empfindliche Farbenrk.; ein Überschuss an Eiweiss schadet nicht. Die HCl kann bei dieser Farbenrk. durch H_2SO_4 vertreten werden.

Der dieser Farbenrk. zu Grunde liegende chemische Vorgang dürfte folgender sein. Durch die Einw. der konz. SS. auf die Eiweissstoffe entsteht eine geringe Menge von Skatolglykokoll-, Skatol- und Indolcarbonsäuren u. deren Abbauprodd., wie Skatol u. Indol selbst. Die durch die Einw. der HNO_3 erzeugten Oxydationsprodd. dieser Verb. kondensieren sich mit Formaldehyd zu dem die Farbenrk.

bewirkenden Farbstoff. In der Tat rufen *Indol* und *Skatol* diese Farbenrk. ebenfalls hervor. Auch die Mehrzahl der Proteinstoffe gibt die Rk., mit Ausnahme von Keratin, Gelatine und reinem *Pepton*. Die weitere Unters. ergab, daß die durch Autodigestion von Muskeleiweiß mittels Magensaft, Pankreas u. Darm gewonnenen Peptone die Farbenrk. sehr wohl geben, und daß sie nur bei den durch rein peptische Verdauung erhaltenen Peptonen ausbleibt. Die Mehrzahl der Aldehyde, so der Acetaldehyd und seine Polymeren, gibt die Farbenrk. nicht, ausgenommen Salicylaldehyd und andere Oxyaldehyde mit Phenolcharakter. Akrolein und Benzaldehyd erzeugen grünlichblaue, bezw. indigoblaue Färbungen. Reduktionsmittel, wie SO_2 , H_2S , naszierender H, Aldehyde (auch Formaldehyd im Überschufs), verhindern die Rk. oder bringen sie zum Verschwinden. Im übrigen ist die Rk. wochenlang beständig.

Im Anschluß hieran beschreibt Vf. die Anwendung dieser Farbenrk. zum Nachweis von Formaldehyd in Nahrungsmitteln, speziell in Milch, zum Nachweis von nitrosen Prodd. in Salz- und Schwefelsäure, von Nitraten in W., von Wasserzusatz zur Milch durch die Ermittlung der mit dem W. zugeführten Nitrate u. zur Best. des Eiweißes im Harn oder in Spuren von Eiweiß enthaltenden Fil. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1198—1214. 20/11. 1905.)

DÜSTERBEHN.

B. Wagner, *Neue Methoden der quantitativen Bestimmung mit dem Zeisschen Eintauchrefraktometer*. Vf. berichtet über seine Verss., das ZEISSsche Eintauchrefraktometer bei Best. *reduzierender Zucker* zu verwerten. Die Reduktion wird in üblicher Weiser mit FEHLING'scher Lsg. vollzogen, das ausgeschiedene Cu_2O durch ein ALLIHN'sches Röhrchen filtriert, ausgewaschen, dann in konz. HNO_3 gel., die Lsg. zur Trockne verdampft, der Rückstand mit genau 5 ccm 2%ig. HNO_3 vom Brechungsindex 21,6 aufgenommen, mit W. auf 10 ccm aufgefüllt und refraktometriert. Das Verf. soll wesentlich rascher und genauer sein, als das Glühen und Wägen des Kupfernd. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 404—7. 15/11. [25/9.*] 1905. Sondershausen. Vortrag auf der 10. Hauptvers. selbst. öff. Chemiker Deutschlands in Magdeburg.)

WOY.

Erich Ewers, *Ein neuer Versuch zur polarimetrischen Bestimmung der Stärke*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten, zur Best. der Stärke vorgeschlagenen Methoden. Das Verf. von WELLER (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 1. 169), Polarisation der mit Chlorzink u. HCl in Lsg. gebrachten Stärke, lieferte dem Vf. bei Kartoffelstärke gute Ergebnisse. Weizenstärke liefs sich dagegen schwer aufschließen. Vf. hat schließl. folgendes neue Verf. ausgearbeitet, daß zu großen Hoffnungen berechtigt: Die Aufschließung erfolgt durch Behandlung der Stärke mit Eg., HCl und h. W. Ein „blinder Versuch“ gibt das Drehungsvermögen der Substanz ohne Aufschließung. 50 ccm Eg. werden in einem Malskolben abgemessen und etwa 25 ccm davon in einen 200 ccm-Kolben gebracht, ohne dabei dessen Hals zu benetzen. Dann schüttelt man 10 g Substanz in den Kolben, setzt einen Gummistopfen auf, schüttelt kräftig, bis feine Verteilung erfolgt ist, und spült Stopfen u. Kolbenhals mit dem Rest des Eg. ab. Der Kolben wird nunmehr in ein sd. Wasserbad gehängt und 20 Min. darin belassen, sodann W. von 20° bis auf ca. 180 ccm zugefügt und $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stde., bei Mehl bis zu 1 Stde., im Wasserbade bei 45° unter häufigem Umschütteln digeriert. Nach dem Erkalten wird mit 2 ccm gesättigter Ferrocyankaliumlsg. (Mehl mit 3 ccm) versetzt, bei genau 20° auf 200 ccm gefüllt, filtriert u. polarisiert. Bei Kartoffelstärke muß die Digestion mit W. bei 45° fortfallen, da hierbei schon eine Lsg. der Stärke beginnt. Die anderen Stärkearten werden ohne Digestion nicht völlig erschöpft. Beim „Hauptversuch“ werden 10 g

Substanz genau wie beim blinden Vers. in einem 200 ccm-Kolben in 50 ccm Eg. verteilt und diese Mischung 10 Minuten im sd. Wasserbade erhitzt. Dann werden 10 ccm einer durch Verdünnen von 25 % ig. HCl im Verhältnis 1 : 10 mit W. (50 ccm auf 500 ccm) erhaltenen HCl zugefügt u. genau 6 Min. im sd. Wasserbade belassen, wobei nach Ablauf einer jeden Minute umgeschwenkt wird. Sodann wird mit h. W. auf etwa 180 ccm gefüllt und, mit Ausnahme der Kartoffelstärke, die sofort ins Kühlwasser kommt, noch 15 Min. im sd. Wasserbade digeriert, dann auf etwa 20° abgekühlt, mit 2 ccm gesättigter Ferrocyankaliumlsg. versetzt (bei Mehl 3 ccm), genau auf 20° temperiert, aufgefüllt, filtriert und im 200 mm-Rohr polarisiert. Kartoffelstärke gab eine klare Lsg. und sowohl mit wie ohne Ferrocyankaliumzusatz die gleiche Drehung. Die Erhitzungsdauer mit HCl (6 Minuten) muß genau innegehalten werden.

Bei Stärkearten betragen bei einer Erhitzungsdauer von 6 Minuten die für 5 g Substanz gefundenen Werte genau die Hälfte der für 10 g Substanz ermittelten. Bei Weizenmehl war auch bei dieser Zeitdauer die Polarisation von 10 g Substanz nicht genau doppelt so groß wie die von 5 g, vielmehr etwas höher gefunden worden. Diese Differenz erklärt sich aber durch das Volumen des reichlich ausfallenden Eiweißnd. u. die dadurch bewirkte, verhältnismäßig höhere Konzentration der Lsg. von 10 g Substanz. Der Fehler wird durch die Methode der doppelten Verdünnung ausgeschaltet, zu welchem Zweck 5 g Substanz in sonst völlig gleicher Weise mit zugehörigem blinden Vers. untersucht worden. Bezeichnet man mit a die Polarisation der Lsg. 10 g : 200 ccm, mit b der Lsg. 5 g : 200 ccm, beide nach Abzug der bei den betreffenden blinden Verss. gefundenen Werte, mit x das Vol. des Nd. in 100 ccm Lsg., so ist $x = \frac{100a - 200b}{a - b}$ und $\frac{(100 - x) \cdot a}{100}$ gleich der wirklichen Polarisation von 10 g in 200 ccm. Auch bei Mehl führt trotz des höheren Proteingehaltes der blinde Vers. zu einem richtigen Wert für das Drehungsvermögen der Nicht-Stärkebestandteile.

Die Polarisation wird bei 20° ausgeführt, eine Abweichung von 1° nach oben oder unten ergab keine bemerkbaren Änderungen des Ablenkungswinkels. Bei der Umrechnung auf Kreisgrade u. Natriumlicht sind 100° Ventzke-Soleil = 34,69 Kreisgraden bei 20° gesetzt. Das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$ ist ohne Berücksichtigung der D. u. des Prozentgehaltes der Lsg. aus der Konzentration (gg Stärke in 100 ccm Lsg.) direkt nach der Formel berechnet $[\alpha]_D^{20} = \frac{a \cdot 100}{l \cdot c}$, worin a der

Drehungswinkel, l die Länge der Röhre in dm, c die Anzahl g Substanz in 100 ccm Lsg. bedeuten. Vf. fand $[\alpha]_D^{20}$ für Weizenstärke +183°, Weizenmehl +183,35°, Reistärke +182,5°, Maisstärke +181,8°, Kartoffelstärke +186,6°. Vf. hält diese Zahlen noch nicht für endgültige, da sie noch durch Unters. von Stärken möglichstster Reinheit nachgeprüft werden sollen. Er empfiehlt bis auf weiteres zum Vergleich des Stärkegehaltes der Probe direkt die bei der Polarisation der Lsg. 10 : 200 im 200 mm-Rohr bei 20° abgelesenen und durch den blinden Vers., bei Mehlen noch durch die Polarisation 5 : 200 korr. Grade des deutschen Zuckerpolarimeters anzugeben. Die angegebene Methode ist auch jetzt schon wohl geeignet zur quantitativen Best. der Stärke in Handelsstärken u. Mehlen. Die Genauigkeit der Stärkebest. mittels des Zuckerpolarisationsapp. bei Verwendung einer Lsg. von 10 g auf 200 ccm berechnet sich auf ca. $\pm 0,1\%$ der angewendeten Substanz. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 407—15. 15/11. [23/10.] 1905. Magdeburg. Öff. chem. Lab. ALBERTI & HEMPEL.)

VOY.

J. Wolff, Zur Zuckerbestimmung. Vf. wiederholt den (schon oft gemachten) Vorschlag, das beim Kochen mit FEHLINGScher Lsg. mit reduzierenden Zuckern

abgeschiedene Cu_2O mit Ferrisulfat in schwefelsaurer Lsg. umzusetzen und das gebildete Ferrosulfat mit KMnO_4 zu titrieren. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 427—31. 15/11. 1905.) Woy.

Andrea Corsini, *Die Guajakreaktion in der Bestimmung der Mehlsorten*. Vf. prüfte das Verhalten der Aufschwemmungen von 25 verschiedenen Mehlproben in W. gegen Guajak tinktur allein oder mit gleichen Teilen Terpentinöl gemischt. Mehr oder minder starke Bläuung trat auf bei dem Mehl von *Triticum sativum*, *Zea mays*, *Secale cereale*, *Vicia sativa*, *Triticum Spella*, *Hordeum vulgare*, *Avena sativa*, *Lolium tumulentum*, *Hordeum Leverithon*, *Pisum sativum*, *Eryum Lens*, *Faba vulgaris*, *Castanea vesca*, *Lupinus albus*, *Cicer arietinum*, *Faseolus vulgaris*, *Dolichos sinensis*; negatives Resultat gab das Mehl von *Solanum tuberosum*, *Oriza sativa*, *Amygdalus comm.*, *Polygonum fagopyrum*, *Agrostemma githago*, *Claviceps purpurea*, *Jatropha manihot*, *Maranta arundinacea*, *Sago farinifera*. — Durch positiven oder negativen Ausfall, wie durch die Intensität der Rk. können die Mehlsorten auf ihre Herkunft geprüft und event. Fälschungen aufgedeckt werden. Auch auf das Alter einiger Mehlsorten, die ihre oxydierende Fähigkeit mit der Zeit verlieren, wie z. B. Kastanienmehl, Linsenmehl, kann durch die Guajakprobe geschlossen werden. — Die beobachtete Bläuung trat nur nach Anwendung von alter oder wenigstens von einige Tage dem Licht ausgesetzter Guajak tinktur auf. Wir haben es hier also mit *indirekten Oxydasen* nach BOURQUELOT (C. r. de la Soc. de Biologie 1897. IV. 402 u. 687) oder *Peroxyden* nach LIROSSIER (C. r. de la Soc. Biologie 50. 373) zu tun. (Gior. Farm. Chim. 54. 481—87. 15/11. 1905. Turin.) RONA.

Lotterhos, *Ein Beitrag zur Beurteilung von Sichelers Sinacidbutyrometrie*. Seit dem KLASSERT (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 9. 12) die Sinacidbutyrometrie ungünstig beurteilt hat, hat dieses Verf. wesentliche Verbesserungen erfahren. Als Ersatzmittel der H_2SO_4 dient jetzt eine wss. Lsg., die 15% Trinatriumphosphat u. 1% Trinatriumcitrat enthält. Man gibt in das Sinacidbutyrometer 10 ccm Salzlsg., 10 ccm Milch und 1 ccm Isobutylalkohol, verschleift u. schüttelt gut durch. Nach Anwärmen im Wasserbade auf eine Temperatur zwischen 75 und 90° schüttelt man nochmals kräftig und centrifugiert dann mindestens eine Minute lang. Die Ablesung erfolgt bei 70°. Es erwies sich bei den Magermilchunterss. als zweckmäßig, die Proben nach dem Schleudern nochmals anzuwärmen, durchzuschütteln, ein zweites Mal zu centrifugieren und erst dann abzulesen. Saure Milch bringt man durch konz. KOH in Lsg., Sahne wird nach entsprechender Verdünnung untersucht. Auf Grund der mitgeteilten vergleichenden Unterss. kommt Vf. zu dem Schlufs, dafs die SICHELERSche Sinacidbutyrometrie in ihrer heutigen Gestalt eine Schnellmethode ist, die der anerkannten GERBERSchen Acidbutyrometrie gleichwertig ist. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 596—99. 15/11. 1905. Berlin.) Woy.

Alois Arnost, *Die Guajakreaktion der Milch*. Nach einer kurzen Übersicht über die Geschichte der Guajakrk. bespricht Vf. den Gegensatz einer Behauptung von SIEGFELD (Z. f. angew. Ch. 16. 766; C. 1903. II. 640), dafs auch ganz frische Guajakharz lsgg. starke Rkk. geben, mit der Anschauung von NEUMANN-WENDER (Österr. Chem. Ztg. 6. 1; C. 1903. I. 592), dafs zum Eintritt der Reaktionsfähigkeit eine Autoxydation der Guajaklsg. durch Stehen an Licht und Luft nötig sei. Vfs. Unterss. bestätigen die Richtigkeit der NEUMANN-WENDERSchen Behauptung. Auch die Lsgg. in Aceton sind, wie dies auch ZINK beobachtet hat, im frischen Zustande nicht reaktionsfähig. Die widersprechenden Angaben von SIEGFELD sind vermutlich darauf zurückzuführen, dafs er zur Bereitung seiner Tinktur das Guajakholz 6 Stdn. lang digeriert, u. diese Zeit nach den vom Vf. gemachten Beobachtungen

vollständig ausreicht, Guajakacetonlsgg. zu aktivieren, wobei möglicherweise auch das Guajakholz selbst bereits vorher längere Zeit dem Lichte und der Luft ausgesetzt war. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 538—40. 1/11. 1905. Czernowitz. K. K. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.) Woy.

H. Weller, *Die Bestimmung des Schmutzgehalts in der Milch*. Man verd. 50 oder 100 cem Milch mit der gleichen Menge h. W., legt in einem Glastrichter von mittlerer Größe auf eine Porzellansiebplatte ein gewogenes Filter von nicht zu dünnem, gutem Filterpapier, filtriert die Fl. mit einer Saugpumpe durch und wägt den auf dem Filter gesammelten Milchschnitz nach dem Auswaschen u. Trocknen. Diese Methode ist schnell und sehr genau. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 591 bis 596. 15/11. [Sept.] 1905. Darmstadt.) Woy.

M. Siegfeld, *Untersuchungen über die Präservierung von Milchproben*. Öfters sind Milchproben geronnen ins Laboratorium eingeliefert worden, trotzdem die übersandten Probeflaschen mit einem Präservierungsmittel versehen worden waren. Besonders wurde solches bei Verwendung von Kaliumdichromat beobachtet. Es lag die Vermutung nahe, daß die fraglichen Proben schon vor dem Einfüllen in die Versandflaschen nicht mehr frisch waren, und daß daher einerseits die stark vorgeschrittene Zers. durch die Präservierungsmittel nicht mehr genügend gehemmt werden konnte, andererseits die bereits gebildeten Zersetzungsprodd. (Milchsäure) auf das Kaliumdichromat reduzierend wirken, und daß nach erfolgter Reduktion keine oder doch nur eine sehr geringe desinfizierende Wrkg. vorhanden ist. Durch Verss. wurde diese Vermutung voll bestätigt. Insbesondere reduziert Milchsäure $K_2Cr_2O_7$ schon in der Kälte. Formaldehyd bewährte sich besser als $K_2Cr_2O_7$. Schon 1 Tropfen des mit der gleichen Menge W. verd. käuflichen Präparats konserviert Milch längere Zeit, schon in Säuerung übergegangene allerdings bei weitem weniger gut, 2 Tropfen genügen auch bei schon weit vorgeschrittener Säuerung, um die Gerinnung im Durchschnitt 2—3 Wochen hintanzuhalten. Mehr zu nehmen ist nicht ratsam.

Bei diesen Verss. wurde beobachtet, daß die äußerlich wahrnehmbaren Veränderungen der Milch kein richtiges Bild von dem Fortschreiten der Zers. geben. Auch der Säuregrad gibt durchaus keinen vollkommenen Maßstab für die vor sich gehenden Zerss. ab. Da in neuerer Zeit mit Formalin präservierte Milch als Säuglingsnahrung empfohlen wird, so wäre es geboten, festzustellen, welche die Milch bewohnenden Bakterien gegen Formalin widerstandsfähig sind, u. welche bakteriellen Zerss. in Formalinmilch vor sich geht, ehe man die Verwendung derartiger Milch zuläßt. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 488—93. Nov. 1905. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) Woy.

W. Schmitz-Dumont, *Forense Remineszenzen aus Transvaal*. Vf. teilt eine Anzahl forensischer Fälle mit, bei denen er als Leiter des Staatslaboratoriums der ehemaligen südafrikanischen Republik tätig gewesen ist. Sie betreffen Nachweis von Blut, Sperma, Giften, unter letzteren namentlich pflanzlicher Gifte der Kaffern. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 397—404. 15/11. [25/9.*] 1905. Klotzsche-Dresden. Vortrag auf d. 10. Hauptvers. d. Verb. selbst. öff. Chemiker Deutschlands in Magdeburg.) Woy.

M. Siegfried und E. Singewald, *Methode zur Untersuchung von Fleischextrakten durch Bestimmung des organischen Phosphors*. Die bisherigen Methoden der Prüfung von Fleischextrakt genügen nicht zur Beantwortung der Fragen, ob das Fleischextrakt unverfälscht ist, und ob es aus frischem Fleisch dargestellt ist und auch nach seiner Darst. nicht durch Fäulnis verdorben ist. Einen Weg hierzu

glaubte SIEGFRIED (Ztschr. f. physiol. Ch. 39. 126; C. 1903. II. 597) in der Best. des organischen Phosphors gefunden zu haben, indem das Muskelnukleon bei der Hydrolyse durch SS. oder Alkalien eine Zers. erfährt, bei der P_2O_5 als solche, also durch Calcium- oder Bariumsalze fällbar, gebildet wird. Hierbei wird aus dem Nukleon unter anderem auch Bernsteinsäure gebildet, welche aus frischen Fleischextrakten nicht oder nur in Spuren vorhanden ist. Vf. haben durch besondere Verss. nachgewiesen, daß in Fleischextraktlsgg. organischer P in anorganischen übergeht und fast ganz verschwindet. In 6 Proben LIEBIG'schen Fleischextraktes aus den Jahren 1894—1903 machte der organische P 9,3—11,6, im Durchschnitt 10,3 % von Gesamt-P aus. Das Alter des Extraktes übt offenbar keinen Einfluss auf dieses Verhältnis aus. 3 andere Extrakte hatten 6,8—7,4 %. Ob hier eine ungünstige Lagerung der Extrakte die Ursache ist oder andere unbekanntere Umstände, oder ob die 3 Extrakte zufällig einen geringen Gehalt an organischem P besaßen, läßt sich noch nicht entscheiden, da noch zu wenig Zahlenmaterial vorliegt. Die Bedeutung des organischen P für die Beurteilung des Fleischextraktes beruht darin, daß eine künstliche Erhöhung desselben durch P-haltige Zusätze kaum möglich sein dürfte.

Zur Best. des Gesamt-P werden 6,96 g Fleischextrakt zu 250 ccm gel., davon 100 ccm in der Silberschale eingedampft, mit Ätznatron und Salpeter geschmolzen, P_2O_5 durch Ammoniummolybdat abgeschieden u. als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Gefundene g $Mg_2P_2O_7 \times 10 = \%$ Gesamt-P. Zur Best. des organischen Phosphors löst man 15,467 g Fleischextrakt in einem 500 ccm-Kolben mit 200—300 ccm W., fällt die Phosphate durch 10 % ig. $BaCl_2$ -Lsg. und 10 % ig. NH_3 , füllt zur Marke, filtriert 450 ccm ab, dampft sie ein u. verfährt wie oben. Gefundene g $Mg_2P_2O_7 \times 2 = \%$ organischer Phosphor. Wie besondere Verss. zeigten, werden organische P-Verbb. bei dieser Arbeitsweise durch Bariumsalze und NH_3 nicht gefällt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 521—27. 1/11. 1905. Leipzig. Chem. Abt. des Physiol. Inst. der Univ.) Woy.

Hermann Matthes und Fritz Müller, Über Konservierungssalze für Hackfleisch. Vf. warnen davor, bei der Prüfung von Fleisch auf Borsäure zu empfindliche Rkk. zu verwenden. Es genügen Methoden, die mit Sicherheit in Betracht kommende Mengen Borsäure anzeigen, so daß man annehmen kann, daß die Borsäure dem Konservensalz absichtlich zugesetzt ist. Für den qualitativen Nachweis der Borsäure können Vf. das Verf. von RIECHELMANN u. LEUSCHER (Z. f. öffentl. Ch. 8. 205; C. 1902. II. 298), zur Best. das Verf. von PARTHEIL (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 5. 1049; C. 1903. I. 95) aufs beste empfehlen.

Das vom Deutschen Fleischerverbande angepriesene Fleischerhaltungsmittel „the SEETH'S Neues Hacksalz“ besteht aus rund 20 % Na-Benzozat, 75 % Na-Phosphat und 5 % Al-Tartrat. Da in der Gebrauchsanweisung ausdrücklich angegeben ist: „Auf diese Weise wird beim Beefsteakhack die beste Farbe erzielt“, so kann man derartig präpariertes Hackfleisch nach Ansicht der Vf. ohne weiteres auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes beanstanden, da die Absicht der Fleischfärbung deutlich zum Ausdruck gebracht wird. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 541—43. 1/11. 1905. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie der Univ.) Woy.

P. Gordan, Der Fettgehalt des Centrifugenschlammes. Zu den Fettbest. werden 10 ccm Centrifugenschlamm möglichst gleichmäßig in 100 ccm W. von 50° verteilt und das Fett in der Lsg. nach GERBER bestimmt. Bei 3 Verss. hatten 2823—2795—3794 1 ungereinigter Milch 1200—1185—980 g Centrifugenschlamm geliefert. Der Fettgehalt betrug auf 1 kg Centrifugenschlamm berechnet 15—15—10 g. Bei 3 anderen Verss. hatten 3900—3627—3710 1 gesiebter Milch 715—720—740 g

Centrifugenschlamm mit 10—19—12 g Fett im kg Schlamm ergeben. Die Menge des Centrifugenschlammes gestattet einen Rückschluss auf die Reinheit der Milch. Durch das Centrifugieren wird immer Fett verloren, doch sind die Fettverluste, die auch anscheinend durch den Schmutzgehalt der Milch nicht beeinflusst werden, unbedeutend. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 499. Nov. 1905. Praust. Milchw. Vers.-Station der Molkereischule.) Wox.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1904*. Bedeutende technische Fortschritte sind im Berichtsjahre kaum zu verzeichnen, dagegen große wirtschaftliche und geschäftliche Veränderungen. Nach einem Hinweis auf geschichtliche Notizen — so soll nach einer Mitteilung in der Chem. Techn. Z. 1904, Heft 20, das Wort Petroleum zuerst in England um 689 n. Chr. sich erwähnt finden — bespricht Verfasser die im Berichtsjahre erschienenen Arbeiten. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 49—52. März. 68—71. April. 102—5. Mai. 128—32. Juni. 154—58. Juli. 178—82. August. 209—14. Sept. 233—36. Okt. 263—66. Nov. u. 283—90. Dez. 1905.) Roth-Breslau.

Utz, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf einige Öle*. Im Anschluss an die Untersuchungen von FENDLER über das Verhalten einiger Fette gegen HNO_2 fand Verfasser bei Anwendung eines HNO_2 -haltigen Ä., nach FENDLER bereitet, dass Sesamöl sich zunächst orange, schliesslich dunkelrot färbte. Olivenöl und chinesisches Holzöl änderten sich nicht, während Maisöl und Leindotteröl sich dunkel färbten. Überschichtet man eine Lsg. von KNO_3 in W. mit Sesamöl und fügt verdünnte H_2SO_4 hinzu, so färbt sich nach Verfasser das Öl allmählich dunkelrot, während Cottonöl unter denselben Bedingungen vollständig gebleicht wurde. Sesam- und Cottonöl gaben nach der obigen Behandlung mit HNO_2 , weder die SOLTSIENSche Zinnchlorür-, noch die HALPHENSche Rk. Es ist zu hoffen, dass die derartig behandelten Öle ungenießbar sind, da sonst der Verfälschung ein weiterer Spielraum geboten wäre. (Seifensiederzeitung 32. 901. 22/11. 1905. Würzburg.) Roth-Breslau.

Theodor Paul und Adolf Günther, *Untersuchungen über den Säuregrad des Weines auf Grund der neueren Theorien der Lösungen. 1. Abhandlung: Theoretische Betrachtungen über den Säuregrad des Weines und die Methoden zu seiner Bestimmung*. Die Arbeit zerfällt in zwei Abschnitte, von denen der eine: „Theoretische Betrachtungen über den Säuregrad des Weines“, der zweite: „Neue Methoden zur Best. des Säuregrades (der Wasserstoffionenkonzentration) des Weines“ betitelt ist. Im ersten Teile wird dargetan, dass die bisherige Best. der „freien S.“ im Weine durch Titration für deren Charakterisierung unzureichend sei, woran sich Auseinandersetzungen über den Lösungszustand der im Weine in Lsg. befindlichen Stoffe, über ihre verschiedene Beeinflussung des Gefrier- u. Kp., sowie über die elektrolytische Dissociation der SS. u. Salze des Weines schliessen. Diese Erörterungen führten zu dem Schluss, dass die titrimetrische Bestimmung wohl Aufschluss über die Menge der „freien Säure“ des Weines gebe, nicht aber über seinen Säuregrad. Der Säuregrad des Weines ist identisch mit der Konzentration der darin enthaltenen Wasserstoffionen (H-Ionen). Er lässt sich einwandfrei nur nach einem Verf. bestimmen, durch welches das chemische Gleichgewicht im Weine nicht verändert wird. An der Hand einer Reihe von Verss. beweisen Vf., dass die Molekulargewichtsbest. nach der Gefriermethode sich nicht für die Best. der Konzentration der H-Ionen im Weine eignet; sie versagt gänzlich, wenn Gemische von SS., oder gar von SS., Salzen und anderen Stoffen vorliegen, wie dies z. B. beim Wein der Fall ist. Auch

die Best. der elektrischen Leitfähigkeit führt aus diesem Grunde beim Wein nicht zum Ziele.

Dagegen ermöglichen die Rohrzuckerinversion und Essigesterkatalyse die Best. der H-Ionenkonzentration des Weines ohne störende Veränderung seines chemischen Gleichgewichtes. Die Werte für den nach der Methode der Rohrzuckerinversion ermittelten Säuregrad des Weines stimmten mit den durch Essigesterkatalyse gefundenen Werten befriedigend überein. Durch Erwärmen des Weines auf $+76^\circ$ wurde dessen Säuregrad nur unwesentlich erniedrigt. Der Umstand, daß der Säuregrad auch bei tagelangem Erwärmen auf $+76^\circ$ gleich blieb, läßt darauf schließen, daß das bei dieser Temperatur bestehende chemische Gleichgewicht stabil ist.

Die oben erwähnten Methoden werden theoretisch und an Beispielen näher erörtert. Die bei der Inversion des Rohrzuckers durch SS. beobachteten Gesetzmäßigkeiten stellten sich als ein wertvolles Mittel heraus, die H-Ionenkonzentration einer sauren Lsg. zu ermitteln. Es hat sich gezeigt, daß die Inversionskonstante von der Konzentration der H-Ionen in der Lsg. abhängt, und zwar kann die Inversionskonstante k der Konzentration der invertierenden H-Ionen unter den hier in Betracht kommenden Versuchsbedingungen direkt als proportional angenommen werden. Daher genügt es, diese Konstante für eine bestimmte H-Ionenkonzentration bei einer bestimmten Temperatur zu ermitteln, u. mit der unter den gleichen Versuchsbedingungen bestimmten Inversionskonstante der zu prüfenden Lsg. zu vergleichen. Aus näher in der Arbeit dargelegten Gründen verfahren Vf. in der Weise, daß sie bei 76° die Inversionsgeschwindigkeit einer $\frac{1}{499,5}$ -n. oder 499,5-litrigen HCl, welche so viel A. enthielt, als dem Gehalt des Weines entsprach, ermittelten. Da man die HCl bei dieser Verdünnung auf Grund ihrer elektrischen Leitfähigkeit zu 99 % dissociiert annehmen kann, so kommt die beobachtete Inversionskonstante einer Lsg. zu, die in bezug auf die H-Ionen ca. 0,001 98-n., oder $\frac{1}{0,001\ 98}$ -litrig ist, im l 1,98 Millimol H-Ionen enthält. Mit Hilfe dieser Konstanten läßt sich nun die H-Ionenkonzentration einer anderen Fl. berechnen, was Vff. an einem Beispiele demonstrieren.

Bei der Methode der Katalyse von Estern (Essigester) zur Best. des Säuregrades des Weines bilden die von OSTWALD angegebenen Reaktionsgesetzmäßigkeiten die Grundlage. Da bei der Zers. des Esters Essigsäure frei wird, so kann der Reaktionsverlauf, der bei der Zuckerinversion mittels des Polarisationsapp. gemessen wird, hier durch Titrieren quantitativ verfolgt werden. Vff. berücksichtigten bei der Ausarbeitung dieser Verf. zur Best. des Säuregrades den Einfluß der im Weine natürlich vorkommenden fermentartigen, invertierenden Stoffe auf die Inversion des Rohrzuckers; dieser Einfluß läßt sich durch Erhitzen des Weines aufheben. — Vff. wählten, wie erwähnt, die Temperatur von 76° , die in einem besonderen, in der Arbeit beschriebenen Thermostaten hergestellt wird; ihre Einwirkungsdauer bei der Best. beträgt 30 Min. Das Verf., den Säuregrad des Weines durch Rohrzuckerinversion bei $+76^\circ$ zu bestimmen, empfiehlt sich besonders wegen ihrer leichten Ausführbarkeit u. kurzen Zeitdauer. (Arbb. Kais. Ges.-A. 23. 189—260.) PROSK.

F. Utz, *Ist der wässerige Auszug der Macis optisch aktiv?* Diese Frage beantworteten LUDWIG und HAUPT (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 9. 200; C. 1905. I. 965) bejahend, SPAETH (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 26; C. 1905. II. 715) dagegen verneinend. Vf. hat 12 Proben von Banda-Macis nach den Angaben von LUDWIG u. HAUPT untersucht und bei allen Proben wss. Fl. erhalten, welche den polarisierten Lichtstrahl um $1,0$ — $2,4^\circ$ nach rechts ablenkten (26,048 g : 100 ccm). (Apoth.-Ztg. 20. 971—72. 2/12. 1905. Würzburg. Chem. Abt. d. hygien.-chem. Untersuchungsstation.)

DÜSTERBEHN.

B. Rank, *Ein einfacher Zuckernachweis im Harn*. Man versetzt 2—3 ccm Harn mit dem gleichen Volumen Kalilauge, gibt 0,1—0,2 g Phenylhydrazin hinzu und kocht bis zur Lsg. auf. Säuert man diese hierauf langsam mit verd. Essigsäure an, so wird sie, falls Zucker vorhanden, undurchsichtig trüb. Will man noch sicherer gehen, so fällt man vorerst den zu prüfenden Harn mit etwas Bleiessig u. behandelt das Filtrat wie oben. Diese Methode ist sehr dienlich in Fällen mit weniger als 0,1% Zuckergehalt, wo NYLANDERS Reagens noch nicht reduziert wird, wie bei zweifelhaften Kupferreduktionen. (Z. Österr. Apoth.-V. 43. 1038. 21/10. 1905.)
BLOCH.

Henri Coudon, *Analyse der Gerbstoffe und Beurteilung ihres technischen Wertes*. Die Beurteilung von Gerbstoffen richtet sich zunächst nach ihrer Analyse, die, nach den heutigen internationalen Normen ausgeführt, eine Beurteilung des betreffenden Prod. auf Grund seines Gehaltes an durch die Haut absorbierbaren Bestandteilen gestattet. Bei Gerbextrakten bestimmt man noch den Gehalt an W. u. an a) l. u. b) unl. Nichtgerbstoffen. Ein guter Gerbextrakt muß, ausser einem hohen Gehalt an assimilierbaren Gerbstoffen, reich an l. Nichtgerbstoffen (Extraktstoffen) sein, um besonders für die Schnellgerberei sich zu eignen. Schliesslich muß man in der Praxis noch die Farbe des Extraktes, d. h. sein Entfärbungsvermögen berücksichtigen, zu dessen Best. Vf. eine Menge des Extraktes, die etwa 1 g assimilierbarem Gerbstoff entspricht, mit destilliertem Wasser zu 100 ccm auffüllt, mit 1 g trockenem Hautpulver öfters durchschüttelt, nach 24 Stunden filtriert, die Haut wäscht und nach dem Trocknen ihre Farbe beurteilt. (Collegium 1905. 366—69. 18/11. 1905.)
ROTH-Berlin.

H. Becker, *Der Nachweis von Eisenpartikeln im Sumach*. Zwei Glasscheiben (gebrauchte u. gereinigte photographische Platten in der Gröfse 13 : 18 cm) werden je mit einem sie vollständig deckenden Blatt Filtrierpapier belegt. Das eine wird mit einer stark verd. Tanninlg. oder mit einer Verdünnung des wss. Auszuges der zu untersuchenden Probe getränkt und mit 1 g des zu untersuchenden Sumachpulvers vollständig überdeckt, das mittels eines Siebes gleichmäfsig verteilt wird. Die zweite Platte wird mit einer etwa 1%ig. Essigsäure getränkt, auf die mit Sumach überstreute Platte gelegt und fest angepresst. Nach kurzer Zeit treten die vorhandenen Eisenteile als schwarze Flecken auf dem mit Gerbstoff getränkten Papier hervor, mit denen man noch event. zur Kontrolle die Berlinerblauk. anstellen kann. Nach 2 Stunden wird das mit Sumach bestreut gewesene Blatt abgewaschen, getrocknet und zweckmäfsig dem Analysenbericht beigefügt. Das Auftreten bis zu zwei Eisenpartikeln bei dieser Prüfung berücksichtigt Vf. nicht weiter; bei 3—5 Partikeln wird der Eisengehalt besonders hervorgehoben, bei mehr wird die Sumachprobe beanstandet. (Collegium 1905. 373—74. 25/11. 1905. Frankfurt a. M.)
ROTH-Breslau.

John C. Umney, *Die Handelsgrade von Lack und ihre Wertung*. Nach TSCHIRCH besteht Schellack in der Hauptsache aus ca. 6% Wachs, bis zu 6% Laccin (Pigment), aus Laccinsäure, nahe verwandt mit dem Cochinealfarbstoff, und aus 70—85% harziger Substanz, von der 65% unl. in Ä. sind, wahrscheinlich ein Resinotannolester der Aleuritinsäure, und 35% l. in Ä., das gelbfärbende sogen. Erythrolaccin einschliessend. Wenn von anderer Seite auch behauptet worden ist, dafs viele der tief gelblich gefärbten Schellacks Auripigment enthalten, so kann Vf. dies nicht bestätigen. Zum qualitativen Nachweis von Harz empfiehlt sich das Verf. von PARRY, wonach man das Muster in A. löst, die Lsg. in W. giefst, das Pulver auf Filtrierpapier sammelt und trocknet und mit PAe. verreibt. Die filtrierte PAe.-Lsg. zeigt beim Schütteln mit einer Spur Cu-Acetat in wenig W. bei Ggw. von Harz

smaragdgrüne Färbung. Die Best. der D. hält Vf. als Nachweis der Reinheit der Ware für bedeutungslos. PAe. soll nicht mehr als 5–6% des Schellacks lösen; doch ist auch die Best. der Löslichkeit ein nur bedingt brauchbares Mittel zur Unterscheidung guter und schlechter Ware. Sicherer ist die Best. der SZ. u. EZ., deren durchschnittliche Werte für Schellack 60, bezw. 160 ist, für Harz 165, bezw. 5. Besonders wertvoll ist die Jodzahl, nach HÜBL bestimmt, die nach den Unters. des Vfs. in naher Übereinstimmung mit dem derzeitigen Marktwert der Ware steht. Vf. gibt SZ., EZ. und Jodzahl von 11 zur Zeit im Handel befindlichen Schellackarten an: 1. Seed Lac (Inferior) 53, 150, 10,5. 2. Seed Lac (Good) 64, 142, 8,0. 3. Stick Lac 44, 167, 14,6. 4. Button Lac (Bagoos) 58, 150, 23,6. 5. Button Lac 78, 122, 33,2. 6. Orange Shellac, T. N. (Ordinary) 56, 150, 12,5. 7. Selected T. N. (Ralli) 61, 150, 11,0. 8. Finest Native Lac, F. R. 61, 153, 9,0. 9. Orange Shellac, V. S. O. 66, 153, 8,0. 10. Finest Native Lac, B. 69, 164, 8,5. 11. Garnet Lac 64, 153, 21,0.

Zum Bleichen des Schellacks werden 2 Methoden verwendet. 1. Man löst in Alkali, fügt frische Na-Hypochloritlg. hinzu, fällt den Schellack wieder mit H_2SO_4 aus und wäscht ihn mit h. W. So gebleicht ist der Schellack nicht klar l. in A., weil er noch natürliches Wachs zurückhält, u. wird mit der Zeit ganz unl. 2. Das Wachs wird von der alkal. Lsg. abfiltriert, zum Ausfällen des Schellacks aber wird HCl benutzt; im übrigen bleibt alles wie bei 1. Der so gebleichte Schellack ist in A. völlig l. und bleibt es auch lange Zeit. Best. einer Jodzahl ist bei gebleichtem Schellack wegen der chemischen Veränderungen, die er erlitten, und eines, wenn auch schwachen, Cl-Gehaltes wegen, wertlos. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 653 bis 654. 11/11. [7/11.*] 1905. London.)

LEIMBACH.

Chester Ahlum, Nachweis von Tabak und Sumach in Kesselsteingegenmitteln. Zu Gegenmitteln gegen Kesselstein werden bekanntlich vielfach tanninhaltige Pflanzenauszüge benutzt. Als Auszugsmaterialien dienen hierzu Tabak u. Sumach. Der Nachweis, welcher dieser beiden Materialien zum Auszuge benutzt worden ist, ist chemisch oft nicht leicht zu führen, gelingt dagegen mikroskopisch meist sehr gut. Man hellt den in W. unl. Teil des Präparates gut auf und mikroskopiert ihn, wobei namentlich Haare und die Oberhautzellen von Blattresten einen guten Anhalt geben. (Journ. Franklin Inst. 160. 369–71. Nov. [19/1.*] 1905.)³ Woy.

C. Bender, Über die Untersuchung von Zündmassen. Bei der Unters. der jetzt so verbreiteten Zündmassen wie z. B. der Zündpillen in Bergmannslampen u. dergl. wird man vor allem das Mikroskop heranziehen müssen, wenn man auch kaum immer alle Komponenten der alles Mögliche und Unmöglichste enthaltenden MM. ermitteln wird. Eine vom Vf. untersuchte Zündmasse sollte ein Gemenge von gewöhnlichem Phosphor, chloresurem Kalium, Gummi, Ultramarin und *Lykpodium* sein; letzteres liefs sich u. Mk., unter dem es sonst leicht erkennbar war, nicht nachweisen. Die Zündmasse war auf Baumwollenlizen aufgetragen, das Ganze mit Paraffin überzogen und wahrscheinlich noch vorher lackiert. Vf. extrahierte eine abgewogene Menge der ganzen Zündbänder im SOXHLETSchen App. Der Ä.-Rückstand ergab Paraffin + Lack; der abdestillierte Ä. wie der Rückstand rochen deutlich nach Phosphor. Die Natur des Paraffins läfst sich durch Erhitzen des Rückstandes mit rauchender H_2SO_4 und Best. des F. des so gereinigten Prod. erkennen; die Art des Lackes liefs sich nicht ermitteln. Die vom Paraffin und Lack befreiten, stark rauchenden, event. noch gewogenen Bänder werden nun sofort in einem Kolben mit Rückfluskühler, durch den ein langsamer CO_2 -Strom geleitet wird, mehr oder weniger gekocht, um die Zündmasse loszulösen, wobei der Phosphor in Form kleinerer oder gröfserer, geschm. Kugeln erhalten wird, die man

mit der Pinzette herausnehmen und wägen kann. Man wäscht alsdann die von der M. abgespülten Bänder mit W., wägt sie lufttrocken u. erhält aus der Differenz — ursprüngliches Gewicht der Bänder — (Paraffin + Lack + leere Bänder) — das Gewicht der Zünder. Das mit den Bändern gekochte W. filtriert man über ein gewogenes Filter, trocknet bei 100°, wägt (etwa vorhandene organische Bestandteile), glüht und wägt wieder. Man erfährt so den Gehalt an sogen. Füllmassen (*Schwerspat, Kieselgur, Zinkweiß, Quarz, Glasmehl, Kalkstein, Tragantli*).

Ein Teil der Lsg. wird mit Oxalsäure eingedampft, geglüht, der Glührückstand wird mit HCl eingedampft, geglüht und gewogen. Im gel. Rückstand wird das Chlor titrimetrisch mit $\frac{1}{10}$ -n. Silberlsg. bestimmt. Bei Ggw. von salpetersauren Salzen, Chlorverb. oder Substanzen, die das Cl in Form l. Chlormetalle binden können, reduziert man die Lsg. mit $Zn + H_2SO_4$ oder Essigsäure u. bestimmt das Chlor des in der Zündmasse vorhandenen *chlorsauren Kaliums*. Zur Best. von K wird ebenfalls mit Oxalsäure eingedampft, geglüht u. mit $PtCl_4$ gefällt. Zur Best. des *Gummis* wird ein Teil der Lsg. eingedampft, bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gewogen u. von diesem Gewicht das des chlorsauren Kaliums abgezogen. Durch Glühen und Überführen in KCl erhält man eine weitere Kontrolle u. kann event. auch den im Gummi vorhandenen *Kalk* bestimmen, der auch bei der Chlorbest. unter Umständen zu berücksichtigen ist.

Zur Best. des *Phosphors* kann auch eine größere Zahl der Zündbänder, mit Brom übergossen, so lange stehen gelassen werden, bis alles zers. ist, dann mit W. und HCl übergossen, vom ausgeschiedenen Paraffin abfiltriert, mit Salpeter u. HNO_3 verdampft, geglüht, nochmals mit HNO_3 behandelt und dann mit Magnesiummischung, bzw. bei Ggw. von Tonerde oder Erdalkalien, mit Molybdänlsg. in bekannter Weise gefällt werden.

Beim Ablösen der Zündpillen von den Bändern und Streifen muß man sehr vorsichtig sein, da dieselben leicht explodieren. — Zwei andere, vom Vf. untersuchte Zündmassen enthielten Paraffin in der Zündmasse selbst, chlorsaures Kalium, Gummi, roten P und schwefelsauren Kalk, bzw. Schwefelantimon. Bei den Zündmassen mit weißem P hat man auch noch auf die Art der Verteilung desselben sein Augenmerk zu richten, da es auf dieselbe bei der Fabrikation ankommt. (Die Chem. Ind. 28. 679—82. 15/11. 1905. Wiesbaden.) ROTH-Breslau.

Technische Chemie.

A. Gröger, *Der Osmoseapparat*. Enthält die Beschreibung der in der Industrie früher und derzeit verwendeten App. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 30. 98—108. November 1905.) BLOCH.

J. Heinemann, *Der „Bijur“-Akkumulator*. Die Arbeit gibt die Vorzüge der neuen Akkumulatorenplatten von JOSEPH BIJUR und J. S. C. WELLS (vgl. auch DRP. 165232; C. 1905. II. 1759) wieder. Die Platte ist aus kleinen, fein abgetheilten Einzelteilen gefertigt, deren jeder sich frei und unumschränkt ausdehnen kann und fest an ein starkes, stützendes und leitendes Trägergestell gestützt ist. Die wirksame M. ist eine andere als die bisher angewendete; auch die billige Schweissung zweier Elemente ist neu. Die ausführliche Beschreibung muß im Original nachgesehen werden. (Elektrochem. Ztschr. 12. 155—58. November 1905.) BLOCH.

M. Neumann, *Das Niedenfürsche Intensivsystem*. Der Vortrag von LÜTY (Z. f. angew. Ch. 18. 1253; C. 1905. II. 934) veranlaßt den Vf. zu einer eingehenden Kritik des NIEDENFÜRCHEN Verf., dessen Erfolge nach Vfs. Ansicht nur

scheinbare sind. Dadurch, daß die Intensivproduktion bis über die zulässige Grenze hinaus forciert wird, werden Amortisations- und Reparaturquoten so erhöht werden, daß der anfängliche Erfolg mehr als ausgeglichen wird. (Z. f. angew. Ch. 18. 1814—18. 17/11. [29/8.] 1905. Cronberg i. T.) Woy.

B. Neumann, *Metallurgie und Hüttenkunde*. Bericht über Fortschritte im 2. Vierteljahr 1905. (Chem. Ztschr. 4. 507—11. 15/11. und 529—32. 1/12. 1905. Darmstadt.) Woy.

Leopold Nathan, unter Mitarbeit von **Arthur Schmid** (Referent **Willy Fuchs**), *Über den Einfluß der Metalle auf gärende Flüssigkeiten*. III. Mitteilung. C. *Versuche mit Bierwürze unter gleichzeitiger Einwirkung verschiedener Metalle*. (Vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 13. 93; 14. 289; C. 1904. II. 374; 1905. I. 1749.) Eine deutlich gesteigerte Giftwrkg. Hefe gegenüber bei Anwendung verschiedener Metalle (Sn + Pb, Sn + Cu, Sn + Ag, Cu + Zn, Cu + Fe) trat nicht ein. Die angewendeten Metallpaare verhielten sich ungefähr so wie ihre Legierungen. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde der Einfluß der Metalle auf den Helligkeitsgrad der Biere nach der Gärung berücksichtigt. Ganz ohne Einfluß auf Gärung, Hefevermehrung und Aussehen des Bieres scheint nur Glas zu sein; dagegen scheinen Ag und Au eine kleine Reduktion der Hefeernte herbeizuführen. Cu u. Ni hatten eine Veränderung der Farbtiefe zur Folge, während bei den übrigen Metallen die Wrkg. sich in bunter Reihe steigerte. Als starke Gifte sind konform den früheren Ergebnissen Fe, Sn, Zn, Bronze, Pb, Al, Messing zu bezeichnen. Für die Praxis ergibt sich aus den Verss., daß das vielfache Zusammenbringen der Bierwürze mit Metallen vor und während der Gärung (besonders Cu, Fe und Sn) für die Gärung nicht von Vorteil ist. Als Idealzustand muß die Bierbereitung in Glasgefäßen ohne Metallgarnituren bezeichnet werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 349—52. 28/10. 1905.) PROSKAUER.

Adolf Günther, *Ergebnisse der Weinstatistik für 1903*. Die vorliegenden Ergebnisse der Weinstatistik für 1903 und der Moststatistik für 1904 sind im wesentlichen nach denselben Grundsätzen bearbeitet, wie die vorjährigen Berichte (Arbb. Kais. Ges.-A. 20. 155; 22. 1; C. 1904. I. 325; II. 1174). Den statistischen Angaben sind Erläuterungen vorangestellt, welche die von den Berichterstattern gemachten Erfahrungen bezüglich der Probeentnahme und Unters. der Weine und Moste wiedergeben. Auch dieses Mal ist den Ergebnissen der Weinstatistik der Nachweis des Verschnittgeschäftes im deutschen Zollgebiet während des Jahres 1904 beigelegt, während die amtliche Statistik der Weinmosternte des Jahres 1904 im Anschluß an die Ergebnisse der Moststatistik für 1904 als wünschenswerte Ergänzung zu dieser Aufnahme gefunden hat. Zugleich ist eine Reihe von wissenschaftlichen Fragen, deren Bearbeitung zum Teil auf den Jahresversammlungen der Kommission für die amtliche Weinstatistik angeregt wurde, bei der diesjährigen Berichterstattung berücksichtigt worden.

Vf. berichtet über die am 8. und 9. September 1904 zu Geisenheim stattgehabten Beratungen der Kommission für die amtliche Weinstatistik. — Die alsdann folgenden Mitteilungen enthalten die analytischen Daten von im ganzen 475 Weinen u. 2096 Mosten. Es entfallen davon auf die Weinbauggebiete Preussens 69 Weine und 421 Moste, Bayerns 59 Weine und 236 Moste, Sachsens 13 Moste, Württembergs 105 Weine und 93 Moste, Badens 23 Weine u. 197 Moste, Hessens 110 Weine und 837 Moste und Elsass-Lothringens 109 Weine und 299 Moste. Die Berichte, welche im Gesundheitsamte gesammelt wurden und hier veröffentlicht werden, sind erstattet worden von K. WINDISCH (Geisenheim), TH. OMEIS (Würz-

burg), HALENKE (Speier), R. MEISSNER (Weinsberg in Württemberg), J. BEHRENS (Augustenberg in Baden), MAYRHOFER (Mainz), WELLER (Darmstadt), KULISCH (Colmar i. Els.) u. AMTHOR (Straßburg). (Arbb. Kais. Ges.-A. 23. 1—77. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Ergebnisse der Moststatistik für 1904. Berichte der beteiligten Untersuchungsstellen, gesammelt im Kaiserlichen Gesundheitsamte. Die im vorstehenden Referat erwähnten Ergebnisse der Moststatistik für 1904 werden in diesem Berichte mitgeteilt von PHILIPP SCHMIDT (Geisenheim), TH. OMEIS (Würzburg), HALENKE (Speyer), RENK (Dresden), R. MEISSNER (Weinsberg), J. BEHRENS (Augustenberg), MAYRHOFER (Mainz), WELLER (Darmstadt), KULISCH (Colmar i. Els.) u. AMTHOR (Straßburg). Ein Anhang enthält den Bericht über die Weinmosterte 1904 aus den Viertelj.-Heften z. Stat. d. D. Reiches 1905. Heft 1. (Arbb. Kais. Ges.-A. 23. 78—188.)

PROSKAUER.

G. Bornemann, *Fette und fette Öle.* Bericht über Arbeiten des ersten Halbjahrs 1905. (Chem. Ztschr. 4. 534—37. 1/12. 1905. Chemnitz.)

WOY.

Société anonyme des Usines J. E. de Bruyn, *Verfahren zur Entfärbung von Ölen und Fetten.* Bei diesem Verf. wird im Vakuum gearbeitet und durch einen Luftstrom die in den Entfärbungsmitteln vorhandene Feuchtigkeit abgesaugt. Man verfährt in der Weise, daß man zunächst in die betreffenden geeigneten App. die Entfärbungsmittel einführt, ein Rührwerk in Bewegung setzt, gleichzeitig erwärmt, nach beendeter Operation Luft in den App. treten läßt u. das Ganze einer Filterpresse zuführt. Das Fett wird nach diesem Verf. vollkommen entfärbt und vor allem jede Oxydation des behandelten Fettes vermieden. (Les Corps Gras industriels 32. 130—31. 15/11. 1905.)

ROTH-Breslau.

P. Heermann, *Beiträge zur Kenntnis der Färbereiprozesse. IX. Der Zinn-Phosphatprozeß.* (Vgl. C. 1905. I. 1059.) Im ersten Teile der Abhandlung erörtert Vf. die Frage: In welcher Form wird das Zinnphosphat auf der Faser fixiert; wieviel Phosphorsäure wird von dem Zinn günstigsten Falls aufgenommen? Es wurden zwei Stränge Seide (Organsin) entbastet, gut gereinigt und im Großbetriebe einer Passage Chlorzinn (30° Bé.) unterworfen, darauf gut gewaschen und mit Na_2HPO_4 behandelt, der eine bei 75°, der andere bei 100°. Hierauf wurde wieder gut gereinigt, über Nacht in dest. W. gelegt und getrocknet. Der Gehalt an Zinnoxid wurde nach 2 Methoden bestimmt. Erstens durch Best. des Sn in der Asche, durch Schmelzen mit Schwefel-Soda, Fälln als Zinnsulfid u. Wägen als Zinnoxid; zweitens durch nasse Oxydation nach KJELDAHL mittels rauchender H_2SO_4 und KClO_3 , Fälln als Sulfid und Wägen als Zinnoxid. Der Gehalt an Phosphorsäure wurde bestimmt durch Schmelzen der Asche mit Ätzkali, Fälln in salpetersaurer Lösung als pyrophosphorsaures Molybdänammonium, Wägen als pyrophosphorsaure Magnesia. Aus den gefundenen Zahlen folgt, daß das Maximum des Phosphats bereits bei einer Temperatur von 75° aufgenommen wird. Zinn und Phosphorsäure stehen durchschnittlich etwa im Verhältnis $3\text{SnO}_2 : 1\text{P}_2\text{O}_5$. Daraus ist aber nicht zu schließen, daß eine Verb. der Formel $3\text{SnO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ vorliegt. Die B. des Zinnphosphats auf der Seide erfolgt vielmehr ohne bestimmte Gesetzmäßigkeit, je nach Temperatur und Konzentration des Phosphatbades kann mehr oder weniger Phosphorsäure fixiert werden. Das Verhältnis $3\text{SnO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ stellt den Maximalgehalt an Phosphorsäure dar. Da aber mit Recht anzunehmen ist, daß sich nicht das gesamte Zinn in Phosphat umsetzt, wohl aber der allergrößte Teil, so dürfte das in der Mischung von Zinnoxid und Zinnphosphat vorhandene Zinnphosphat von der Zus. $2\text{SnO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ sein u. ein zweifach

basisches sekundäres Zinnphosphat der Formel $\text{Sn}(\text{HPO}_4)(\text{OH})_2$, bzw. $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2\text{O}$ repräsentieren.

Fernerhin behandelte Vf. die Frage: In welcher Weise verläuft der Zinnphosphatprozess? Hier war zunächst der folgende scheinbare Widerspruch aufzuklären. Nach der Chlorzinnbeizung u. der Waschoperation befindet sich die Beize (neben geringen Mengen zurückgebliebener S.) als Zinnoxidhydrat auf der Faser, also in Form freier Base; hierauf wirkt nun das alkalisch reagierende Na_2HPO_4 unter B. eines Zinnphosphats; danach sollte man erwarten, daß die Phosphatbäder nach der Benutzung alkalireicher würden, es ist aber aus der Praxis gerade das Gegenteil bekannt, die Phosphatbäder werden stets saurer und werden in der Technik durch Alkalizusatz wieder auf die ursprüngliche Basizität gestellt. Vf. hat nun festgestellt, daß das Sauerwerden der Phosphatbäder lediglich auf den in der zinngebeizten Seide noch vorhandenen Gehalt an Säure zurückzuführen ist. Es ist also eine Nebenerscheinung und hat mit dem Zinnphosphatprozess selbst nichts zu tun. Die Hauptrk. verläuft vielmehr so, daß Na_2HPO_4 als solches von der zinngebeizten Seide aufgenommen wird. Es ist nun aber bekannt, daß die Faser die Natronbase nicht dauernd fixiert, u. daß das Natrium keinen konstituierenden Bestandteil der phosphierten Seide ausmacht. Vf. konnte auch diese Verhältnisse aufklären. Ein gezinnter und ein nicht gezinnter Seidenstrang wurde mit Na_2HPO_4 behandelt u. so weit ausgepresst, daß jeder Strang noch 100% seines Gewichts an überschüssiger Phosphatlg. enthielt. Nun wurde jeder Strang einzeln in dest. W. gespült und die Alkalität der ersten fünf Spülwässer bestimmt. Schon beim Einbringen der beiden Stränge in W. zeigt sich ein charakteristischer Unterschied, indem der gezinnte Strang ein bedeutendes Schäumen verursacht, der andere nicht. Der Alkaligehalt der Spülwässer erwies sich bei der zinnphosphierten Seide als bedeutend größer als bei der nur phosphierten. Vf. kommt also zu dem Resultat: Der Zinnphosphatprozess geht in der Weise vor sich, daß das auf der Faser fixierte Zinnoxidhydrat als Base u. S. gleichzeitig wirkend, mit Na_2HPO_4 in erster Reaktionsphase zu einem Zinnoxidnatriumphosphat zusammentritt. Letztere Verb. wird in zweiter Phase beim Waschen zerlegt in basisches sekundäres Zinnphosphat und Natrium, welches sich mit überschüssigem Na_2HPO_4 zu Na_3PO_4 verbindet. Die Basizität des Bades bleibt sonach (bis auf die mit der Faser eingeführte S.) konstant, da das gesamte Mol. Na_2HPO_4 in Rk. tretend, das Phosphatbad verflüchtigt, um das Alkali erst später beim Waschen abzuspalten. (Färberzeitung 16. 323—26. 1/11. und 340—43. 15/11. 1905.)

PRAGER.

Alfred Abt, *Über Ameisensäure und ihre Verwendung in der Wollfärberei*. Gegenüber den Ausführungen von KAPFF (Färberzeitung 16. 309; C. 1905. II 1470) betont Vf., daß die Tatsache bestehen bleibt, daß bei Verwendung eines Überschusses an Chrom, den die praktische Beizung in den meisten Fällen erfordert, die *Ameisensäurebeize* bei verschiedenen Farbstoffen, wie besonders bei Anthracenblau WG., stumpfere Färbungen gibt, als die Weinsteinbeize. (Färberzeitung 16. 344—45. 15/11. 1905.)

PRAGER.

George Watt, *Die Lackindustrie von Indien*. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 646—52. 11/11. [7/11.*] 1905. London.)

LEIMBACH.

K. Süvern, *Textilindustrie*. Bericht über Neuerungen auf dem Gebiete der Herst. künstlicher Seide. (Chem. Ztschr. 4. 539—41. 1/12. 1905. Berlin.) Wox.

Menzel, *Die Verarbeitung des Ammoniakwassers unter Berücksichtigung der in den letzten Jahren eingeführten Verbesserungen*. Die möglichst vollständige Ge-

winnung des NH_3 hängt in erster Linie von den dafür aufgestellten Waschapparaten ab; in vielen Fällen wird ein großer Teil des NH_3 in die Reiniger verschleppt und geht dort verloren. Die Waschanlage einer Gasanstalt soll die Forderung erfüllen, daß höchstens 3 g NH_3 in 100 cbm verbleiben. Um bei der Verarbeitung des Ammoniakwassers Ammoniakverluste auszuschließen, müßte nach Auffassung des Vfa. jede Gasanstalt die folgenden Einrichtungen haben: 1. die selbsttätigen Abflußventile an Abtreibapparaten (vgl. J. f. Gasbel. 47. 303; C. 1904. I. 1184), 2. die selbsttätigen Dampfalkumpfen für die Zuführung des Kalkes bei der Verarbeitung, 3. die GIMPELLSche Glocke bei der Herst. von Ammoniumsulfat (vgl. J. f. Gasbel. 48. 683; C. 1905. II. 935), und 4. die für die Ausscheidung der CO_2 in der Wärme nötige Apparatur. Diese 4 Einrichtungen sind als die letzten Verbesserungen auf dem Gebiete der Verarbeitung des Ammoniakwassers zu betrachten; Vf. beschreibt eingehend die bei ihrer Anwendung erwachsenden Vorteile. (J. f. Gasbel. 48. 997—1001. 11/11. 1905. Berlin.) HÖNIGSBERGER.

O. A. Rhusopoulos, *Über die Reinigung und Konservierung der Antiquitäten.* (Vortrag vor dem 1. internat. archäolog. Kongress zu Athen.) Redner stellt das Gesetz auf: Je vollständiger die Reinigung, desto sicherer die Konservierung. Durch vollständige Reinigung kommt manches bis dahin Unbekannte, Inschriften, Ornamente, Form, zum Vorschein. Der Apfel des event. Paris entpuppte sich z. B. danach als eine Vase aus einer Legierung von Zinn, Blei, Zink u. wenig Eisen. Der bronzene event. Paris selbst schwitzte, hygroskopisches Meersalz auf ihm zog aus der Luft W. an u. begünstigte die Umwandlung des Metalles in staubförmige Chloride. Zu seiner Erhaltung wurde er so lange mit destilliertem W. ausgekocht, bis kein Meersalz mit AgNO_3 mehr nachweisbar war, dann mit Wasserstoff im status nascendi (aus Zink + Salzsäure, darauf aus Zink u. Schwefelsäure, auch Zinkstaub und SS.) behandelt, dann mit sehr verd. Sodalsg., mit W., destilliertem W. und endlich nach RATHGEN mit A. ausgelaut. Dann wurde erhitzt und der noch sehr warme Gegenstand mit einer Bürste überstrichen, die auf reines Wachs gerieben ward. Diese Methode ist älter (mitgeteilt 1890 im Athener deutschen archäolog. Inst.) als die RATHGENS, ist vollständig u. auf Gold- u. Silber-, bezw. gemischte Gold-, Silber- u. Kupfergegenstände übertragbar, doch leistet bei beiden die Cyankaliummethode die besseren und schnelleren Dienste, besonders bei Gegenständen, die eine radikalere Behandlung nicht vertragen. Auch hier geht ein Auslaugen mit W. voraus, und folgt ein solches mit destilliertem W. u. A. — Die Cyankaliumlg. ist auch bei Kupfergegenständen zu brauchen, bei denen das Reduktionsverf. mangels Metalls unwirksam ist. Die so gereinigten Gegenstände werden durch einen Zaponüberzug konserviert, der auch (statt Leimlg.) bei Holz, Knochen, Elfenbein etc. zur Festigung und zum Zusammenhalten morscher Gegenstände und in der Stereochromie dort, wo sich Wasserglas nicht anwenden läßt, gute Dienste tut.

Für die Reinigung eiserner Gegenstände hat Redner noch nichts erreicht; Holz und Fasern werden zur Konservierung mit Kupfersulfat, Zinkchlorid, Sublimat etc. getränkt u. event. mit einem Zaponüberzug versehen. Gegenstände, die durch die Feuchtigkeit und CO_2 der Luft angegriffen werden, stellt man unter Luftabschluss neben Calciumchlorid oder Ätznatron. — Die „edle“ Patina (aus basisch kohlensaurer Kupfersalzen) dürfte natürlichen Ursprungs sein, die „wilde“ Patina (rogna, caries) wirkt tatsächlich ansteckend, so daß keine infizierten Gegenstände neben intakten stehen dürfen. Die angegriffenen Sammlungen werden durch die Reduktionsmethode oder durch Auslaugen und Erhitzen geheilt. — Bei den farbigen Leicthen erfolgt Reinigung durch vorsichtige Anwendung von chemisch reiner, verd. Salzsäure; dadurch entstehen keine gelben Flecke, und das Entblättern wird ver-

mieden. Dann laugt man mit destilliertem W. aus und gibt einen Zaponüberzug. — Im Altertume wurden die Marmorstücke durch reinen Kalk festgekittet, welcher mit der Zeit in kohlen-saures Calcium überging. — Die hohlen Goldgegenstände wurden mit Wachs gefüllt. — Die Legierung der *Bronzen* von Antikythera bestand aus etwa 85 % Kupfer und 15 % Zinn. — Vorstehende Methoden in Befunden wurden an Antiquitäten von der Akropolis, aus dem Antikytherameer und von Mykenä, auch an ägyptischen gemacht. Die Marmorfiguren des Parthenonfrieses mußten durch Chemiker an Ort und Stelle konserviert werden. (Chem.-Ztg. 29. 1198—99. 18/11. 1905. Athen. Lab. der Industrie- u. Handelsakademie.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 1a. Nr. 165205 vom 22/9. 1904. [14/11. 1905].

James Hyndes Gillies, Melbourne (Australien), *Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen mechanischen Scheidung sulfidischer Erze von ihrer Gangart in einem warmen, freie Säure enthaltenden Bade*. Die Scheidung geschieht in der Weise, daß die in der w., sauren Scheidefl. aus den sulfidischen Bestandteilen der eingebrachten gepulverten Schwefelerze oder sulfidischen Abfälle entwickelten Gasblasen die kleinen Sulfidteilchen an die Oberfläche der Fl. heben u. die Schwefelmetalle daher gesondert von der Gangart ausgeräumt werden können. Dabei werden sowohl die durch die Gasblasen in einen besonderen Raum geförderten Sulfidteile als auch die unbeeinflusst gebliebenen, in der Scheideflüssigkeit zu Boden sinkenden Teile des Aufbereitungsgutes am Boden des Scheidebehälters für sich durch Öffnungen mittels hinzugeleiteter k. Scheideflüssigkeit abgeführt, und die Zu- und Ableitung wird so geregelt, daß die Fl. in dem oberen Teile des Scheidebehälters möglichst auf dem gleichen Niveau bleibt. Der Scheidebehälter besteht aus einem trichterförmigen, heizbaren, mit der Scheideflüssigkeit gefüllten Behälter, welchem das Erzgemisch oben am Trichterrand zugeführt wird, u. in welchem ein zweiter Trichter angeordnet ist, welcher mit Durchtrittsschlitz für die mit Gasblasen aus dem Raum zwischen den beiden Trichterwandungen hochsteigenden Sulfidteilchen versehen ist. Beide Trichter besitzen an ihrem Fusse besondere Auslafsstutzen, in welchem die Zufuhr kalter Scheideflüssigkeit über den Austrittsöffnungen für das Erz und die Gangart erfolgt, so daß beide nur durch diese Fl. fortgeführt werden. Dabei kann der äußere Trichter stufenförmig abgesetzt sein, so daß das in dem Zwischenraum zwischen dem inneren und dem äußeren Trichter von oben nach unten wandernde Gut längere Zeit an der äußeren Trichterwand verweilt. Die mit Gasbläschen (H_2S) beladenen Sulfidteilchen gelangen infolge des durch die Gasblasen bedingten Auftriebes durch die vorgenannten Durchtrittsschlitz in das Innere des mittleren Trichters, steigen dort an die Oberfläche, wo die Gasblasen zerplatzen; die Erzteilchen verlieren hierdurch ihren Auftrieb u. sinken in den Fuß des mittleren Trichters herab, von wo sie, wie oben erläutert, durch k. Scheideflüssigkeit fortgeschwemmt werden. Das vom Erz auf diese Weise geschiedene taube Gestein sinkt im Ringraum zwischen beiden Trichtern schließlic bis zum Trichterfusse herab u. wird dort in gleicher Weise wie die abgetrennten Erzteile fortgeschwemmt.

Kl. 8c. Nr. 165557 vom 24/12. 1904. [18/11. 1905].

André Samuel, Lyon-Monplaisir (Frankreich), *Verfahren zur Erzielung von Glanzmustern auf Geweben durch Bedrucken derselben mit farblosen und gefärbten*

Nitrozelluloselösungen. Um bei Bedrucken von Geweben mit farblosen oder gefärbten Nitrozelluloselgg. zwecks Erzielung von *Glanzmustern* deren Glanz zu erhöhen, werden die Gewebe vor dem Bedrucken gründlich mit W. angefeuchtet, bezw. durchtränkt. Infolge dessen kann die aufgedruckte Nitrozelluloselösung nicht in das Gewebe eindringen und erzeugt nur auf deren Oberfläche ein äußerst dünnes Häutchen von hohem Glanz. Durch Zusatz geeigneter Farbstoffe zur Nitrozelluloselg. kann man ein- oder auch mehrfarbige Muster hervorrufen.

Kl. 8m. Nr. 165218 vom 9/6. 1903. [17/11. 1905].

J. P. Bemberg, Akt.-Ges., Barmen-Rittershausen, *Verfahren zur Herstellung eines gemischten, einfarbig (uni) färbbaren Gewebes aus Baumwolle und Kunstseide.* Um ein Uni-Färben von aus Baumwolle u. Kunstseide bestehenden Geweben im Stücke zu erzielen, wird vor dem Verweben die *Baumwolle* so weit *meserisiert* und einschrumpfen gelassen, bis sie beim Färben die gleiche Färbung annimmt, wie die mit ihr zu verwebende Kunstseide, so daß das daraus hergestellte Gewebe im Stück unigefärbt werden kann.

Kl. 8m. Nr. 165429 vom 30/10. 1904. [18/11. 1905].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Reduktion von Indigofarbstoffen.* Den teuren Zinkstaub bei der Reduktion des Indigos, seiner Homologen und Substitutionsprodd. zu den entsprechenden Leukoverbb. in Ggw. von verd. Alkalilaugen durch *Eisenpulver* zu ersetzen, ist bisher nicht gelungen. Die Reduktion gelingt nun, wenn man stärkere Laugen, etwa von 10° Bé. oder zweckmäßsig solche höherer Konzentration bei etwa 50—75° verwendet.

Kl. 8n. Nr. 165219 vom 17/6. 1904. [17/11. 1905].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung von Buntätzdrucken auf gefärbten Textulfasern.* Bei der Erzeugung von Buntätzdrucken auf gefärbten Textilfasern (Wolle, Baumwolle, Seide oder gemischten Geweben) mittels *Einwirkungsprodd. von Formaldehyd auf Hydrosulfit* Tannin und einem basischen Farbstoff hergestellten Ätzfarben ergeben sich infolge mangelhafter Fixierung der zur Illumination verwendbaren Farbstoffe große Schwierigkeiten. Diese werden nun vermieden, wenn man den so hergestellten Ätzfarben *aromatische Aminoverbb.*, z. B. Anilin, m-Chloranilin, Dimethylanilin, o-Toluidin, m-Xylidin, Naphtylamin, Diphenylamin etc. zusetzt. In manchen Fällen ist es dabei vorteilhaft, die Aminoverbb. erst durch ein geeignetes Mittel, z. B. A., in Lsg. zu bringen; dieser Zusatz einer Aminoverb. verbindet die Abscheidung des Farbstoffs in der Druckfarbe, so daß die Nuancen voller und gleichmäßig ausfallen. Auch werden die Ätzfarben dadurch wesentlich haltbarer.

Kl. 12h. Nr. 164720 vom 23/4. 1903. [17/11. 1905].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Verminderung der sekundären Reaktionen bei elektrolytischen Prozessen.* Zur Verminderung der sekundären Rkk. bei solchen elektrolytischen Prozessen, bei denen ein gasförmiges Anodenprod. auftritt, und bei welchen der frische Elektrolyt zunächst in einen der Anode benachbarten, der elektrolytischen Wrkg. fast vollständig entzogenen Raum einströmt, wird nun dem frischen Elektrolyten der Eintritt aus ersterem in den Stromwrkg. unterworfenen Raum nur durch enge Öffnungen oder Schlitze eines nicht leitenden, flüssigkeitsundurchlässigen Körpers gestattet, in welche auch die Anoden derart hineinragen, daß sie fortwährend von ziemlich rasch gegen die Kathode hin strömendem Elektrolyten umhüllt sind, welcher die

zur Anode wandernden Kathodenprodd. von den Anoden zurückdrängt. Auf diese Weise werden Rkk. zwischen Anoden- u. Kathodenprodd. möglichst vermieden.

Kl. 12k. Nr. 165308 vom 25/3. 1904. [16/11. 1905].

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Berlin, *Sättigungskasten für die Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium*. Die aus dem Ammoniakwasser-abtreibeapp. mit Hilfe einer Tauchglocke in die Säurefüllung des Hauptsättigungskastens eingeleiteten Gase werden bekanntlich vor ihrem Austritt ins Freie in ein in den oberen Teil der Glocke eingebautes, mit Schwefelsäure gefülltes Gefäß übergeleitet, in welchem die restlichen Ammoniakmengen gebunden werden. Bei dem vorliegenden App. dieser Art ist nun die Einrichtung getroffen, daß der Innenraum der Tauchglocke gegen das darin eingebaute Gefäß durch einen heb- und senkbaren Zackenteller od. dgl. abgeschlossen wird, welcher für gewöhnlich in die Füllung des eingebauten Sättigungsgefäßes, einen Flüssigkeitsverschluss bildend, eintaucht, jedoch, um das Einfüllen frischer S. zu erleichtern, so weit angehoben werden kann, daß seine Tauchung vollständig aufgehoben wird. Dabei wird der heb- u. senkbare Zackenteller, welcher das eingebaute Sättigungsgefäß gegen die Tauchglocke abschließt, zweckmäßig mit dem heb- u. senkbar angeordneten Gaszuführungsrohr verbunden, doch muß in diesem Falle die Anordnung so getroffen sein, daß das Gaszuführungsrohr auch bei Aufhebung der Tauchung des Zackentellers seine Tauchung in der Säurefüllung des Hauptsättigungskastens stets behält. Soll nun der Hauptsättigungskasten mit frischer S. beschickt werden, so wird der Zackenteller mit dem Gaszuführungsrohr so weit angehoben, daß er nicht mehr in die Füllung des Sättigungsgefäßes eintaucht. Alsdann kann durch ein im Deckel des Kastens angebrachtes Trichterrohr frische S. eingeführt werden, welche über den inneren Rand des eingebauten Sättigungsgefäßes unmittelbar in die Glocke, bezw. den Hauptsättigungskasten übertritt.

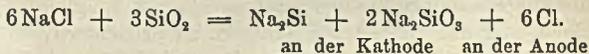
Kl. 12k. Nr. 165309 vom 5/6. 1904. [16/11. 1905].

Carl Francke, Bremen, *Destillationsapparat für Ammoniakwasser u. dgl.* Bei den bisherigen Destillationsapparaten für Ammoniakwasser wurde die Durchmischung des Gaswassers mit der zur Austreibung des Ammoniaks hinzugesetzten Kalkmilch mittels eines sogen. Dampfkreisels bewirkt, wobei aber meist nur eine Verteilung des Dampfes erzielt wird. Um nun auch ein gründliches Umrühren der im Zersetzungsgefäß befindlichen Fll. u. eine innigere Vermischung von W., Kalkmilch u. Dampf zu bewirken, wird der zum Austreiben des Ammoniaks dienende Dampf derart zugeleitet, daß er auf turbinenartig ausgebildete Flügel eines in seiner ganzen Höhe mit Rührflügeln versehenen, drehbar gelagerten Körpers stößt. An Stelle eines solchen Rührwerks kann die Glocke des Zersetzungsgefäßes, aus welcher der Dampf aus der unteren Kolonne in dieses austritt, als Rührwerk ausgebildet sein, indem diese auf der Aufsenseite mit turbinenartigen Flügeln ausgestattet ist, gegen welche der in das Zersetzungsgefäß eingeleitete Frischdampf stößt, so daß die des weiteren mit Rührflügeln ausgestattete Glocke in Drehung versetzt wird. Diese Flügel erhalten zweckmäßigerweise eine solche Form, daß das im Zersetzungsgefäß von unten nach oben strömende W. beim Anstoßen an die Flügel das Drehen der Glocke begünstigt.

Kl. 12i. Nr. 165487 vom 14/9. 1904. [16/11. 1905].

Justin Wunder, Nürnberg, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von in Alkalihydroxyd oder Alkalicarbonat leicht überführbaren Alkaliverbindungen neben Chlor*. Bei dem dem gleichen Zweck dienenden Verf. nach Pat. 120 687 (vgl. C. 1901. I. 1185) wird infolge des Zusatzes von Sulfaten zum elektrolytischen Kieselsäure-

alkalischchloridschmelzbade an der Anode eine Mischung von Chlor u. schwefeliger S. erhalten, aus der für die Darst. von Chlorkalk die letztere durch W. nach der Gleichung $\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ entfernt werden muß, wobei ein Teil des Chlors als Salzsäure für den Zweck der Chlorkalkdarst. verloren geht. Um dies zu vermeiden, wird nun eine sulfatfreie Mischung von *Kieseläure* und *Alkalichlorid* bei der Schmelztemperatur des Alkalichlorids der Elektrolyse unterworfen. Das Alkalimetall wird dabei nicht an der Kathode frei, sondern geht sofort mit der Kieselsäure eine Verb. ein, die sich an der Kathode bildet und sich gegebenenfalls in W. unter Wasserstoffentw. rasch zu Silikat auflöst, während an der Anode Chlor ausgeschieden wird, so daß die erforderliche Spannung niedriger ist als diejenige, welche zur Zers. des unvermischten Alkalichlorids in Alkalimetall und Chlor benötigt würde. Der bei der Zers. sich abspielende Vorgang läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Aus der durch Einw. von W. aus dem Kathodenprod. erhaltenen Silikatlg. wird entweder mittels Ätzkalks *Natronhydrat* oder mittels Kohlensäure *Soda* gewonnen.

Kl. 12m. Nr. 165488 vom 19/12. 1903. [14/11. 1905].

G. Van Oordt, Karlsruhe i. B., *Verfahren zur Überführung von Berylliumhydroxyd in einen nicht nur für Alkali, sondern auch für Säure schwerlöslichen, bezw. unlöslichen Zustand.* Wie Verss. ergeben haben, gelingt es, Berylliumhydroxyd in fester Form durch Trocknen oder ausreichend langes Erhitzen so zu verändern, daß es seine Löslichkeit in verd. Alkali und dann weitergehend in SS. fast ganz einbüßt. Zur Beschleunigung des Vorganges wird die Mitwrkg. solcher Stoffe benutzt, welche das Hydroxyd entweder gar nicht oder nur in einem äußerst kleinen Betrage zu lösen vermögen. In dieser Weise wirkt das Erhitzen in W., Dampf oder anderen indifferenten Stoffen (z. B. wss. Lsgg. von Soda, Ammoniak) oder in so weit verd. wss. Lsgg. von Ätzalkalien, Pottasche oder dergl., daß das Berylliumhydroxyd nicht oder nur zu einem winzigen Anteil gel. wird. Diese Überführung (Altern) kann vorteilhaft dazu benutzt werden, die Beryllerde von anderen Hydroxyden, besonders von den Hydroxyden der Tonerde und des Eisens, technisch zu trennen, indem das Gemenge des Berylliumhydroxyds und der anderen Hydroxyde in so weit verd. Lsgg. von Ätzalkalien erhitzt wird, daß nur die Tonerde in Lsg. geht, während Eisenhydroxyd und etwaige andere Hydroxyde später durch S. entfernt werden. Eine analytisch quantitative Trennung der Beryllerde von der Tonerde kann nicht erreicht werden, da jede Altersstufe der Beryllerde noch eine wenn auch sehr kleine Löslichkeit in der verd. Natronlauge bewahrt. Es wird demgemäß mit der Tonerde immer eine sehr geringe Menge Beryllerde weggenommen werden, die jedoch für die technische Verwertung des Verf. nicht in Betracht kommt.

Kl. 12q. Nr. 164665 vom 25/3. 1904. [17/11. 1905].

Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vormals **Joh. Rud. Geigy**, Basel (Schweiz), *Verfahren zur Darstellung einer Nitrodiazooxynaphthalinsulfosäure (Nitrodiazooxydnaphthalinsulfosäure).* Es wurde die auffallende Beobachtung gemacht, daß, im Gegensatz zu den bisher bekannten Diazokörpern, sich die *1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure*, welche aus der 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure nach dem Verf. des französischen Patents 349989 entsteht, sich auf bekannte Weise leicht ohne Zers. nitrieren läßt und einen gut kristallisierbaren, beständigen Nitrodiazokörper liefert,

aus dem durch Kuppeln mit gewissen Azofarbstoffkomponenten unmittelbar sehr wertvolle, nachchromierbare Farbstoffe erhalten werden können. Dafs die Nitrierung dieses Diazokörpers ausführbar ist, beruht offenbar auf dem Charakter der neuen Diazoverbb., die entgegen allem Erwarten und allen Analogien in isoliertem, trockenem Zustand sehr wenig zersetzlich sind, bei Temperaturen von 80—100° getrocknet werden können und auch in trockenem Zustand nicht explosibel sind. Der Grund für dieses ausnahmsweise Verhalten der Diazokörper dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, dafs sie eine anhydridartige Zus. besitzen, wie sie BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 683) für die unsulfurierten Diazonaphtole (Diazoxyde) annimmt. Der neue *Nitrodiazokörper* ist in W. löslicher (sll. mit gelber Farbe) als das nicht nitrierte Prod. Aus der wss. Lsg. wird er durch Zusatz von verd. Schwefelsäure oder konzentrierter Salzsäure in schönen, schwach gelb gefärbten Kristallen erhalten. In getrocknetem Zustand ist er auch etwas zersetzlich, verpufft aber, kaum in die Flamme gebracht.

Kl. 18a. Nr. 165495 vom 6/10. 1904. [13/11. 1905].

Hugo Solbisky, Witten a. d. Ruhr, *Verfahren, eisenhaltige Stoffe, wie z. B. Kiesabbrände, die Schwefel, Zink, Blei etc. führen, durch Verschmelzen für sich oder in Mischung untereinander für die Verhüttung auf Eisen geeignet zu machen.* Um die Abscheidung des Zinks und auch des Bleies, welche Metalle sich neben dem Schwefel, der in Form schwefliger S. entweicht, verflüchtigen, zu beschleunigen, wird dem schmelzfl. Bade nach der Entfernung der Hauptmenge des Schwefels und beim Nachlassen der Entweichung von Zinkdämpfen *Pyrit*, am zweckmäfsigsten zinkfreier, zugesetzt. Sogleich erfolgt wieder eine kräftige Entweichung von Zinkdämpfen aus der M., wobei auch der Schwefel des *Pyrits* als schweflige S. aus dem Bade, welches man beim Nachsetzen des *Pyrits* zweckmäfsig vorher etwas abkühlen läfst, entweicht.

Kl. 22a. Nr. 165327 vom 3/12. 1904. [15/11. 1905].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen der Chinolinreihe.* Citronengelbe bis rotbraune *Azofarbstoffe der Chinolinreihe*, welche in hervorragender Weise zur Herst. von *Farblacken* geeignet sind, werden nun erhalten, wenn man *Diazo-*, bezw. *Diazoazoverbb.* der Benzol- oder Naphtalinreihe, bezw. Sulfo- und Carbonsäuren derselben mit *1,3-Dioxychinolin* (Pat. 117 167, vgl. C. 1901. I. 236) kombiniert. Sie liefern, sofern Amine benutzt werden, welche keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, vollständig wasserunlösliche, säureechte u. nicht flüchtige — daher nicht sublimierende — Pigmente, welche sich bei lebhafter, leuchtender Nuance und grosser Ausgiebigkeit durch hervorragende Lichtbeständigkeit auszeichnen. Die Azokombinationen, welche man bei Benutzung von Sulfo- oder Carbonsäuren von Aminen der Benzol- oder Naphtalinreihe erhält, geben nach den bekannten Verff. der Lackbereitung in W. swl. oder absol. unl. *Farblacke*, welche im übrigen die gleichen guten Eigenschaften wie die vorerwähnten Lacke zeigen. Ein Gleiches gilt, wenn man als Amine *Aminoazoverbb.* oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren benutzt, und zwar stellen die so erhaltenen Farbstoffe neben den vom Naphtylamin oder dessen Sulfo-säuren u. dgl. sich ableitenden Kombinationen die rot-, bezw. blaustichigsten Glieder der Reihe dar, während mit den Aminosulfosäuren des Benzols die grünstichigsten Gelb erhalten werden.

Kl. 22a. Nr. 165502 vom 30/11. 1904. [17/11. 1905].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle.* Farbstoffe, welche Wolle aus saurem

Bade in schönen, klaren, reingelben bis rotgelben Tönen von lebhaftem Überschein und guter Säureechtheit anfärben, werden erhalten, wenn man die *2,6-Diamino-1-chlorbenzol-4-sulfosäure* mit den Diazoverbb. der Benzol- und Naphtalinreihe kombiniert. Die Ausnutzung der Farbbäder ist hierbei eine vollständige. Die Farbstoffe zeichnen sich ferner durch ein hervorragendes Egalisierungsvermögen aus. Es haben sich bisher unter anderen die Kombinationen aus Sulfanilsäure, Metanilsäure, *m*-Nitranilin u. Naphtionsäure als besonders wertvoll erwiesen.

Kl. 22a. Nr. 165575 vom 12/2. 1905. [15/11. 1905].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Gewinnung einer festen Bisulfitverbindung des Farbstoffes der Patentschrift 147 880*. Eine feste Bisulfitverb. des aus 1 Mol. *o,o*-Tetrazophenol-*p*-sulfosäure und 2 Mol. β -Naphtol zu gewinnenden, wl. Farbstoffs der Patentschrift 147 880 (vgl. C. 1904. I. 135) läßt sich erhalten, wenn man der Aufslg. des Farbstoffs in einer Lsg. von Natriumbisulfit so viel Mineralsäure zusetzt, daß die Lsg. eben sauer reagiert, und hierauf zur Trockne eindampft. Ohne diesen Zusatz läßt sich die Verb. aus der Lsg. weder durch Aussalzen, noch durch Zurtrocknedampfen gewinnen.

Kl. 22a. Nr. 165007 vom 19/4. 1904. [14/11. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 152373 vom 12/6. 1903; vgl. C. 1905. I. 484.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines roten Schwefelfarbstoffs*. Ein die Baumwolle in erheblich gelbstichigeren Nuancen als der des Hauptpatents färbender roter Schwefelfarbstoff wird nun durch Anwendung desjenigen *Oxyphenylosindulins*, welches man unter Ersatz des *p*-Aminophenols durch das *p*-Amino-*o*-kresol nach dem Verf. des Pat. 163 239, Zusatz zum Patent 158 077 (vgl. C. 1905. II. 999) gewinnt, erhalten. Das Verf. ist genau das des Hauptpatents.

Kl. 22h. Nr. 165141 vom 26/2. 1904. [14/11. 1905].

(Für dieses Pat. ist die Priorität aus der österr. Anm. vom 13/3. 1903 anerkannt.)

Friedrich Goldscheider, Wien, *Mattlack*. Dieser neue Mattlack besteht aus einer Mischung von Stärke mit einem Lack, u. zwar wird käufliche Stärke pulverisiert und weingeisthaltigem Lack in k. Zustande beigemischt, und zwar empfiehlt sich ein Zusatz von 30—40 (Vol.-) % Stärke. Durch diesen Mattlack gewinnt die Oberfläche des bestrichenen Gegenstandes, ebenso die Oberfläche eines vorher mit glänzendem Lack bestrichenen Gegenstandes ohne jeden mechanischen Eingriff ein mattes, selbst steinähnliches Aussehen, so daß sich derselbe für mehrfarbige plastische Kunstgegenstände besonders eignet, um so mehr, als die Lackschicht durchscheinend oder durchsichtig ist.

Kl. 22i. Nr. 165235 vom 11/10. 1903. [14/11. 1905].

Eugen Bergmann, Ohlau (Schles.) u. **Theodor Berliner**, Berlin, *Verfahren zur Entfernung von Fettextraktionsmitteln aus leimgebenden Materialien*. Bisher wurde das Fettextraktionsmittel (z. B. Bzn.) aus leimgebenden Materialien (Knochen) nach erfolgter Extraktion des Fettes dadurch entfernt, daß die Knochen mit direktem Dampf behandelt wurden, wobei das Fettlösungsmittel ebenfalls in Dampfform ausgetrieben wurde. Die Anwendung des Dampfes hat den Nachteil, daß sie ohne höhere Temperaturen unmöglich ist. Die Hitze, welche aber durch den Dampf dem extrahierten Material zugeführt wird, ist in vielen Fällen nicht nur für das extrahierte Material nachteilig, sondern bei Bzn. sogar gefährlich, abgesehen von den Kosten, welche der Wärmearaufwand zur Folge hat. Zur Vermeidung dieser Übelstände soll nun zur Entfernung des Extraktionsmittels *kalt*e Wasser angewendet

werden, welches nach der Extraktion der leimgebenden Materialien einfach in den Behälter eingelassen wird und sowohl das Extraktionsmittel, als auch vorhandenes Blut entfernt, so daß aus den Rückständen ein farbloser Leim gewonnen werden kann.

Kl. 23 a. Nr. 164154 vom 15/4. 1904. [2/11. 1905].

Carl Dreymann, Turin (Ital.), Verfahren zur Reinigung von Fettsäuren. Die aus minderwertigen Fetten hergestellten Fettsäuren sind durch organische Bestandteile dunkel gefärbt, welche sich durch einfache Dest. der Fettsäuren nicht entfernen lassen. Dies soll nun dadurch erreicht werden, daß die Fettsäuren zunächst in ihre Alkylester übergeführt, diese der Dest. im Wasserdampfstrom unterworfen und dann im Autoklaven in Fettsäure u. A. gespalten werden. Ganz besonders ist dies Reinigungsverf. anwendbar auf die durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Olein gewonnenen festen Fettsäuren.

Kl. 24 e. Nr. 164358 vom 13/9. 1903. [31/10. 1905].

Adolph Sauer, Arbon (Schweiz), Verfahren und Gaserzeuger zur Herstellung von Kraftgas. Das neue Verf. bezweckt, mittels Sauggasanlagen ein Gas von stets gleichmäßiger Zus. zu erzielen, was dadurch erreicht wird, daß einerseits der Wasserzufluß zu dem Dampferzeuger von der Temperatur der abziehenden Gase abhängig gemacht wird, während andererseits die abziehenden Gase den Gaserzeugerschacht gegen die Außenluft isolieren. Dies geschieht dadurch, daß dieselben einen den Schacht umgebenden Ringraum durchströmen und die in einem zweiten Ringraum zuströmende Verbrennungsluft vorwärmen.

Kl. 26 a. Nr. 163657 vom 11/2. 1904. [4/11. 1905].

(Für dieses Pat. ist die Priorität aus der britischen Anm. vom 12/6. 1903 anerkannt.)

Frederik Hiorth, Christiania, Verfahren zur Regenerierung von Gasreinigungsmasse durch Trocknung und Oxydation. Um die Trocknung und Oxydation der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse zwecks deren Regeneration zu beschleunigen, wird die M. mittels eines mit abnehmbaren Körben oder Gestellen versehenen Becherwerks durch einen von event. erhitzter Luft oder einem anderen oxydierenden Gase durchströmten Turm befördert.

Kl. 28 a. Nr. 164243 vom 21/6. 1901. [6/11. 1905].

Emile Maertens, Providence (V. St. A.), Chromgerbverfahren. Das Chromgerbverf., und zwar sowohl das Zweibad-, als auch das Einbadverfahren gestalten sich nun wesentlich günstiger und liefern auch bessere Prodd., wenn die Häute während oder nach der Gerbung der Einw. von *Alkalinitriten* in Lsg. ausgesetzt werden.

Kl. 29 b. Nr. 163661 vom 2/3. 1904. [6/11. 1905].

Société française de la viscose, Paris, Verfahren zum Entfernen von Luft und Schwefelkohlenstoff aus Viskose unter Anwendung eines luftverdünnten Raumes. Luft- u. Schwefelkohlenstoffgasblasen führen leicht zum Abreißen des Fadens beim Austritt der Viskose aus der Spindüse; zur unbedingt erforderlichen Entfernung der Luft u. des Schwefelkohlenstoffs aus der Viskose wird nun letztere unter gleichzeitiger Einw. des Vakuums in dünner Schicht über einen innerhalb eines zweckmäßig konisch ausgebildeten Behälters sich drehenden Kegel fließen gelassen und dabei der knetenden Einw. von Spateln ausgesetzt.

Kl. 30 n. Nr. 164762 vom 4/3. 1904. [6/11. 1905].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a/M., Verfahren zur

Abscheidung genuiner Proteine aus ihren Lösungen und zur Trennung genuiner Proteine von Salzen, Extraktivstoffen, Albumosen und Peptonen. Um die Proteine ohne Änderung ihrer molekularen Zus. u. ihrer physiologischen Eigenschaften aus ihren Lsgg. abzuscheiden, was durch die bekannten Methoden der Abscheidung durch Koagulation oder durch Vermischen mit großen Mengen A. nicht immer verhütet werden kann, werden nun die proteinhaltigen Lsgg. mit so geringen Mengen A. versetzt, daß hierdurch weder eine Ausfällung, noch eine Trübung in den zu fällenden Fl. auftritt. Die eigentliche Abscheidung der Proteine geschieht dann dadurch, daß man die B. der alkoh. Fl. ändert, indem eine an sich sauer reagierende Fl. alkal. gemacht, eine alkal. dagegen durch eine beliebige S. angesäuert wird. Ein geringer Überschuss von S. oder von Alkali scheidet dann die Proteine in Gestalt voluminöser Ndd. ab.

Kl. 301. Nr. 164793 vom 25/2. 1904. [2/11. 1905].

Leo Schachtel, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Desinfektionsflüssigkeiten. Es hat sich ergeben, daß die mit Alkalicarbonat hergestellten Lsg. von α - und β -Naphthol bessere Desinfektionsmittel sind, als die Lsgg. aus den Alkalisalzen dieser Phenole; es hat dies seinen Grund darin, daß die Alkalicarbonatnaphthollsgg. die Phenole als solche u. nicht in Form ihrer Alkalisalze enthalten, da α - u. β -Naphthol nicht im Stande sind, Alkalicarbonate zu zerlegen, und andererseits die freien Phenole bessere Desinfektionsmittel sind als deren Alkalisalze, im übrigen aber in der Alkalicarbonatlsg. genügend l. sind. Die neuen Desinfektionsmittel können durch einfaches Mischen von Naphthol u. Soda erhalten werden u. sind in trockenem Zustande gut haltbar, während Gemische von Naphthol mit Ätzalkali sich rasch zersetzen. Ferner zeichnen sie sich vor Sublimat, Carbolsäure, Lysol, Kreolin durch ihre Ungiftigkeit und annähernde Geruchlosigkeit aus.

Kl. 38h. Nr. 164892 vom 23/8. 1904. [4/11. 1905].

Ralf Kornmann, Freiburg i/Br., Verfahren zur künstlichen Erzeugung der beim natürlichen Altern entstehenden Färbung des Holzes. Die natürliche Färbung alten Holzes soll nun dadurch auf jungem Holze hervorgerufen werden, daß man dasselbe mit einer Mischung von Wasserstoffsperoxyd und einer anorg. Säure, z. B. Salzsäure, behandelt.

Kl. 40a. Nr. 165243 vom 21/3. 1903. [14/11. 1905].

Jacob Callmann u. Rudolf Bormann, Berlin, Verfahren zum Raffinieren von Zink und anderen Metallen durch Destillieren in ununterbrochenem Betriebe. Die zur Entfernung von Blei u. Eisen übliche Dest. des Zinks geschieht nun im kontinuierlichen Verf. in der Weise, daß das Metall aus einem Schmelzbehälter in dünner Schicht durch eine Leitung, event. noch eine Retorte hindurchgeführt wird und hierbei allmählich bis über den Kp. des Zinkes erhitzt wird, so daß das Zink abdestilliert, während die bei dieser Erhitzung nicht flüchtigen Metalle in einen Sammelbehälter abfließen. — Um eine möglichst vollkommene Verteilung des zu dest. Zinkes in der Leitung und Retorte zu erreichen, werden letztere mit Stücken feuerfesten u. indifferenten Materials, z. B. Chamottestücken, ausgefüllt. Am besten verwendet man aber hierzu Kohlenstücke, da diese den in der Leitung vorhandenen Sauerstoff binden und Oxydationen des Zinkes verhindern, andererseits aber, wenn z. B. sauerstoffhaltige Zinkabfälle nach diesem Verf. gereinigt werden sollen, diesen und ebenso den oxydischen Fremdmetallen den Sauerstoff entziehen, so daß man sowohl das Zink als auch die Fremdmetalle in reiner metallischer Form gewinnt.