Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 3. 17. Januar.

Apparate.

Wilhelm Lenz, *Zwei kleine Arbeitsgeräte. 1. Ein Schmelzröhrchenhalter.* Die Nachteile der verschiedenen, in der Literatur angegebenen Arten der Befestigung der Schmelzpunktsröhrchen am Thermometer vermeidet Vf. dadurch, dafs er den meist verwendeten Gummiring durch eine federnde Metallspirale ersetzt, welche über die Aufsenseite eines dünnen, zu einem offenen Ringe gebogenen Bleches von ca. 30 mm Länge u. 10 mm Höhe gespannt ist (vgl. Fig. 9). Dieser Ring wird über das Thermometer geschoben und kann je nach dessen Dicke zusammengedrückt oder erweitert werden. Um den Röhrchen eine senkrechte Stellung zu geben, sind in das Blech, senkrecht zur Länge, 3 Rillen gedrückt, deren konvexe Seite auf der Innenseite des Ringes liegt, und die zur Aufnahme der Röhrchen dienen. Zur Benutzung im Luftbade wird dieses Gerät aus Neusilber, zur Benutzung im Schwefelsäurebade von WARMBRUNN, QUILITZ & Co. in Berlin und von W. C. HERAEUS in Hanau aus federndem Platiniridium hergestellt. — *2. Saugtrichter mit gespanntem Filter.* Damit bei der mechanischen Behandlung von Ndd. auf dem Filter dieses glatt gespannt bleibt, besteht der aus Messing hergestellte Trichter aus zwei miteinander verschraubbaren Teilen (vgl. Fig. 10). Der untere Teil trägt an seinem oberen Rande innen eine rechtwinklig ausgedrehte, ringförmige Vertiefung, in die eine ebene, runde Siebplatte aus Messing gut pafst. Auf letztere wird das in gleicher Gröfse geschnittene Filter u. darüber ein dünner Messingring gelegt. Alsdann wird der obere Teil, der eigentliche Trichter, mit seinem auf den unteren Teil passenden Gewinde aufgeschraubt. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 358—61. [9/11.* 1905.] Berlin.)

Fig. 9.

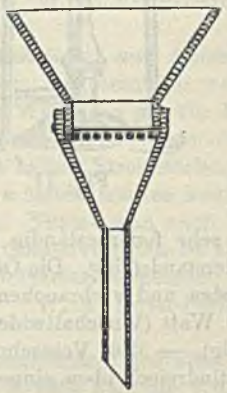


Fig. 10.

HAHN.

Alfred Kette, *Ein neues Tiegeldreieck (Glühring).* Der neue Glühring, der rasch hohe Temperaturen ermöglicht u. die bei anderen Tiegeldreiecken bei hohen Temperaturen sich fühlbar machenden Übelstände nicht zeigt, besteht aus auswechselbaren Prismen und Zwischenstücken von feuerfestem Material, die durch einen aufserhalb des Flammenbereiches liegenden eisernen Ring zusammengehalten werden. Die Art seiner Anwendung ist aus Fig. 11 zu ersehen. Die am Tiegelboden zer-

stiebenden Flammenstrahlen werden von den Wänden des Glühringes, welcher als Schornstein wirkt, immer wieder zum Tiegel zurückgeworfen, zumal wenn man noch einen „Aufsatzring" auf den Glühring setzt. Kanten und Ecken der Prismen sind vertauschbar. — Zu beziehen von Dr. BENDER u. Dr. HOBEIN, München. (Chem.-Ztg. **29**. 1208—9. 22/11. 1905.) BLOCH.

E. **Haagn**, *Glühungen im Vakuum mit Hilfe des elektrischen Ofens.* Es wird ein *Tiegelofen* beschrieben, bei dem im Gegensatz zu den Röhrenöfen der Heizwiderstand nicht auf den Ofenkörper aufgelegt, sondern in dessen M. eingebettet und mit diesem gebrannt wird. Der Ofenkörper (vgl. Fig. 12) besteht aus Schamotte,

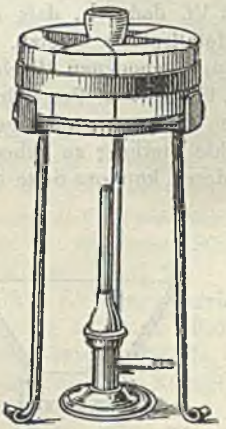


Fig. 11.

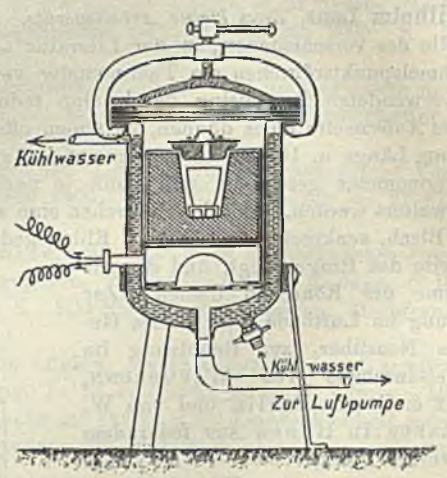


Fig. 12.

ist sehr feuerbeständig und auch gegen gröfsere Temperaturschwankungen sehr widerstandsfähig. Die Öfen können für jede Spannung bis zu 220 Volt eingerichtet werden und verbrauchen für einen Tiegel von 30 ccm Inhalt bei 1100° nur etwa 300 Watt (Vorschaltwiderstand ist für weniger genaue Temperaturregulierung unnötig). — Zu Veraschungen wird der Tiegel in dem geöffneten Ofen mittels Platindreieck oben eingehängt, zu Glühungen in den geschlossenen Ofen eingestellt. Die für alle analytischen Arbeiten genügende Höchsttemperatur von 1100° wird in 20—25 Min. erreicht. Marmorpulver verbraucht auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz ca. 30 Min., im Vakuum bei 40 mm Hg nach der Höchsttemperatur nur 3 Min. — Der Ofen kann auch vorteilhaft verwendet werden bei Glühungen in anderen Gasen als Luft. Vorausbedingung für gute Ökonomie ist dauernder Betrieb. (Chem.-Ztg. **29**. 1209. 22/11. 1905. Hanau. Lab. v. W. C. HERAEUS.) BLOCH.

Heinrich Göckel, *Bürette für fehlerfreie Titration in der Wärme und bei Siedetemperatur.* Die beschriebene Bürette ist eine Modifikation derjenigen von L. L. DE KONINCK (Chemische Manipulationen **1897**. 26). Das 20—25 cm lange Seitenrohr ist nicht rechtwinklig, sondern schräg nach oben abgebogen, wodurch die Ablesung erleichtert wird. Ferner ist das seitliche Rohr mittels Schliffes mit der Bürette verbunden, und der Hahngriff steht nach links. — Zu beziehen von HEINRICH GÖCKEL, Berlin. (Chem.-Ztg. **29**. 1208. 22/11. 1905.) BLOCH.

Leo Ubbelohde, *Automatische Quecksilberluftpumpe mit abgekürzter Quecksilberhöhe.* (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **23**. 63—65. — C. **1905**. II. 1145.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Koenigsberger und **W. J. Müller**, *Über die Gröfse der kleinsten optisch und elektromotorisch wirksamen Schicht von Bleisuperoxyd.* Die Vff. haben (Physikalische Ztschr. **5**. 413; C. **1904**. II. 584) gezeigt, dafs die eventuelle Oxydschicht auf passivem Fe dünner als $^1/_{10}$ λ sein müfste. Verss. mit PbO_2 zeigen ihnen, dafs man Oxydschichten von Moleküldicke auf Metall noch sicher nachweisen kann, und dafs erst eine Schicht von etwa der dreifachen Dicke die normale elektromotorische Wirksamkeit hat. Die Vff. scheiden 10 Sekunden lang mittels eines Stromes von $6{,}25 \cdot 10^{-5}$ Amp. aus schwach saurer Pb-Acetatlsg. PbO_2 auf Pt-Ir-Platten ab und finden eine wahrnehmbare Änderung der ursprünglichen Reflexion (Änderung 0,5%). Das FARADAYsche Gesetz gilt bei so dünnen Schichten auf ca. 5% genau.. Für so dünnes PbO_2 ist $n_D = 2{,}2$, D. = 9,3. Jene eben noch wahrnehmbare Schicht hatte eine Dicke von 0,84 $\mu\mu$. Es wird gezeigt, dafs die Schicht kohärent ist. Ag ist noch in einer Dicke von 0,3 $\mu\mu$ wahrzunehmen. PbO_2 wird bei einer Schichtdicke von ca. 4 $\mu\mu$ durch seine Eigenfarbe sichtbar. Die elektromotorische Kraft dünner Schichten von PbO_2 gegen Pt erreicht erst bei etwa 4,2 $\mu\mu$ Dicke ihren normalen Wert, also wenn die Schicht bereits sichtbar ist. A fortiori mufs das bei Cr_2O_3, Fe_2O_3 mit ihrem noch gröfseren Brechungsindex der Fall sein. (Physikalische Ztschr. **6**. 847—49. 1/12. [26/10.] 1905.) W. A. ROTH-Berlin.

J. Koenigsberger u. **W. J. Müller**, *Über kleinste Schichtdicken und Molekulardurchmesser.* Die bisher angewendeten Messungsmethoden u. ihre Resultate werden diskutiert, die Werte tabellarisch zusammengestellt. Der Wert 0,84 $\mu\mu$ für PbO_2 (s. vorst. Ref.) fügt sich in die bisher gefundenen Werte gut ein. Er ist ein oberer Grenzwert für die minimale Schichtdicke; da aber mit der halben Stromstärke, also der halben PbO_2-Menge keine reproduzierbaren Resultate erhalten werden konnten, dürfte der Wert auch den unteren Grenzwert darstellen. Nimmt man nach VAN DER WAALS Kugelgestalt für die Moleküle an und das Molekularvolumen zu einem Drittel des Gesamtvolumens, so berechnet sich ein Molekulardurchmesser von 0,74 $\mu\mu$. (Physikalische Ztschr. **6**. 849—51. 1/12. 1905.) W. A. ROTH-Berlin.

H. Ebert, *Über die Aufrechterhaltung des normalen elektrischen Erdfeldes.* Vf. hat 1904. die Hypothese aufgestellt (Physikalische Ztschr. **5**. 135), dafs die von den aktiven Substanzen der Erdrinde ionisierte Bodenluft bei ihren Wanderungen durch Spalten u. Hohlräume mehr negative Ionen durch Absorption verliert als positive, dafs sie also + geladen austritt. Durch Laboratoriumsverss. war die Möglichkeit einer Trennung der Elektrizitäten bewiesen. Schwieriger ist es zu zeigen, dafs die Annahme quantitativ genügt, um das normale Erdfeld zu erklären. Vf. revidiert und rekapituliert seine Berechnungen. Im Kubikmeter Boden nimmt er im Mittel 1000 Ionen an, die Geschwindigkeit der negativen Ionen zu $1{,}11 \times 300$ el. stat. Einh., die der positiven zu $0{,}91 \times 300$, die Leitfähigkeit der Luft zu ca. 21×10^{-4} el. stat. Einh. Die Durchrechnung ergibt tatsächlich Effekte von der erforderlichen Gröfse. Das in der Hypothese vorausgesetzte Austreten von Bodenluft kann durch Erwärmung des Bodens, barometrische Unruhe und Sinken des Luftdrucks hervorgerufen werden. (Physikalische Ztschr. **6**. 825—28. 1/12. [Oktbr.] 1905. München.) W. A. ROTH-Berlin.

C. Fredenhagen, *Einige Bemerkungen zur Passivitätsfrage.* RUER hat (Z. f.

Elektrochemie **11.** 661; C. **1905.** II. 1414) des Vf. Passivitätstheorie (Z. f. physik. Ch. **43.** 1; C. **1903.** I. 915) einer Kritik unterzogen, die diesem Veranlassung gibt, seine Auffassung der Gasbeladungen zu erläutern. Eine solche Gasbeladung scheint ein Mittelding zu sein zwischen einer festen Lsg. und einer adhärierenden Oberflächenschicht, die keineswegs das Metall vor jeglichem Angriff zu schützen vermag. Zwischen der Gasbeladung u. der Gasphase, bezw. der Lsg. besteht kein Verteilungsgleichgewicht. Dafs der abgeschiedene Sauerstoff nicht mit dem Elektrodenmetall reagiert, ist als eine Art Reaktionsverzug aufzufassen. Die Annahme einer solchen Gasbeladung deckt sich keineswegs mit der einer Oxydschicht. Kathodische Passivitätserscheinungen, wie sie von OSTWALD u. BRAUER beim schwingenden Chrom beobachtet wurden, werden durch H_2-Beladungen erklärt. Dieselbe Theorie steht auch im Einklange mit den Verss. von BREDIG u. WEINMAYR (Z. f. physik. Ch. **42.** 601; C. **1903** I. 685) über die periodische Kontaktkatalyse von Hg. (Z. f. Elektrochemie **11.** 857 bis 860. 1/12. [2/11.] 1905. Leipzig. Theor.-physik. Inst.) SACKUR.

M. **Chanoz**, *Das elektrische Phänomen, welches in symmetrischen Konzentrationsketten durch die Bildung einer frischen Kontaktoberfläche entsteht.* Die Abhandlung bildet die Forts. früherer Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140.** 1024; C. **1905.** I. 1455.) Vf. hat über 400 Messungen von Ketten der Form $MR/M'R'/MR$ ausgeführt, bei denen Kontakt 1 durch Überschichtung hergestellt wurde, bei Kontakt 2 jedoch stets neue Oberflächen gebildet wurden, dadurch, dafs man die dichtere Fl. in die spezifisch leichtere einfliefsen liefs. Bestehen die Elektrolyte aus neutralen, nicht hydrolysierbaren Salzen, so entsteht keine Potentialdifferenz, ebensowenig, wenn es sich nur um Konzentrationsverschiedenheiten von starken SS. oder Basen handelt; dagegen tritt sie bei einem Gemisch von Salz und Säure auf, und zwar ist sie um so gröfser, wenn die mittlere Lsg. unendlich verd. ist, d. h. aus reinem W. besteht. Das Vorzeichen u. die Intensität der EMK. an der beweglichen Seite hängt von den Elementen und Konzentrationen der Mischungen ab. Fügt man zu einer Mischung zweier Salze mit gemeinsamem Anion die entsprechende S. in beliebiger Menge, so hat die entstehende Potentialdifferenz stets dasselbe Vorzeichen, sie ist um so gröfser, je geringer die Beweglichkeit des Kations ist. Man kann auf diese Weise prüfen, ob ein Elektrolyt verunreinigt oder hydrolysiert ist. Aus dem Vorzeichen der Potentialdifferenz kann man Rückschlüsse auf die Natur der Verunreinigung ziehen. Die Methode ist um so empfindlicher, je mehr die Geschwindigkeiten der ungleichen Ionen voneinander differieren. So gelingt es z. B. in n. Weinsäure den Zusatz von 0,0025 Mol. H_2SO_4 im l nachzuweisen, in n. NaCl den Zusatz 0,05 Mol. KCl und 0,0001 HCl, in $^1/_2$ n. Na_2SO_4-Lsg. den Zusatz von 0,0001 Mol. NaCl u. 0,00005 Mol. H_2SO_4, in $^1/_2$ n. $MgSO_4$ den Zusatz von 0,00005 Mol. H_2SO_4. Ändert sich die EMK. bei wiederholter Reinigung des Salzes nicht, so mufs es als hydrolysiert angesehen werden. Es gelingt dann, eine obere Grenze für den Spaltungsgrad anzugeben. Diese beträgt für: $^1/_2$ n. $CdCl_2$ 0,05%, für $^1/_2$ n. CdJ 0,05%, für $^1/_2$ n. $CdSO_4$ 0,002%, für $^1/_2$ n. $ZnSO_4$ 0,003%, für $^1/_2$ n. $MnSO_4$ 0,02%, für $^1/_2$ n. $CuSO_4$ 0,05%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141.** 759—61. [13/11.*] 881 bis 883. [27/11.*] 1905.) SACKUR.

G. **Le Cadet**, *Messung der Intensität des terrestrischen elektrischen Feldes und der Ionisation der Luft während der totalen Sonnenfinsternis am 30. August 1905.* Die Messungen wurden mit einem transportablen EXNERschen App. mit Aspirator nach GERDIEN in der Nähe des Observatoriums in Tortosa-Raquetes am Ebro ausgeführt. Während der Sonnenfinsternis war das elektrische Feld sehr variabel; das Minimum stellte sich 12 Minuten nach Eintritt der Totalität ein. Die elektrolytische Leitfähigkeit der Luft in der Nähe des Bodens verminderte sich rapide bei

Beginn der Verfinsterung und nahm gegen Ende derselben langsam zu, und zwar nahm die Anzahl der positiven Ionen während der Verfinsterung ständig zu, die der negativen zuerst sehr stark ab. Möglicherweise hat die Abschwächung der Sonnenstrahlen einen Einflufs auf diese Erscheinungen, desgleichen die Zunahme der relativen Feuchtigkeit. Aus Beweglichkeitsmessungen ging hervor, dafs eine beträchtliche Anzahl von wenig beweglichen Ionen bei der Leitfähigkeitsmessung nicht beobachtet werden konnten. Es ist möglich, dafs die Wirkung der Sonnenstrahlen durch das Auftreten einer Wolkenschicht verschleiert wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 925—28. [27/11.* 1905].) SACKUR.

W. Voege, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Funkenentladung in Gasen.* Die spezifische elektrische Festigkeit der Gase ist bei kleinen Schlagweiten schlecht definiert, weil die Rückwrkg. des negativen Poles auf den positiven für die verschiedenen Gase verschieden ist, und zwar um so gröfser, je beweglicher die negativen Ionen sind (Luft $>CO_2$). Bei grofsen Schlagweiten ($>$10 cm) ist die Festigkeitsreihenfolge: Luft, CO_2, O_2. Der O_2 erschwert die Entladung durch die Erzeugung hoher Übergangswiderstände an den Elektroden. Vf. photographiert und beschreibt die für jedes Gas charakteristischen Merkmale der Entladung. Gegen Luft erschwert CO_2 die Funkenbildung an der Anode, erleichtert sie an der Kathode. Cl_2 erschwert die Funkenentladung an der Anode schon in kleinen Mengen sehr stark, an der Kathode ist es wirkungslos. HCl, Br und J wirken schwächer. H_2 ist an der Anode wirkungslos, an der Kathode befördert es die Entladung. Das Verhalten der Gase ist aus der Ionentheorie leicht zu erklären. (Ann. der Physik [4] **18**. 606—16. 21/11. [Sept.] 1905. Hamburg. Phys. Staatslab.) W. A. ROTH-Berlin.

Jean Malassez, *Über die Potentialdifferenz, durch welche Kathodenstrahlen erzeugt werden.* KAUFMANN u. SIMON haben für das Verhältnis $\frac{e}{m}$ für Kathodenstrahlen übereinstimmend den Wert $1{,}86 \cdot 10^7$ gefunden, J. J. THOMSON dagegen nur die Hälfte, nämlich $0{,}8 \cdot 10^7$. Zur Aufklärung dieser Differenz hatte der letztere angenommen, dafs die Potentialdifferenz, durch die die Kathodenstrahlen erzeugt werden, nicht gleich derjenigen totalen ist, die zwischen der Kathode und dem Gebiet besteht, in welchem die magnetische Ablenkung gemessen wird. Zur Prüfung dieser Annahme benutzt Vf. einen von LANGEVIN angegebenen Weg, der im Ref. nicht wiederzugeben ist. Es zeigt sich, dafs die Korpuskeln tatsächlich durch die Gesamtpotentialdifferenz erzeugt werden, die zwischen Anode und Kathode besteht, und dafs sie die entsprechende kinetische Energie besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 884—86. [27/11.* 1905.].) SACKUR.

Rud. Wegscheider, *Zur Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarrohr.* Dafs man nicht Schmelzpunkte — nach HANS MEYER (Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbb. **1903**. 44) jene Temperatur, wo die Substanz nach der Meniskusbildung vollkommen klar und durchsichtig erscheint; nach REISSERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2241; C. **90**. II. 423) der Punkt des beginnenden Schmelzens — sondern Schmelzintervalle beobachtet, hat 2 Gründe: 1. es bestehen Temperaturdifferenzen zwischen Thermometer u. der ganzen Substanz oder Teilen derselben durch erhebliche Temperaturdifferenzen überhaupt oder durch Weitersteigen des Thermometers, während die Substanz bei konstanter Temperatur schmilzt. Dieser Fehler kann bei im gewöhnlichen Sinne reinen und beständigen Substanzen unterhalb 1° und das scheinbare Schmelzpunktsintervall innerhalb 1° gehalten werden, wenn man bei Benutzung des ANSCHÜTZ-SCHULTZschen App. u. dünnwandiger Kapillaren (aus Proberöhrchen) 10—20° unterhalb des F. langsam

zu erhitzten beginnt und in der Gegend des F. das Thermometer nur um wenige Zehntelgrade in 1 Min. steigen läfst, nötigenfalls unter zeitweiliger Entfernung der Flamme. Wiederholte derartige Beststs. liefern übereinstimmende Ergebnisse, jedoch dürfen nicht blofs die obere oder untere Grenze angegeben werden.

2. Die verwendeten Substanzen sind in den allermeisten Fällen nicht rein, entweder von vornherein oder wegen Zers. beim Anheizen. Vf. gibt an, wie sich solche „praktisch" reinen, in der Tat aber noch unreinen Substanzen beim Schmelzen verhalten müssen; die auftretenden Zustände sind nicht genau Gleichgewichtszustände; das erste Schmelzen findet häufig nicht beim eutektischen Punkt statt. Jedenfalls mufs ein Schmelzintervall beobachtet und angegeben werden, wenn nicht die Zus. der Substanz genau dem eutektischen Gemisch entspricht. Das Schmelzen wird bei nicht allzuraschem Erhitzen unterhalb des F. der reinen Substanz vollendet sein, vorausgesetzt, dafs die Verunreinigung nicht erheblich höher schmilzt als der Hauptbestandteil, und die Menge der hochschmelzenden Verunreinigung die dem eutektischen Punkt entsprechende nicht erheblich überschreitet. In diesem häufigsten Falle ist wohl die Temperatur des vollendeten Schmelzens die richtigste. Ist aber erheblich mehr der höher schmelzenden Verunreinigung da, als dem eutektischen Gemisch entspricht, so kann der F. der reinen Substanz innerhalb des beobachteten Schmelzintervalls liegen.

Für die Verfolgung der Trennung zweier Substanzen durch Umkristallisieren ist es nicht gleichgültig, ob eine Fraktion einen scharfen oder unscharfen F. hat. Vf. zieht daher wegen besserer Beobachtung des Schmelzvorganges eine durchsichtige Kapillare den elektrischen Methoden und dem MAQUENNEschen Block vor. — Bei zersetzlichen und polymorphen Substanzen ist es zu vermeiden, in die Kapillare geschmolzene Substanz aufzusaugen u. darin erstarren zu lassen. Bei Substanzen, die sich unterhalb des F. merklich zersetzen, ist es notwendig, anzugeben, unter welchen Bedingungen der F. bestimmt wurde, damit der gleiche F. mit genügender Sicherheit wieder erhalten werden kann; event. ist auch zu prüfen, ob man nicht bei einer anderen Art des Erhitzens einen leichter reproduzierbaren F. erhält. (Chem.-Ztg. **29**. 1224—25. 29/11. 1905.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

Karl Scheel, *Ableitung von Formeln für die Sättigungsdrucke des Wasserdampfes über Wasser, Eis und verdünnter Schwefelsäure bei niedrigen Temperaturen.* Vf. wendet eine von H. HERTZ für den Dampfdruck des Hg abgeleitete Formel auf W. an. Er findet durch Einsetzung der betreffenden Konstanten für Wasserdampf über W. $\log p = 23{,}58682 - 5 \log T - \frac{2933{,}45}{T}$, über Eis $\log p = 11{,}4796 - 0{,}4 \log T - \frac{2687{,}4}{T}$. Die Übereinstimmung mit den besten Experimentaldaten ist sehr gut. Bei —73° ergibt sich über Eis ein Wasserdampfdruck von 0,0013 mm. Für den Wasserdampfdruck über verd. H_2SO_4 (z. B. $H_2SO_4 + 5H_2O$, REGNAULT) ergeben sich ähnliche, mit den Experimentaldaten gut stimmende Formeln. (Physikalische Ztschr. **6**. 867—68. 1/12. [12/11.] 1905. Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt.) W. A. ROTH-Berlin.

George Claude, *Verflüssigung der Luft durch Ausdehnung unter äufserer Arbeitsleistung.* Vf. hat früher angegeben (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1568; C. **1902**. II. 488), dafs man Luft verflüssigen kann, wenn man sie von Drucken von 25—40 Atm. unter Arbeitsleistung sich ausdehnen läfst. Um dieser Methode

industrielle Bedeutung zu verschaffen, war es notwendig, eine Reihe von technischen Verbesserungen anzubringen, die im einzelnen besprochen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 762—64. [13/11.* 1905.].) SACKUR.

Georges Claude, *Anwendung der teilweisen wiederholten Verflüssigung der Luft zur vollständigen Trennung von reinem Sauerstoff und reinem Stickstoff.* Man kann bekanntlich Luft genau so rektifizieren wie ein Gemisch von W. und A., besonders da die Unterschiede in der Flüchtigkeit von O_2 und N_2 viel gröfser sind als die von W. und A. Bei dem einfachsten Verf. erhält man aus 100 Tln. Luft 14 Tle. reinen O_2, während die übrigen 7% mit dem N_2 fortgehen. Durch ein verbessertes Verf. mit wiederholter Rektifikation gelingt es jedoch, völlig reinen O_2 und N_2 zu erhalten. Der benutzte App. wird im Bilde wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 823—26. [20/11.* 1905.].) SACKUR.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux, *Notiz über die Fluoride des Selens und Tellurs.* Die Fluoride des Selens und Tellurs sind gasförmige Verbb. u. entstehen bei der Einw. von Fluor auf die Elemente. Ihre DD. entsprechen den Formeln SeF_6 und TeF_6. Sie lassen sich durch Kälte leicht zu weifsen, schneeartigen MM. kondensieren. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 238. 10/11. 1905.) POSNER.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux, *Notiz über Bromfluorid.* Wenn man Fluor über Brom leitet, verbinden sich beide. Es entsteht eine hellgelbe Fl. von geringerer D. als Brom, die bei —2° zu einer weifsen festen M. erstarrt. Das Prod., das die Zus. BrF_3 hat, scheint das einzige Bromfluorid zu sein. Es ist unbeständiger als Jodfluorid und zers. W. mit grofser Heftigkeit. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 240. 10/11. 1905.) POSNER.

Erich Müller u. Alfred Scheller, *Über die durch Fluor-, Chlor- und Bromion bewirkte anomale, anodische Polarisation.* Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer systematischen Unters. der Wrkgg. von F′, Cl′, Br′ in Elektrolyten mit n. K_2SO_4 u. unangreifbaren Elektroden auf die anodische Polarisation. Analog wie nach NERNST die chemische Reaktionsgeschwindigkeit = Treibende Kraft: Reaktionswiderstand, gilt für elektrochemische Vorgänge: die der Reaktionsgeschwindigkeit gleichzusetzende Stromstärke i ist = der Höhe des Potentials P : W (Widerstand). Ob P oder W geändert wird, läfst sich leicht entscheiden.

In einem Glastrog wurde eine einseitig mit Zaponlack überzogene Pt-Elektrode einer andern Pt-Elektrode in 100 ccm Elektrolytflüssigkeit (n. H_2SO_4) gegenübergestellt und die Anode durch eine Glaskapillare mit einer n-Elektrode in elektrolytische Verb. gebracht. Während der Elektrolyse wurde das gewählte i/qcm genau konstant gehalten und die Potentialdifferenz mit dem Kapillarelektrometer in gemessenen Zeiten bestimmt und als π in Tabellen eingetragen. Zunächst zeigte sich, dafs Cl′ ebenso wie F′ das Potential der Anode emportreibt, dafs es durch Ag_2SO_4 herabgesetzt wird, aber nicht bis auf den ursprünglichen Wert. Entsprechend steigt das Potential auch bei Zusatz von AgCl. Br′ zeigt ebenfalls steigernde, J′ herabdrückende Wrkg. Da Cl′ und Br′ leichter als die Ionen der H_2SO_4 enladbar sind, so war zu erwarten, dafs ihre polarisierende Wrkg. an bestimmte Bedingungen geknüpft sei. Diese Erwartung hat sich bestätigt. Den Einflufs der Konzentration z. B. von Cl′ auf das Anodenpotential ermittelte Vf. so, dafs für eine gegebene Stromdichte zuerst das Potential der reinen n. HCl, dann das der reinen n. H_2SO_4 und dann das von Gemischen beider zu 100 ccm gemessen wurde. Die ermittelten Potentiale in Volt wurden als Ordinaten, die Verhältnisse HCl (HBr, HF) : H_2SO_4 als Abszissen eingetragen, beobachtet bei konstanter Temperatur oder konstanter

Stromdichte („Isodensen"). Die Beobachtungen an HF geschahen in Gefäfsen von Zelluloid. Bei 16° mit HCl sieht man, dafs es eine bestimmte Konzentration des Cl′ gibt, der ein Maximum der polarisierenden Wrkg. zukommt. Bei der höchst verwendeten Stromdichte 0,057 Amp./qcm liegt das Potential in reiner HCl über dem von reiner H_2SO_4, bei niedrigeren Stromdichten liegt das Potential in reiner HCl unter dem reiner H_2SO_4. Bei D_A. = 0,028 Amp. findet sich eine kritische Konzentration von 65 ccm HCl + 35 ccm H_2SO_4, bei welcher einmal eine polarisierende, dann eine depolarisierende Wrkg. des Cl′-Ions beobachtet wird. Ferner hat bei 0° Cl′ bei sämtlichen Konzentrationen eine sehr hohe polarisierende Kraft. Bei 30° geht die polarisierende allmählich in eine depolarisierende scheinbar über, und bei 50 und 70° ist die erstere Wrkg. kaum noch zu beobachten. Bei 70° war wieder bei 65% HCl in den ersten Stadien der Elektrolyse das Anodenpotential 0,905 und schnellte plötzlich auf 1,45 Volt empor.

Ähnlich sind die Erscheinungen bei Br′, doch erstreckt sich der potentialsteigernde Einflufs von Br′ nur auf ein sehr kleines Konzentrationsgebiet. Die Potentiale in HBr liegen weit unter denen in H_2SO_4. Bei Gemischen von HF u. H_2SO_4 verlaufen die Kurven bei 16° bei sämtlichen Stromdichten von rechts nach links $H_2SO_4 \longrightarrow$ HF sanft ansteigend; ein ausgeprägtes Polarisationsmaximum ist nicht zu beobachten. Die polarisierende Wrkg. erstreckt sich su Anfang stärker, dann schwächer über alle Konzentrationen. Auffällig ist, dafs die Isodense für 0,114 Amp. tiefer als die für 0,028 Amp. liegt. Vf. versucht, diese Erscheinungen durch die Theorie zusammenzufassen, dafs das maximale Potential des O beim Zusatz eines Ions, zufolge der Vereinigung mit diesem zur Verb. mit höherer freier Energie gesteigert wird. Als nächstliegende solche Verbb. könnten die unterhalogenigsauren in Betracht kommen. Mit den hieraus sich ergebenden Konsequenzen scheinen die Tatsachen im Einklang zu sein. Ausgeschlossen ist auch nicht eine von HABER stammende Ansicht, dafs okkludierte Gase das ideale Dielektrikum an der Anode verstärken. — Schliefslich zeigen die Vff., dafs die polarisierende Wrkg. der Halogene deutlich vom Anodenmaterial abhängt, indem sie an Pt am kräftigsten, an solchen mit 10% Ir kleiner, an reinem Ir fast verschwindet. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 112—28. 2/12. [6/11.] 1905. Braunschweig. Elektrochem. Lab. d. techn. Hochschule.) MEUSSER.

Philippe A. Guye und **Ch. Davila**, *Dichte des Stickoxyds; Atomgewicht des Stickstoffs.* Über die D. des NO finden sich in der Literatur Angaben, die, bezogen auf Luft, zwischen 1,0388 und 1,1887 schwanken. Bei der Vorunters. ergab sich, dafs auf gewöhnlichem Wege hergestelltes NO stets nicht unbeträchtliche Mengen von höheren Oxyden oder N_2 und N_2O enthalten. Die letzteren entstehen bei der Einw. von NO auf KOH, welche zur Absorption des NO_2 dient (nach GAY-LUSSAC). Die vollständige Reinigung gelingt durch Absorption des NO_2 in konz. H_2SO_4 und Trocknung mittels P_2O_5. Dann bringt man das Gas bei der Temperatur der fl. Luft zum Erstarren u. befreit es durch mehrfache später zu beschreibende Rektifikationen von den letzten Spuren höherer Oxyde. Das NO selbst wurde nach folgenden Methoden hergestellt: 1. Durch Einw. von Hg auf eine schwefelsaure Lsg. von $NaNO_2$ oder $NaNO_3$, 2. durch Reduktion von HNO_2 oder KNO_3 durch $FeSO_4$, 3. durch Zers. von $NaNO_2$ durch Schwefelsäure in verd. Lsg. Die Dichtemessung erfolgte nach den früher für O_2, N_2O und andere Gase erprobten Verff. Als Mittel aus 14 Beststt. ergab sich für das Gewicht eines Liters bei 0° und 760 mm 1,3402 g (Schwankungen 1,3398—1,3408) in völliger Übereinstimmung mit dem kürzlich von GRAY (J. Chem. Soc. London **87**. 1601; C. **1905**. II. 1772) gefundenen Werte 1,3402. Die D., auf Luft bezogen, ist demnach 1,0367, für O_2 = 32 mithin 30,012. Nach Anbringung einer physiko-chemischen Korrektion (GUYE, Bull. Soc. Chim. Paris

[3] **33**. XXIV; C. **1905**. II. 742) liegt das Mol.-Gew. des NO zwischen 30,006 u. 30,010 und das At.-Gew. des N demnach zwischen 14,006 und 14,010. Früher war vom Vf. der wahrscheinlichste Wert zu 14,009 angegeben worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 826—28. [20/11.* 1905.].) SACKUR.

M. Reinganum, *Das elektrochemische Äquivalent bei der Elektrizitätsleitung der Metalle.* Auch bei der Elektrizitätsleitung in Metallen findet sich eine Analogie für das FARADAYsche Gesetz. Nach der DRUDE-RIECKEschen Theorie ist das Verhältnis vom Wärmeleitvermögen K zum elektrischen Leitvermögen σ $\frac{K}{\sigma} = {}^1/_2\left(\frac{m\,u^2}{e}\right)^2 \frac{1}{T}$. u ist die mittlere Geschwindigkeit eines Elektrons, m seine Masse, e die Ladung, T die absolute Temperatur. $\frac{K}{\sigma}$ ist identisch für alle Metalle, wenn der Klammerausdruck für diese gleich ist (Gesetz von WIEDEMANN und FRANTZ). Man kann nun den Klammerausdruck aus elektrolytischen Beststs. berechnen und erhält auf diese Weise den richtigen Wert für $\frac{K}{\sigma}$. Ferner kann man mit der Wellenlänge bis zu der nach HAGEN u. RUBENS die MAXWELLsche Theorie für Metalle anwendbar ist, aus dem Verhältnis der Ladung zur Masse eines Elektrons u. dem elektrischen Leitvermögen des Cu berechnen, dafs 1 Atom Cu etwa 2 Ionenladungen besitzen mufs. Es ergibt sich also gute Übereinstimmung mit dem elektrochemischen Äquivalentgewicht. (Z. f. Elektrochemie **11**. 851—52. 24/11. [3/6.*] 1905. Vortrag Hauptversammlung d. D. Bunsengesellsch. Karlsruhe. Freiburg i. B.) SACKUR.

W. Betz, *Eine Methode zur Bestimmung der Dicke und optischen Konstanten durchsichtiger Metallschichten.* Vf. stellt sich die durchsichtigen Metallschichten durch Kathodenzerstäubung dar; er leitet sehr komplizierte Formeln für den Zusammenhang von Dicke, Brechung und Absorptionskoeffizient her. Gemessen wird die elliptische Polarisation, das Verhältnis des einfallenden zum durchgelassenen Licht. Genau untersucht werden Ag und Cu. Die dünnsten Schichten sind 15, resp. 20 $\mu\mu$. Reine Pt-Spiegel konnte Vf. nicht herstellen. Au schlägt sich leicht blaudurchsichtig nieder; dann verliert es beim Glühen ca. 8%, während grünes Au konstant bleibt. Blaues, auf 200° erhitztes Au wird plötzlich grün u. viel durchsichtiger. Das grüne leitet etwa doppelt so gut wie das blaue. Optische Messungen, die sich eindeutig interpretieren lassen, kann Vf. am Au nicht erhalten. (Ann. der Physik [4] **18**. 590—605. 21/11. [15/9.] 1905. Leipzig. Phys. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Alfred Klaus, *Über die Absorption der Thoriumemanation.* Die Messung der Absorption der Th-Emanation ist durch das rapide Abklingen erschwert. Zur momentanen Festlegung der Leitfähigkeit der Luft wird ein RUTHERFORDsches Gefäfs verwendet. Die Verss. werden einmal mit einem bestimmten Volumen absorbierender Fl. im Absorptionsgefäfs, einmal mit leerem Gefäfs angestellt. Bei der recht komplizierten Berechnung mufs angenommen werden, dafs die Abklingung für die gel. Atome dieselbe ist wie für die Atome im Gasraum. Als Fl. verwendet Vf. filtriertes Petroleum und ausgekochtes, filtriertes W. Er findet bei 19° für Petroleum einen Absorptionskoeffizienten von fast genau 5, für W. 1,05, während das Verhältnis für die Ra-Emanation ca. 20 : 1 ist. (Physikalische Ztschr. **6**. 820 bis 825. 1/12. [Aug.] 1905. Freiburg i/B. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

Erich Müller und **Max Soller**, *Rolle des Bleisuperoxyds als Anode bei der*

elektrolytischen Oxydation des Chromsulfats zur Chromsäure. Für die günstige Wirkung, die Anoden aus PbO_2 im Gegensatz zu solchen aus Pt auf die B. der Chromsäure ausüben, liegen zwei Möglichkeiten vor. Entweder kann sie durch die erhöhte Überspannung des O an PbO_2 bedingt sein, oder durch einen katalytischen Einflufs des Elektrodenmetalles. Für die B. der Überjodsäure hatten MÜLLER und FRIEDBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2652; C. **1902**. II. 621) das letztere bewiesen; dieser Nachweis wurde nun auch für die Chromsäurebildung geführt. Chromsulfatlsgg. können auch ohne Strom durch PbO_2-Gemisch zu Chromsäurelsgg. oxydiert werden. Potentialmessungen mit dem Kapillarelektrometer zeigten, dafs Pt und PbO_2 in H_2SO_4 gegen eine Dezinormalelektrode nahezu die gleiche Potentialdifferenz, also auch die gleiche Überspannung besafsen. In Lsgg. von Chromalaun tritt an PbO_2, wie zu erwarten, eine Depolarisation ein, die mit Erhöhung der Stromdichte kleiner wird. An blankem Pt steigt jedoch auffallenderweise das Oxydationspotential; denselben Einflufs übt auch Chromsäure aus.

Die Ausbeute an Chromsäure ist an PbO_2-Elektroden bei geringer Stromdichte nahezu quantitativ; ihre Best. erfolgte sowohl durch volumetrische Messung des nicht reduzierten O_2, wie durch Titration der gebildeten Chromsäure, die letzteren Werte waren infolge Diffusion durch das Diaphragma stets etwas kleiner. An Pt-Anoden wurden ganz unregelmäfsige Ausbeuten gefunden, und zwar je nach der Herkunft des verwendeten Alauns. Eine von MERCK bezogene Probe enthielt nämlich minimale Spuren von Pb, die die Ausbeute erhöhten. Platiniertes Pt, auch solches, welches ohne Zusatz von Pb-Salz hergestellt war, gibt eine bessere Ausbeute an Chromsäure als blankes, zeigt aber ähnliche negative Depolarisation durch Chromsulfat wie dieses. Schliefslich werden noch einige Verss. über die direkte rasche Oxydation von schwefelsauren Chromsulfatlsgg. durch PbO_2 mitgeteilt. (Z. f. Elektrochemie **11**. 863—77. 1/12. [31/10.] 1905. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule. Dresden.) SACKUR.

R. **Kempf**, *Oxydation mit Silberperoxyd.* I. *Die Oxydation von Oxalsäure.* Zur energischen Oxydation organischer Substanzen in saurer Lsg. eignet sich vor anderen Peroxyden Silberperoxyd, besonders in Form eines Gemisches von Kaliumpersulfat mit $AgNO_3$, in welchem das wohl zuerst gebildete Silberpersulfat hydrolytisch in H_2SO_4 und Silberperoxyd zerfällt:

$$Ag_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + Ag_2O_2.$$

Das Ag_2O_2 wird hierbei immer wieder regeneriert, solange noch Persulfat, bezw. Überschwefelsäure vorhanden ist, das Ag-Salz wirkt also katalytisch. — *Benzol* wird durch Ag_2O_2 bei Ggw. von HNO_3 momentan unter freiwilliger Erwärmung in *Benzochinon* übergeführt, dieses durch die Persulfat-Silbersalzmischung in Maleïnsäure, CO_2, CO und Ameisensäure, *Oxalsäure* unter spontaner Erwärmung und lebhaftem Aufschäumen quantitativ zu CO_2 oxydiert. Man kann dieses Verhalten zu einem *Vorlesungsvers. für das Beispiel eines katalytischen Prozesses* verwenden, wenn man zu einer Lsg. von 20 g $(NH_4)_2S_2O_8$ in 100 ccm H_2SO_4 von 10% 100 ccm $^1/_1$-n. Oxalsäure und dann ca. 5 ccm 10%ig. $AgNO_3$-Lsg. fügt. Vorübergehend tritt eine geringe weifse Fällung auf (Ag_2SO_4), in wenigen Minuten ist aber die Rk. beendet, und die Mischung, die sich auf etwa 40° erwärmt, gelbbraun geworden.

Der Prozefs läfst sich ferner vorteilhaft zur *titrimetrischen Best. des wirksamen Sauerstoffs in Persulfaten* verwerten; man fügt zur abgewogenen Menge Persulfat überschüssige $^1/_{10}$-n. Oxalsäure und verd. H_2SO_4, die etwas Ag_2SO_4 gelöst enthält, und titriert nach kurzem Erwärmen den Überschufs von Oxalsäure mit $KMnO_4$ zurück. Der Prozentgehalt an reinem Persulfat war, nach verschiedenen Methoden bestimmt, beim Na-Salz 82—83%, beim NH_4-Salz etwa 96%. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3963—66. 9/12. [29/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

R. Kempf, *Oxydationen mit Silberperoxyd. II. Die Bildung von Salpetersäure aus Ammoniumsulfat.* Setzt man zu einer Lsg. von Ammoniumpersulfat in verd. H_2SO_4 Ag_2SO_4, so verschwindet die zuerst auftretende, schwarzbraune Färbung des Ag_2O_2 nach einigen Tagen vollständig wieder, ohne daſs sich nennenswerte Mengen O entwickeln, und ohne daſs Überschwefelsäure in der Fl. noch vorhanden ist. Dagegen wird der O verwendet, um in dieser sauren Lsg. den Stickstoff des Ammoniumsulfats, bezw. -persulfats zu Salpetersäure zu oxydieren (vergl. auch MARSHALL, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **23**. 163; C. **1901**. I. 559). Auch im Zinkammoniumsulfat wurde bei Anwendung von Natriumpersulfat der N in HNO_3 übergeführt, u. bei groſsem Überschuſs des Ammoniumsalzes ergab sich in allen Fällen — auf den Gehalt des Persulfats an wirksamem O bezogen, unter Abrechnung des in elementarer Form entwichenen O — eine fast quantitative Ausbeute an HNO_3, während weder nennenswerte Mengen HNO_2, noch freier N entstanden sein konnten. Die Geschwindigkeit der stattfindenden Rkk.:

$$8(NH_4)_2S_2O_8 + 6H_2O = 7(NH_4)_2SO_4 + 9H_2SO_4 + 2HNO_3 \text{ und}$$
$$8Na_2S_2O_8 + 6H_2O + (NH_4)_2SO_4 = 16NaHSO_4 + H_2SO_4 + 2HNO_3,$$
$$\text{resp. } NH_4 \longrightarrow NO_3' \text{ oder: } 2NH_3 \longrightarrow N_2O_5$$

ist sehr gering. — Die energische Oxydationswrkg. kommt nur dem Silberperoxyd zu, nicht der Überschwefelsäure oder den aus ihr leicht entstehenden anderen oxydierenden Agenzien: dem Ozon, der CAROschen Säure oder dem H_2O_2, denn bei Abwesenheit eines Ag-Salzes wird gebundenes NH_3 durch Persulfat in saurer Lsg. nicht zu HNO_3 oxydiert. Und ist Persulfat im Überschuſs (etwa im Doppelten), so wird, auch unter Druck, das Ammoniak niemals quantitativ zu HNO_3 oxydiert.

Die *hydrolytische Zers. der Überschwefelsäure* in H_2SO_4 und CAROsche Säure (vgl. BAEYER und VILLIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 853; C. **1901**. I. 1138) u. weiterhin der letzteren in H_2SO_4 und H_2O_2 erfolgt bei höherer Temperatur schon vollständig mit verd. H_2SO_4 [wenn man z. B. 10 g $(NH_4)_2S_2O_8$ mit 20 ccm 10%ig. H_2SO_4 während 6—7 Stdn. auf etwa 70° erwärmt]; der Fortgang u. der Endpunkt der Umwandlung lassen sich mittels Anilinwasser oder mit $AgNO_3$-Lsg. leicht qualitativ verfolgen. Mit ersterem Reagens gibt Überschwefelsäure Anilinschwarz und event. Chinon, mit letzterem eine Bräunung von Ag_2O_2, während CAROsche Säure mit Anilinwasser Nitroso-, bezw. Nitrobenzol gibt u. mit $AgNO_3$-Lsg. nicht reagiert.

Im experimentellen Teil beschreibt u. zeichnet Vf. einen von Gebr. MUENKE, Berlin zu beziehenden App. aus Glas, in welchem die Mischung durch eine Schüttelmaschine ununterbrochen in Bewegung gehalten, zugleich mit flieſsendem oder Eiswasser gekühlt oder mit Dampf erhitzt, und der entweichende O in einem Meſscylinder aufgefangen werden kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3966—71. 9/12. [29/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

R. Kempf, *Oxydation von Ammoniak mittels Alkalipersulfat in alkalischer Lösung.* Alkalipersulfat oxydiert in alkal. Lsg. freies NH_3 auch ohne Katalysator schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich glatt zu Salpetersäure, in ammoniakalischer Lsg. (NH_4-Persulfat) bei Ggw. von Ag_2SO_4 dagegen ausschlieſslich zu elementarem N (vgl. MARSHALL, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **23**. 163; C. **1901**. I. 559); bei überschüssigem NH_4-Salz u. bei Abwesenheit von Silbersalz tritt teilweise Oxydation des NH_3 zu HNO_3, teilweise zu N u. in geringem Grade zu HNO_2 ein; auch höhere Temperatur veranlaſst eine Minderausbeute an HNO_3:

$$4Na_2S_2O_8 + NH_3 + 9NaOH = NaNO_3 + 8Na_2SO_4 + 6H_2O,$$
$$3(NH_4)_2S_2O_8 + 8NH_3 = 6(NH_4)_2SO_4 + N_2.$$

Die übliche Best. des NH_3 durch Dest. mit überschüssigem NaOH und Oxydation mit Silberperoxyd zu HNO_3 (vgl. voranst. Ref.) gelingt daher beim käuflichen $Na_2S_2O_8$ nicht; man versetzt vielmehr eine Lsg. von 12,5 g $Na_2S_2O_8$ in 40 ccm W. mit 40 ccm $2^1/_2$-n. H_2SO_4 und 10 g Zinkgranalien (*Zinkstaub* von KAHLBAUM enthält 0,04% NH_3) bis zur völligen Zerstörung der Überschwefelsäure, gibt überschüssige NaOH hinzu, destilliert und fängt in Oxalsäure auf. — Das käufliche $Na_2S_2O_8$ enthält 0,78% NH_3. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3972—74. 9/12. [29/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

P. Pfeiffer und **V. Pimmer**, *Über pyridin- und chinolinhaltige Kupfersalze.* Die Vff. haben untersucht, welche Pyridin- u. Chinolinadditionen an Cu-Salze, besonders an Nitrat und Bromid, möglich sind. Es wurde dabei das relativ seltene Hexaadditionsprod. beim Nitrat aufgefunden. Über die Konstitution wird nichts Bestimmtes ausgesagt (Py = Pyridin, Ch = Chinolin).

Experimentelles. *Tetra-Py-Kupfernitrat*, $Cu(NO_3)_2 \cdot 4Py$. Durch Verreiben von $Cu(NO_3)_2$ mit Py zu einem dicken, blauvioletten Brei unter Abkühlung auf 40°. Blauviolette, monokline Kristalle gehen durch Erhitzen auf 100° oder durch Stehen an freier Luft über in *Di-Py-Kupfernitrat*, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2Py$, mit F. 155°, hellblaue Kristalle. — *Tri-Py-Kupfernitrat*, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Py$. Durch teilweise Umwandlung des Tetrapyridinsalzes in die Dipyridinverb. und Umkristallisieren aus absolutem A. Hellblaue Kristalle, die sich in Pyridin zur Hexaverb. umwandeln. — *Hexa-Py-Kupfernitrat*, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6Py$, oktaedrische, kobaltblaue Kristalle, swl. in absolutem, ll. in wasserhaltigem Py, gehen an der Luft oder durch Umkristallisieren aus A. in die Tetraverb. über. — *Hydrat des Di-Py-Kupfernitrats*, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2Py \cdot 2H_2O$, grofse, blaue Tafeln. — *Hydrat des Hexa-Py-Kupfernitrats*, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6Py \cdot 3H_2O$, kleine, tiefblaue Kristalle. — *Di-Ch-Kupfernitrat*, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2Ch$, feines, indigoblaues Pulver aus Nädelchen. — *Di-Py-Kupferbromid*, $CuBr_2 \cdot 2Py$. B. aus den Komponenten, grüne Nädelchen mit F. 145°. — *Hexa-Py-Kupferbromid*, $CuBr_2 \cdot 6Py$, blaue, kristallische Masse. — *Tetrabromocuprisaures Pyridinium*, $(CuBr_4) \cdot (HPy)_2$, aus $CuBr_2 \cdot Py_2$, gel. in konz. HBr, rotschwarze, monokline Nadeln, l. in A. u. Aceton. — *Tetrabromocuprisaures Chinolinium*, $(CuBr_4)(HCh)_2 + 3H_2O$, schwarze Blättchen, ll. in W. mit grünlicher Farbe. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 98—111. 2/12. [18/10.] 1905. Zürich. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Arthur Stähler und **Heinz Wirthwein**, *Über die Vanadinsesquisulfate.* Wie für das Titansesquisulfat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2620; C. **1905**. II. 609) haben die Vff. auch für das Vanadinsesquisulfat die B. einer komplexen H_2SO_4-Verb. beobachtet. — Bei der Zers. des Vanadinsesquichlorids mit H_2SO_4 im Vakuum oder der elektrolytischen Reduktion einer Vanadylsulfatlsg., welche durch Behandeln von 100 g in V_2O_5, 200 ccm H_2O und 100 ccm konz. H_2SO_4 mit SO_2 und nachfolgendem Erwärmen bis zur Lsg. erhalten wurde, schied sich die *Vanadinsesquisulfatschwefelsäure*, $N_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 + 12H_2O$, als grünes, seidenglänzendes Kristallmehl ab; unl. in Eg., A., Ä. und 60%ig. H_2SO_4, l. in W. und HCl mit grüner Farbe. — Wurde die Lsg. des grünen Sesquisulfats in wenig W. nach Zusatz von H_2SO_4 im CO_2-Strome langsam auf 180° erhitzt, so fiel das *wasserfreie Vanadinsesquisulfat*, $V_2(SO_4)_3$, als gelbes, mikrokristallinisches Pulver aus; unl. in W., A., Ä., konz. H_2SO_4, l. in HCl mit gelbbrauner Farbe, in sd., verd. H_2SO_4 mit grüner Farbe; zers. sich beim Erhitzen an der Luft unter B. von V_2O_5. — $V_2(SO_4)_3 \cdot SO_4(NH_4)_2 + 12H_2O$, durch Einkochen einer wss. Lsg. von 1 Mol. Vanadinschwefelsäure mit 2 Mol. $(NH_4)_2SO_4$ bei Luftabschlufs dargestellt, wurde in meergrünen, in W. und H_2SO_4 unl., in HCl l. Kristallen erhalten; beim Kochen mit konz. H_2SO_4 zers. es sich in $(NH_4)_2SO_4$ und gelbes Sesquisulfat. — $V_2(SO_4)_3 \cdot SO_4Rb_2 + 12H_2O$ wurde dem NH_4-Salz analog er-

halten und zeigte dieselben Eigenschaften wie jenes. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3978—80. 9/12. [29/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Adrien Jaquerod u. **F. Louis Perrot**, *Schmelzpunkt des Goldes und Ausdehnung einiger Gase bei hohen Temperaturen.* (Forts. von Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **20**. 128; C. **1905**. II. 958.) Der F. des Au läfst sich zu 1067,4° mit einem maximalen möglichen Fehler von 1,8° angeben. Dieser Fehler kann herrühren von der Kalibrierung u. der Ausdehnung des Thermometers, von der ungleichmäfsigen Temperaturverteilung im Ofen und der Unsicherheit der Temperatur in der Kapillare. D. BERTHELOT hatte 1065,6, HOLBORN u. DAY 1064,3 angegeben, der wahrscheinlichste Wert ist daher rund 1066°. Auf Grund dieses Fixpunktes wurden die Ausdehnungskoeffizienten der fünf benutzten Gase bei konstantem Volumen zwischen 0 und 1066° bestimmt; die Werte, die von dem Absolutwerte des F. des Au unabhängig sind, wurden folgendermafsen gefunden:

Gas	Anfänglicher Druck bei 0°	Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 u. 1066°
N_2	200 mm, 230 mm	0,0036643
Luft	230	0,0036643
CO	230	0,0036638
O_2	286—230	0,0036652
CO_2 I	240	0,0036756
CO_2 II	170	0,0036713

Mit Hilfe dieser Gröfsen kann man die DD. dieser Gase bei 1066° u. 760 mm Druck berechnen, wenn man diese Werte bei 0° und den oben angegebenen Druck bestimmt. Zur Berechnung wurden ferner die Kompressibilitätskoeffizienten nach Lord RAYLEIGH benutzt. Es ergaben sich für die Molekulargewichte (O = 32) bei 1067° die Werte:

N_2	28,016	O_2 = 32
CO	28,009	CO_2 = 43,992

Diese stimmmen auf einige Zehntausendstel mit den auf chemischem Wege bestimmten Zahlen überein. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **20**. 506—29. 15/11. 1905. Genf. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

A. Gutbier u. **A. Krell**, *Zur Kenntnis des Palladiums.* Die Vff. beschreiben die Bildungsweisen der Palladochlorid(bromid)doppelsalze u. Palladosamminderivate mit alkylierten Aminen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2105—7; C. **1905**. II. 297 bis 298). Die ersteren entstehen leicht beim Zusammenbringen der Komponenten, die letzteren bei Einw. einer alkoh. Lsg. der Base auf neutrale wss. Lsgg. von Chloro- oder Bromopalladiten, 2. durch Erhitzen der wss. Lsgg. der von überschüssiger S. befreiten Doppelsalze und 3. bei Einw. einer überschüssigen Menge der in A. gel. Base auf geringe Mengen Pd-Halogenidlsgg.

Palladochloridmethylanilinchlorhydrat, $PdCl_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HCl$, braune Nadeln. — *Pd''-bromidmethylanilinbromhydrat*, $PdBr_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot CH_3 \cdot HBr$, rotbraune Nadeln u. Blättchen. — *Pd''-chloridäthylanilinchlorhydrat*, $PdCl_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot HCl$, braune Nadeln oder Blättchen. — *Pd''-bromidäthylanilinbromhydrat*, $PdBr_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot HBr$, braune Nadeln. — *Pd''-chloriddiäthylanilinchlorhydrat*, $PdCl_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot HCl$, dunkelbraune Spiefse, Nadeln. — *Pd''-bromiddiäthylanilinbromhydrat*, $PdBr_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot HBr$, rotbraune Nadeln. — *Pd''-phenylmethylaminchlorid*, $Pd''[C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3]_2Cl_2$, goldgelbe, mkr. Nadeln, ll. in h. NH_3-Lsg. unter Umwandlung in die NH_3-Derivate, ebenso wie die folgenden. — *Pd''-(di-)phenyl-*

methylaminbromid, $Pd[C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3]_2Br_2$, gelbrote Blättchen. — *Pd''-(di-)phenyläthylaminchlorid*, $Pd[C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5]_2Cl_2$, gelber Nd. — *Pd''-(di-)phenyläthylaminbromid*, dunkelgelbe, grünschimmernde Blättchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3869—73. 9/12. [20/11.] 1905. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

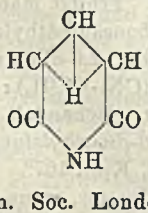
Organische Chemie.

John Wade, *Der Einflufs von Wasser und Alkoholen auf den Siedepunkt von Estern. I. Eine Modifikation der Markownikowschen Darstellungsmethode. Essigsäureäthylester* bildet mit A. und W. binäre und ternäre Mischungen von niedrigem Kp. Die ternäre Mischung enthält 9% A. u. 8% W.; sie hat den Kp. 70,3°. Die binären Mischungen enthalten 8,6% W. (Kp. 70,5°) oder 30,6° A. (Kp. 71,8°.) Die meisten Ester bilden mit ihren zugehörigen Alkoholen u. W. solche Mischungen u. man erhält daher bei der Darst. von Estern nach der MARKOWNIKOWschen Methode der kontinuierlichen Dest. bei Ggw. von H_2SO_4 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 1177) gewöhnlich ternäre Mischungen. Da sich jetzt zeigt, dafs die MARKOWNIKOWsche Rk. im Gegensatz zu der zu Grunde liegenden Esterifizierung meist leicht bei 100° und bei Ggw. irgend einer starken S. vor sich geht, läfst sie sich leicht als allgemeine und automatische Methode zur Darst. dieser ternären Mischungen und der betreffenden Ester verwenden. Die niedrigeren Alkylester der Ameisen-, Essig-, Propion- u. Buttersäure lassen sich bei gewöhnlichem Druck, verschiedene schwerer flüchtige Ester bei gleicher Temperatur und etwas vermindertem Druck darstellen. Die Reinigung der Ester läfst sich oft durch Dest. mit W. erreichen, weil sich der A. zwischen dem W. und dem Ester verteilt, und der Dampfdruck des wss. A. bei dem Kp. der ternären und binären Mischungen so niedrig ist, dafs die Mischungen übergehen, während der wss. A. noch zurückbleibt. Durch Wiederholung der Dest. mit W. kann man so immer weitere Mengen des A. mit dem W. zurückhalten u. so den A.-Gehalt auf ca. 1% herabdrücken. Diese Methode liefert bessere Resultate als die übliche des Waschens mit $CaCl_2$-Lsg. und Trocknens mit $CaCl_2$. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 240; J. Chem. Soc. London **87**. 1656—68. Nov. 1905. GUYS Hospital. London Bridge.) POSNER.

G. Bruni und **A. Manuelli**, *Über die Eigenschaften des Äthylencyanids als Lösungs- und Ionisierungsmittel.* Bei Benutzung des *Äthylencyanids* (*Bernsteinsäurenitrils*) als kryoskopisches Lösungsmittel erhielten die Vff. ganz merkwürdige Ergebnisse. Zunächst wurde die Molekulardepression unter Anwendung von *Naphtalin*, *Diphenyl*, *Dibenzyl* und *Malonsäurediäthylester* übereinstimmend zu 182,6 gefunden. Dieser Wert ist der höchste von allen bisher bekannten und stimmt durchaus nicht mit der RAOULTschen Regel überein, dafs die Molekulardepression dividiert durch das Molekulargewicht für alle Stoffe etwa = 0,6 ist. Dem entsprechend mufs die Schmelzwärme des Äthylencyanids sehr klein sein, nämlich 11,75 kal., und die molekulare Schmelwärme 0,94 kal. *Äthylenchlorid* u. *Äthylenbromid* bilden mit dem Bernsteinsäurenitril feste Lsgg., denn sie zeigen eine zu kleine Molekulardepression. Hydroxylhaltige Stoffe sind in diesem Lösungsmittel stark polymerisiert, weniger stark das *Urethan*. Entsprechend seiner hohen Dielektrizitätskonstante wirkt es auf Salze als stark dissociierendes Lösungsmittel, wie durch die Gefrierpunktsbestst. mit *KJ* und *Tetramethylammoniumjodid* gezeigt wurde. Die Chloride des Mn, Cu, Co, Ni sind nur spurenweise löslich. Im Gegensatz zum Bernsteinsäurenitril ist das Oxalsäurenitril nicht ionisierend, möglicherweise infolge des Fehlens von Wasserstoffatomen in den Molekülen. (Z. f. Elektrochemie **11**. 860—62. 1/12. [2/11.] 1905. Bologna.) SACKUR.

Jocelyn Field Thorpe, *Die Konstitution der Glutakonsäure.* Es ist bekannt, dafs eine Doppelbindung in β,γ-Stellung zur Carboxylgruppe leicht in α,β-Stellung übergeht, doch ist das Verhalten der *Glutakonsäure*, $COOH \cdot \overset{\alpha}{CH_2} \cdot \overset{\beta}{CH} : \overset{\gamma}{CH} \cdot COOH$, in dieser Beziehung noch nicht untersucht. Nach der Formel mufste es drei Methylglutakonsäuren (α. β, γ), vier Dimethylglutakonsäuren ($\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\gamma$ und $\alpha\gamma$), drei Trimethylglutakonsäuren ($\alpha\alpha\beta$, $\alpha\alpha\gamma$ und $\alpha\beta\gamma$) und eine Tetramethylglutakonsäure geben. Die hiervon bisher noch nicht bekannten SS. stellt Vf. nach Methoden dar, die die Konstitution zweifellos zeigen, und findet, dafs die α,β- und β,γ-*Dimethylglutakonsäuren* ($COOH \cdot CHMe \cdot CMe : CH \cdot COOH$ und $COOH \cdot CH_2 \cdot CMe : CMe \cdot COOH$) und ebenso die β-*Methyl-α-äthyl-* und die β-*Methyl-γ-äthylglutakonsäuren* nicht isomer, sondern identisch sind. Die Doppelbindnng in der Glutakonsäure und den entsprechenden Derivaten ist daher nicht fest, sondern wandert zwischen α,β und β,γ-Stellung. Nur wenn beide Wasserstoffe der CH_2-Gruppe durch Alkyl substituiert sind, ist die Lage der Doppelbindung fixiert, und diese Verbb. sind daher auch die einzigen, die Cis-Trans-Isomerie zeigen.

Derivate der Glutakonsäure entstehen durch Rk. von Cyanessigsäureester oder Cyanmonoalkylessigsäureester mit Acetessigester oder Monoalkylacetessigester. Die entstehenden Ester liefern je nach Art des hydrolysierenden Mittels und je nach ihrer Konstitution entweder Derivate der Glutakonsäure oder Derivate des 2 : 6-Dioxypyridins. Die oben über die Konstitution der Glutakonsäure ausgesprochene Ansicht findet ihre Bestätigung in dem Verhalten der verschiedenen Derivate des *2,6-Dihydroxypyridins* gegen salpetrige S. Dies veranlafst den Vf., auch für diese Verbb. eine entsprechende Formel aufzustellen, in der die Verschiebbarkeit des einen Wasserstoffatoms ausgedrückt ist, so für die Ketoform des 2,6-Dihydroxypyridins selbst nebenstehende Formel. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 239; J. Chem. Soc. London **87**. 1669—85. November 1905. Manchester. Victoria Univ.)



POSNER.

Harold Rogerson u. **Jocelyn Field Thorpe**, *Einige Alkylderivate der Glutakonsäure und des 2,6-Dihydroxypyridins.* Die reaktive Natur des übrigbleibenden Wasserstoffatoms im Natriumcyanessigester ist früher (J. Chem. Soc. London **77**. 923; C. **1900**. II. 466) daraus erklärt worden, dafs diese Verb. in der Enolform, die Natriumverb. des Malonesters dagegen in der Ketoform reagiert. Dies wird durch die folgenden Verss. bestätigt. So reagiert Natriummalonester nicht mit Acetessigester, während Natriumcyanessigester sich leicht mit demselben kondensiert. Hierbei entsteht *α-Cyan-β-methylglutakonsäureäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3)=CH \cdot COOC_2H_5$ (aus 23 g Na in 70 g A., 113 g Cyanessigester und 130 g Acetessigester beim Erhitzen auf dem Wasserbade). Farbloses Öl, Kp_{25}. 170—172°. Daneben entsteht in kleiner Menge der saure Ester derselben S. Derselbe verliert bei der Dest. CO_2 u. geht über in *γ-Cyan-β-methylcrotonsäureäthylester*, $CH_2(CN) \cdot C(CH_3)=CH \cdot COOC_2H_5$. Farbloses Öl, Kp. 250°. Verseift man den Cyanmethylglutakonsäureester mit Salzsäure, so entsteht: 4-Methyl-2,6-dihydroxypyridin-5-carbonsäureester, 4-Methyl-2,6-dihydroxypyridin u. β-Methylglutakonsäure. — *4-Methyl-2,6-dihydroxypyridin-5-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{11}O_4N$ (I.). Entsteht beim Kochen bis zur Lsg. Farblose Prismen aus Eg., F. 218°. — Chlorhydrat. Feine Nadeln,

I. $N < \begin{matrix} C(OH) \cdot C(COOC_2H_5) \\ C(OH) \text{———} CH \end{matrix} > C \cdot CH_3$ II. $CH_3 \cdot C < \begin{matrix} C(COOC_2H_5) \text{—} CO \\ C(:NOH) \text{——} CO \end{matrix} > NH$

die von W. sofort zers. werden. — *Isonitrosoderivat*, $C_9H_{10}O_5N_2$ (II.), entsteht durch Lösen in Eg. und Eingiefsen in Natriumnitritlsg. Gelbe Nadeln aus absolutem A.,

F. 160° unter Schwärzung. — *4-Methyl-2,6-dihydroxypyridin*, $C_6H_7O_2N, H_2O$ (III.),

III. $N<\begin{matrix}C(OH)\cdot CH\\C(OH)\cdot CH\end{matrix}>C\cdot CH_3$ IV. $CH_3\cdot C<\begin{matrix}CH\text{———}CO\\C(:NOH)\cdot CO\end{matrix}>NH$ V. $CH_3\cdot C<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot C(OH)\\CH\text{———}C(OH)\end{matrix}>N$

entsteht bei längerem Kochen. Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus W., F. 194°, oder wasserfreie Platten aus absol. A. vom gleichen F. Kp_{765}. 305°. Bildet Salze mit 1 oder 2 Äquivalenten Metall. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. — Chlorhydrat, $C_6H_7O_2N, HCl$. Farblose Nadeln, l. in W., wird aber sofort zersetzt. — Sulfat. Nadeln. Wird von W. zers. — *Dibenzoylverb.*, $C_{20}H_{15}O_4N$. Nadeln aus absol. A., F. 94°. — *Isonitrosoverb.*, $C_6H_6O_3N_2$ (IV.). Gelbe Prismen aus W., F. 178° unter Schwärzung. — *β-Methylglutakonsäure*, $C_6H_8O_4$. Platten aus starker HCl, F. 149°. Verliert bei 180° H_2O und bildet das Anhydrid. — Ag-Salz, $C_6H_6O_4Ag_2$. Weifser, unl. Nd. — *Anhydrid*, $C_6H_6O_3$. Durch Kochen der S. mit Acetylchlorid. Farblose Nadeln aus PAe. — *Anilsäure*, $C_6H_5NHCO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot COOH$. Aus dem Anhydrid u. Anilin in Bzl.-Lsg. Platten aus Bzl., F. 143°. Erhitzt man β-methylglutakonsaures Ammonium unter 500 mm Druck, so geht bei 270—275° 4-Methyl-2,6-dihydroxypyridin über.

Behandelt man α-Cyan-β-methylglutakonsäureäthylester mit konz. H_2SO_4, so entsteht der schon beschriebene 4-Methyl-2,6-hydroxypyridin-5-carbonsäureäthylester. Bei längerer Einw. entsteht *β-Methylglutakonamid-α-carbonsäureäthylester*, $NH_2CO\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot C(CH_3):CH\cdot COOC_2H_5$. Prismen aus Eg., F. 218°. Erhitzt man das Amid auf 190°, so entsteht 4-Methyl-2,6-dihydroxypyridin-5-carbonsäureäthylester. Mit alkoh. KOH liefert der Cyanmethylglutakonsäureester 4-Methyl-2,6-dihydroxypyridin. Mit wss. KOH entsteht die *Kaliumverb.* $C_2H_5OOC\cdot CK(CN)\cdot C(CH_3):CH\cdot COOC_2H_5$, ll. in W. Beim Ansäuern entsteht der Ester zurück. Behandelt man die Kaliumverb. mit absol. A. u. CH_3J, so erhält man *α-Cyan-α,β-dimethylglutakonsäureäthylester*, $C_2H_5OOC\cdot C(CH_3)(CN)\cdot C(CH_3):CH\cdot COOC_2H_5$. Öl, Kp_{25}. 167°. Derselbe Ester entsteht auch aus Natriumcyanessigester und Acetessigester, wenn man die durch Kondensation dieser beiden erhaltene Na-Verb. direkt mit CH_3J weiter behandelt.

α,β-Dimethylglutakonsäure, $HOOC\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3):CH\cdot COOH$, entsteht bei der Verseifung des α-Cyandimethylglutakonsäureesters mit HCl. Federartige Kristalle aus W., F. 145° unter Anhydridbildung. Entfärbt sofort Permanganatlsg. — Ag-Salz, $C_7H_8O_4Ag_2$. Weifser, amorpher Nd. — *Anhydrid*, $C_7H_8O_3$. Beim Kochen der S. mit Acetylchlorid. Kp_{25}. 163°. — *Anilsäure*, $C_6H_5NHCO\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3):CH\cdot COOH$. Aus dem Anhydrid und Anilin in Bzl.-Lsg. Nadeln aus Bzl., F. 139°. Neben der Dimethylglutakonsäure entsteht bei der eben erwähnten Verseifung *4,5-Dimethyl-2,6-dihydroxypyridin*, $C_7H_9O_2N$ (V.). Farblose Nadeln aus absolutem A., F. 189°, wl. in h. W. Liefert mit Phtalsäureanhydrid einen blauen, mit diazotiertem p-Nitranilin einen gelben Farbstoff. Reagiert als einbasische S. Reduziert ammoniakalische Silberlsg. — Chlorhydrat, $C_7H_9O_2N, HCl$. Nadeln, ll. in W. unter Dissociation. — *Dibenzoylverb.*, $C_7H_7O_2N(C_6H_5\cdot CO)_2$. Prismen aus Eg., F. 179°. — *Isonitrosoverb.*, $C_7H_8O_3N_2$ (VI.). Beim Eingiefsen der mit $NaNO_2$ versetzten Lsg. in Essigsäure. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 167—169°. L. in Soda mit roter Farbe. Eisenvitriol gibt eine blaue Färbung. 4,5-Dimethyl-2,6-dihydroxypyridin entsteht auch bei der Dest. des NH_4-Salzes der Dimethylglutakonsäure bei 500 mm Druck

VI. $CH_3\cdot C<\begin{matrix}C(CH_3)\text{———}CO\\C(:NOH)\text{—}CO\end{matrix}>NH$ VII. $CH_3\cdot C<\begin{matrix}C(COOC_2H_5)\cdot C(OH)\\C(CH_3)\text{———}C(OH)\end{matrix}>N$

u. dest. bei 265—260°, oder aus α-Cyan-α,β-dimethylglutakonester mit konz. H_2SO_4 oder beim Kochen mit alkoh. KOH.

Löst man 23 g Na in A. u. erhitzt mit 113 g Cyanessigester u. 144 g Methylacetessigester, so entsteht *α-Cyan-β,γ-dimethylglutakonsäureester*, $C_2H_5OOC \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Dickes Öl, Kp_{25}. 168°. Verseift man diesen Ester durch Kochen mit konz. HCl, so entsteht *β,γ-Dimethylglutakonsäure*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot COOH$. Federartige Kristalle aus W., F. 145°. Die S. erwies sich als völlig identisch mit der oben beschriebenen *α,β*-Dimethylglutakonsäure (vgl. vorstehendes Ref.). Behandelt man denselben Ester ohne Kühlung mit dem gleichen Volumen konz. H_2SO_4, so entsteht *3,4-Dimethyl-2,6-dihydroxypyridin-5-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{13}O_4N$ (VII.). Nadeln aus A., F. 187°. Reagiert nicht mit salpetriger S. — Hydrochlorid. Farblose Nadeln, die mit W. dissociieren. Bei der Verseifung des *α*-Cyan-*β,γ*-dimethylglutakonesters mit alkoh. KOH entsteht dasselbe *4,5-Dimethyl-2,6-dihydroxypyridin* wie aus *α*-Cyan-*α,β*-dimethylglutakonester.

Bei weiterer Methylierung des *α*-Cyan-*α,β*-dimethylglutakonesters entsteht *α-Cyan-β,γ-trimethylglutakonsäureäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot C(CH_3)(CN) \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Man mischt 48 g des genannten Esters mit einer Lsg. von 4,6 g Na in A. und 30 g CH_3J und kocht. Öl, Kp_{25}. 160—161°. Versucht man, diesen Ester noch weiter zu methylieren, so entsteht Kohlensäureäthylester und *γ-Cyan-α,β,γ-trimethylcrotonsäureäthylester*, $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Öl, Kp_{750}. 245°. Verseift man *α*-Cyan-*α,β,γ*-trimethylglutakonsäureester mit HCl, so entsteht 3,4,5-Trimethyl-2,6-dihydroxypyridin u. *α,β,γ*-Trimethylglutakonsäure. — *3,4,5-Trimethyl-2,6-dihydroxypyridin*, $C_8H_{11}O_2N$. Farblose Platten aus W., F. 180°. Reagiert als einbasische S. und einsäurige Base. Reagiert weder mit Phtalsäureanhydrid, noch mit diazotiertem p-Nitranilin. — Chlorhydrat, $C_8H_{11}O_2N, HCl$. Nadeln, die mit W. dissociieren. — *Dibenzoylverb.*, $C_8H_9O_2N(COC_6H_5)_2$. Nadeln aus Eg., F. 188°. — *α,β,γ-Trimethylglutakonsäure*, $HOOC \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot COOH$. Nadeln aus W., F. 127° unter Anhydridbildung. — Ag-Salz, $C_8H_{10}O_4Ag_2$. Weifser Nd. — *Anhydrid*, $C_8H_{10}O_3$. Beim Kochen der S. mit Essigsäureanhydrid. Prismen aus PAe., F. 119°. Destilliert man das NH_4-Salz der S., so entsteht ebenfalls das vorstehende Pyridinderivat.

Eine weitere Methylierung des *γ*-Cyan-*α,β,γ*-trimethylcrotonsäureesters gelang nicht. Bei dem Vers., denselben Körper mit A. und H_2SO_4 zu verestern, entstand eine *Verb.* (Platten aus verd. A., F. 190°) von der Zus. $C_{10}H_{15}O_2N$, die wahrscheinlich *3,4,5-Trimethyl-2-hydroxy-6-äthoxypyridin* ist. Der gesuchte *α,β,γ-Trimethylglutakonsäureäthylester*, $C_{12}H_{20}O_4$, entsteht aber direkt aus dem Ag-Salz der zugehörigen S. mit C_2H_5J. Farbloses Öl, Kp_{25}. 125—127°. Auch dieser Ester läfst sich nicht weiter methylieren.

Dieselben Verbb. wie aus *α*-Cyan-*α,β*-dimethylglutakonester entstehen auch bei weiterer Methylierung des *α*-Cyan-*β,γ*-dimethylglutakonesters. Behandelt man die vorher erwähnte Kaliumverb. $C_2H_5OOC \cdot CK(CN) \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$ mit A. und C_2H_5J, so erhält man *α-Cyan-β-methyl-α-äthylglutakonsäureäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$. Öl vom Kp_{25}. 163°. Verseift man diesen Ester mit HCl, so entsteht *β*-Methyl-*α*-äthylglutakonsäure u. 4-Methyl-5-äthyl-2,6-dihydroxypyridin. — *β-Methyl-α-äthylglutakonsäure*, $HOOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$. Platten aus W., F. 164° unter Anhydridbildung. — Ag-Salz, $C_8H_{10}O_4Ag_2$. Weifser Nd. — *Anhydrid*, $C_8H_{10}O_3$. Aus der S. beim Kochen mit Acetylchlorid. Platten aus PAe., F. 53°. — *Anilsäure*, $C_6H_5NHOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$. Aus dem Anhydrid und Anilin in Bzl.-Lsg. Nadeln aus Bzl., F. 129°. — *4-Methyl-5-äthyl-2,6-dihydroxypyridin*, $C_8H_{11}O_2N$ (VIII.). Prismen aus absol. A., F. 175°. — Chlorhydrat, $C_8H_{11}O_2N, HCl$, Prismen, ll. in W. unter Dissociation. — *Dibenzoylverb.*, $C_8H_9O_2N(COC_6H_5)_2$. Nadeln aus verd. A., F. 87°. — *Isonitrosoverb.*, $C_8H_{10}O_3N_2$. Gelbe Prismen aus verd. A. Dasselbe Pyri-

VIII. $CH_3 \cdot C < \begin{matrix} CH(C_2H_5) \cdot C(OH) \\ CH \text{———} C(OH) \end{matrix} > N$

dinderivat entsteht bei der Dest. des NH_4-Salzes der Methyläthylglutakonsäure, sowie bei der Verseifung des α-Cyan-β-methyl-α-äthylglutakonsäureesters mit alkoh. KOH.

Bei der Kondensation von Natriumcyanessigester mit Äthylacetessigester entsteht *α-Cyan-β-methyl-γ-äthylglutakonsäureäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3) : C(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$. Öl, Kp_{35}. 163°. Liefert bei der Verseifung mit HCl *β-Methyl-γ-äthylglutakonsäure*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : C(C_2H_5) \cdot COOH$. Platten aus W., F. 164° unter Anhydridbildung. Ist identisch mit der vorher beschriebenen β-Methyl-α-äthylglutakonsäure. Bei der Verseifung desselben Esters mit H_2SO_4 entsteht *4-Methyl-3-äthyl-2,6-dihydroxypyridin-5-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{15}O_4N$. Nadeln aus absol. A., F. 134°. Bei der Verseifung desselben Esters mit alkoh. KOH entsteht 4-Methyl-3-äthyl-2,6-dihydroxypyridin, das mit dem vorher beschriebenen 4-Methyl-5-äthyl-2,6-dihydroxypyridin völlig identisch ist. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 239; J. Chem. Soc. London **87**. 1685—1714. Dezember 1905. Manchester. Victoria Univ.) POSNER.

Francis Vernon Darbishire und **Jocelyn Field Thorpe**, *Notiz über die Bildung der β-Methylglutakonsäure und α,β-Dimethylglutakonsäure.* Bei der Abspaltung von HBr aus Bromderivaten der substituierten Glutarsäuren ist ein dreifacher Verlauf der Rk. möglich, nämlich: 1. B. der entsprechenden Glutakonsäure, 2. der entsprechenden Cyklotrimethylendicarbonsäure, 3. des entsprechenden γ-Laktons. Die Vff. untersuchen in dieser Hinsicht den *α-Brom-β-methylglutarsäureester* und den *α-Brom-α,β-dimethylglutarsäureester*, ohne zu bestimmten Resultaten über die Bedingungen für die einzelnen Reaktionsmöglichkeiten zu kommen. In beiden Fällen entstanden Gemische, aus denen nur die Glutakonsäuren mit Sicherheit isoliert werden konnten.

α-Cyan-β-methylglutarsäureäthylester, $C_2H_5OOC \cdot CH(CN) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COO C_2H_5$. Aus 113 g Cyanessigester in A. mit 1 Mol. Na und 114 g β-Methylakrylsäureester beim Erhitzen (24 Stdn.). Farbloses Öl, Kp_{25}. 190°. Bei der Verseifung dieses Esters mit verd. H_2SO_4 entsteht *β-Methylglutarsäure*, die durch Dest. in ihr *Anhydrid* übergeführt wird. Dieses (30 g) wird mit PBr_5 (100 g) erwärmt und mit Brom (40 g) versetzt. Das Prod. wird durch Stehen mit absol. A. verestert und liefert so *α-Brom-β-methylglutarsäureäthylester*, $C_{10}H_{17}O_4Br$. Öl, Kp_{25}. 165—168°. Kocht man diesen Ester (30 g) mit Diäthylanilin (45 g), so erhält man ein Gemisch von Prodd., das durch fraktionierte Dest. zerlegt wird. Die eine Fraktion — Kp. 269—272° — ist wahrscheinlich der Laktonäthylester. Aus der Fraktion vom Kp. 240—243°, die ein Gemisch darstellt, konnte nur durch Verseifung *β-Methylglutakonsäure* isoliert werden, die mit der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen identisch war.

Analog wurde durch Verseifung von *α-Cyan-α,β-dimethylglutarsäureester* *α,β-Dimethylglutarsäure* und deren Anhydrid gewonnen. Aus 33 g des Anhydrids, 100 g PBr_5 u. 40 g Brom wurde *α-Brom-α',β-dimethylglutarsäureäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, erhalten. Öl, Kp_{25}. 160—163°. Erhitzt man den Ester mit dem $1^1/_2$-fachen Gewicht Diäthylanilin, so erhält man wiederum ein Gemisch. Die Fraktion vom Kp. 265—266° ist wahrscheinlich der Laktonäthylester, und aus der Fraktion vom Kp. 239—240° wurde durch Verseifung *α,β-Dimethylglutakonsäure*, $HOOC \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) = CH \cdot COOH$, erhalten, die mit der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen S. identisch ist. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 239; J. Chem. Soc. London **87**. 1714—21. Dez. 1905. Manchester. Victoria-Univ.) POSNER.

Emil Fischer u. **Otto Warburg**, *Spaltung des Leucins in die optisch-aktiven Komponenten mittels der Formylverbindung.* Bequemer als die Zerlegung des Leu-

cinäthylesters mittels Pankreasferment (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1905**. 290; C. **1905**. I. 923) oder des racemischen Leucins mittels der Benzoylverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2370; C. **1900**. II. 843) ist die Zerlegung der racemischen *Aminosäuren* mittels der *Formylverbb.*, die leicht durch Kochen mit Ameisensäure entstehen, sich leicht mittels Brucin in die optischen Komponenten trennen lassen, welch letztere durch Kochen mit SS. oder Erwärmen mit verd. Alkalien schnell in die aktiven Aminosäuren sich zurückverwandeln. Auch die *Polypeptide* lassen sich auf diese Weise formylieren.

Formyl-d,l-leucin, $C_7H_{13}O_3N$; man erhitzt Leucin mit der $1^1/_2$-fachen Menge käuflicher, wasserfreier Ameisensäure von 98,5% 3 Stdn. auf dem Wasserbade, verdampft das Lösungsmittel bei 20 mm Druck möglichst vollständig, erhitzt den zurückbleibenden Sirup abermals mit der gleichen Menge Ameisensäure 3 Stdn. auf 100°, destilliert ab und wiederholt die Operation nochmals. Beim Verdampfen erstarrt der Rückstand kristallinisch u. wird mit der $1^1/_2$-fachen Menge eiskalter $^1/_1$-n. HCl verrieben, mit wenig Eiswasser sorgfältig gewaschen u. aus der dreifachen Menge h. W. unter Zusatz von Tierkohle durch scharfes Abkühlen umkristallisiert. Die salzsaure Lsg. enthält Leucin und hydrolysierendes Formylleucin; Oktaeder mit häufig abgeschrägten Ecken, F. 114—115° (115—116° korr.), sll. in absol. A. und h. W., reagiert sauer; zll. in h. Essigester, zwl. in Ä., Bzl. u. Chlf., fast unl. in PAe., ll. in Alkalien und NH_3. Geht beim Schütteln unter Eiskühlung (10 g gepulvertes Formylleucin) mit 50 ccm eiskaltem Acetylchlorid und bei allmählichem Eintragen von 14,5 g PCl_5, Abdampfen bei 0,5 mm Druck u. Verreiben mit PAe. in *Formylleucylchlorid*, $C_4H_9 \cdot CH(NH \cdot COH) \cdot CO \cdot Cl$, über; glänzendes, anscheinend kristallinisches Pulver. — Erwärmt man eine Lsg. von 50 g Formyl-d,l-leucin in 4 l absol. A. mit 124 g wasserfreiem Brucin bis zur Lsg., so kristallisiert beim Abkühlen ein Teil des Brucinsalzes des Formyl-d-leucins aus; die alkoh. Mutterlauge, die das Brucinsalz des Formyl-l-leucins enthält, wird unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand in 450 ccm W. gelöst, auf 0° abgekühlt und daraus mit 175 ccm $^1/_1$-n. NaOH das Brucin gefällt; die alkal. Lsg. wird rasch mit 23 ccm $^5/_1$-n. HCl versetzt, unter geringem Druck auf 100 ccm eingedampft und mit weiteren 15 ccm $^5/_1$-n. HCl unter Eiskühlung versetzt, worauf sich das Formyl-l-leucin abscheidet. Auf gleiche Art wird aus dem Brucinsalz des Formyl-d-leucins das letztere in Freiheit gesetzt. — Die *aktiven Formylleucine* zeigen ähnliche Löslichkeit wie das inaktive, schmelzen aber höher; F. 139—142° (141—144° korr.), sie kristallisieren aus h. W. in zentimeterlangen, dicken Nadeln (u. Mk. schmale Prismen). *Formyl-d-leucin*, $[\alpha]_D^{20}$, bestimmt in absolut alkoh. Lsg. = +19,2°, nochmals aus W. umkristallisiert = +18,8°; *Formyl-l-leucin*, $[\alpha]_D^{20}$ in absolut alkoh. Lsg. = —18,4 bis —18,5°. In alkal. Lsg. ist die Drehung viel stärker. — *l-Leucin;* man kocht Formyl-l-leucin mit der zehnfachen Menge 10%ig. HCl 1—$1^1/_2$ Stdn. am Rückflufs, dampft unter stark vermindertem Druck möglichst stark ein, löst in W., verdampft auf dem Wasserbade, löst wieder in W., verd. auf ein bestimmtes Volumen, bestimmt in einem aliquoten Teil das Cl titrimetrisch, setzt zur Hauptfl. die dem Cl entsprechende Menge $^1/_1$-n. LiOH-Lsg., dampft auf dem Wasserbade ein u. fällt den Rest des Leucins mit A.; schmeckt fade und schwach bitter. — $[\alpha]_D^{20}$ = +15,6°; $[\alpha]_D^{20}$ des natürlichen Leucins nach E. SCHULZE = +16,9°. — *d-Leucin*, aus Formyl-d-leucin u. HBr bei 37° nach Zers. des Bromhydrats mit NH_3; schmeckt süfs; $[\alpha]_D^{20}$ = —15,6°. Wegen der ungenügenden Übereinstimmung der Werte für natürliches und künstliches aktives Leucin erscheint die Frage nach dessen wirklicher Drehung noch ungelöst.

Formylglycin, $C_3H_5O_3N = CHO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; man erhitzt 5 g Glykokoll mit 7,5 g Ameisensäure von 98,5% 3 Stunden auf 100°, verdampft unter geringem Druck, behandelt den Rückstand noch zweimal in der gleichen Weise mit Ameisen-

säure, laugt den schwach gelben, kristallinischen Rückstand mit wenig eiskaltem W. aus und kristallisiert aus der dreifachen Menge warmem W. um. Derbe MM. oder 4- u. 6-seitige Blättchen, F. 151—152° (153—154° korr.), unter Gasentw.; sll. in h. W. und A., zwl. in Aceton u. Essigester, swl. in Ä. u. Bzl.; schmeckt stark sauer. — *Formylleucylglycin*, Kristalle, sll. in W., spaltet die Formylgruppe leicht ab. — Nach Verss. von W. SCHOELLER ist die oben angegebene Spaltmethode mittels Brucin auch auf *Formylphenylalanin* anwendbar, wahrscheinlich auch für andere racemische Aminosäuren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3997—4005. 9/12. [29/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Karl Holdermann, *Über Quecksilberoxycyanid.* Durch die Mitteilungen von RICHARD (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 553; C. **1904**. I. 507) veranlafst, hat Vf. die Verss. von E. HOLDERMANN (Arch. der Pharm. **242**. 32; C. **1904**. I. 831) wiederholt und erweitert. Die Ergebnisse dieser Unters. waren folgende. Es existiert nur ein Quecksilberoxycyanid, und zwar besitzt dieses die Zus. $HgO \cdot Hg(CN)_2$. Es gelingt auf keine Weise, Quecksilbercyanid durch Erhitzen mit der berechneten Menge von HgO vollständig in Oxycyanid überzuführen. Die gröfste Ausbeute an Oxycyanid erhält man, indem man berechnete Mengen Cyanid (13,5 g) und frisch gefällten, gelben Oxyds (11,5 g) innig mischt, die Mischung in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit W. eben durchfeuchtet und unter mehrmaligem Ersatz des verdampfenden W. 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, die Reaktionsmasse mit W. auskocht u. das Salz auskristallisieren läfst. Das reine Quecksilberoxycyanid, $HgO \cdot Hg(CN)_2$, ist ein weifses, lockeres, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver, welches sich beim Erhitzen bräunt und darauf unter Hinterlassung eines grauen, voluminösen Rückstandes stark verpufft; l. in k. W. zu 1,35% zu einer alkal. reagierenden Fl., leichter in h. W., bildet leicht übersättigte Lsgg. 5%ige KJ-Lsg. erzeugt in einer Quecksilberoxycyanidlsg. einen blafsroten, im Überschufs der KJ-Lsg. farblos l. Nd., eine ammoniakalische KJ-Lsg. eine gelbe Färbung, in der Hitze eine braunrote Fällung. Mit 10%ig. NH_4Cl-Lsg. gibt das Oxycyanid einen dicken, weifsen Nd., der sich auf weiteren Zusatz von Chlorammoniumlsg. nicht völlig löst, mit 5%ig. Ammoniumoxalatlsg. einen weifsen, im Überschufs der Oxalatlsg. l. Nd. Ammoniak ruft in der Oxycyanidlsg. eine gelblichweifse, in überschüssigem NH_3 nicht l. Trübung hervor, Tannin gibt mit viel Oxycyanid eine braungelbe Fällung, Zinnchlorürlsg. fällt sofort grauschwarzes Hg.

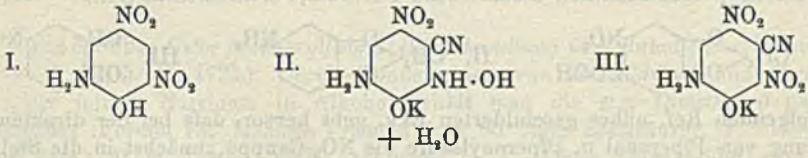
Die im Handel befindlichen Oxycyanide enthalten ausnahmslos nur wenig basisches Quecksilbercyanid. Da die in der Literatur angeführten Eigenschaften des Oxycyanids sich auf stark verunreinigte Präparate beziehen und, die Leitfähigkeitsmessung eine kaum merkliche Dissociation des reinen Oxycyanids ergeben hat, so ist die dem Oxycyanid nachgerühmte stark antiseptische Wrkg. zweifelhaft und bedarf dringend einer experimentellen Nachprüfung.

Der Oxydgehalt eines Oxycyanids kann sehr scharf u. schnell bestimmt werden, wenn man die wss. Lsg. in Ggw. von NaCl u. Methylorange mit $^1/_{10}$-n. HCl titriert. 1 ccm $^1/_{10}$-n. HCl = 0,0108 g HgO, bezw. 0,0234 g Quecksilberoxycyanid. (Arch. der Pharm. **243**. 600—17. 28/11. 1905. Karlsruhe. Lab. der Hilda-Apotheke.) DÜSTERBEHN.

Otto Schmidt, *Einwirkung von Salpetersäure auf Azofarbstoffe.* Mit Bezug auf seine frühere Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3201; C. **1905**. II. 1332) weist Vf. nachträglich darauf hin, dafs die Einw. von Salpetersäure auf *Azofarbstoffe* zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung bereits von MELDOLA und seinen Mitarbeitern (J. Chem. Soc. London **55**. 608; **65**. 841; Proceedings Chem. Soc. **10**. 118) untersucht worden ist; die B. von Diazoverbb. mufste sich aber bei der MELDOLAschen Versuchsanordnung der Beobachtung entziehen. Vf. macht ferner auf

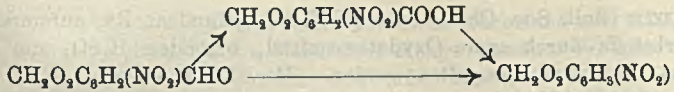
die von LAUTH (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **6**. 94) gefundene Rk. aufmerksam, wonach Azofarbstoffe durch saure Oxydationsmittel, besonders H_2SO_4 und PbO_2, in Chinone und Diazoverbb. gespalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4022 bis 4023. 9/12. [16/11.] 1905.) PRAGER.

W. Borsche und **A. Heyde**, *Über die Konstitution der aromatischen Purpursäuren. VIII. Pikraminsäure und Cyankalium.* (Vgl. C. **1905**. II. 1727.) Die Reaktion zwischen *2-Amino-4,6-dinitrophenol* (*Pikraminsäure*) (I.) und *Cyankalium* tritt merklich schwerer ein, als bei den früher untersuchten 2,4-Dinitrophenolen, und es entstehen zwei Reaktionsprodukten in ungefähr gleicher Menge, nämlich das *Kaliumpikraminpurpurat* (II.) und *2-Amino-4,6-dinitro-5-cyanphenolkalium* (III.). Der Eintritt der Aminogruppe in das Molekül des 2,4-Dinitrophenols beeinflufst also den Verlauf der Purpuratbildung in dem Sinne, dafs die Bildung des Dinitronitrils, die sonst in ganz geringem Betrage erfolgt, in den Vordergrund tritt.

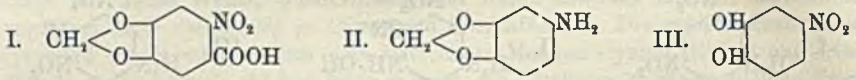


Kaliumpikraminpurpurat, *2-Amino-6-hydroxylamino-4-nitro-5-cyanphenolkalium*, $C_7H_5O_4N_4K + H_2O$, bildet ein dunkelrotes, fast schwarzes, grünglänzendes Kristallpulver; die zu Grunde liegende Pikraminpurpursäure ist unbeständig, das entsprechende NH_4-Salz, $C_7H_9O_4N_5$, bildet rote Flocken. — *2-Amino-4,6-dinitro-5-cyanphenolkalium*, $C_7H_3O_5N_4K$, bildet dunkelbraune Kristalle, die beim Erhitzen verpuffen und sich in W. dunkelrot lösen. — Durch Zerlegung des K-Salzes mit HCl erhält man das *2-Amino-4,6-dinitro-5-cyanphenol*, $C_7H_4O_5N_4$, rotgelbes Pulver aus CH_3OH, fast unl. in W., ll. in A., Ä., das beim Erhitzen verpufft, ohne zu schm. Durch Entamidieren liefert es das 2,4-Dinitro-3-cyanphenol, wodurch seine Konstitution erwiesen wird. Das *NH_4-Salz des 2-Amino-4,6-dinitro-5-cyanphenols*, $C_7H_9O_5N_5$, und die *Anilinverb.*, $C_{13}H_{11}O_5N_5$, bilden dunkelrote, in W. ll. Kristalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3938—42. 5/12. [29/11.] 1905. Göttingen. Univ.-Lab.) PRAGER.

Efisio Mameli, *Stellung der Gruppen — NO_2 und —NH_2 in den Mononitro- und Aminoderivaten des Piperonylaldehyds und der Piperonylsäure.* Bei seinen Unterss. über Piperonalderivate (vergl. Vf. u. Mitarbeiter, Atti R. Accad dei Lincei Roma [5] **13**. I. 717; II. 315. 611; **14**. II. 170; Gaz. chim. ital. **34**. I. 358; II. 170. 409; C. **1904**. II. 214. 648. 982. 1567; **1905**. I. 519. 600; II. 895) hat Vf. bemerkt, dafs eigentlich die Stellung der NO_2- und NH_2-Gruppen in Piperonal-, bezw. in Piperonylsäurederivaten durchaus noch nicht als festliegend gelten kann. Nach einem Überblick über die bisher bekannten diesbezüglichen Piperonalderivate und über die für ihre Konstitution in Betracht kommenden Rkk. hat Vf. zunächst die Beziehungen zwischen *Nitropiperonal*, *Nitropiperonylsäure* und *Nitromethylenbrenzkatechin* aufzuklären gesucht. Vf. stellte durch Oxydation von Nitropiperonal die auf diese Weise bisher noch nicht gewonnene *Nitropiperonylsäure*, F. 172°, dar, die selbst bezw. in Form ihres Ca-Salzes durch Zers. in der Wärme in das Nitromethylenbrenzkatechin übergeführt wurde, das auch direkt aus dem Nitropiperonal durch Dest. der alkal. Lsg. im H_2O-Dampfstrom sich gewinnen liefs. Bei ihren nahen durch das folgende Schema:



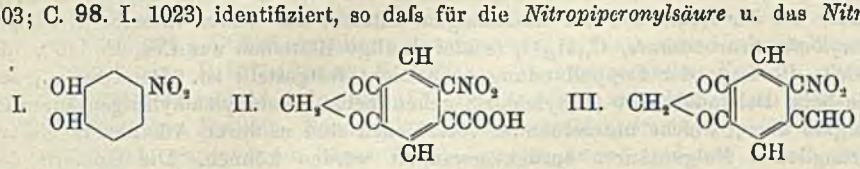
veranschaulichten Beziehungen müssen die drei untersuchten Verbb. die NO_2-Gruppe, die bei diesen Rkk. bestehen bleibt, auch in derselben Stellung bezüglich der anderen Substituenten enthalten. Vf. begnügt sich daher mit der Unters. der Nitropiperonylsäure, die die NO_2-Gruppe (Formel I.) in Stellung 6 enthalten muſs, da sie bei der Reduktion nach dem Verf. von HESSE (Ann. Chim. Phys. **199**. 341) das *6-Amino-3,4-methylenbrenzkatechin* (Formel II.) liefert, das identisch ist mit dem von RUPE und V. MAJEWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3403; C. **1901**. I. 103), sowie von VAN LING (Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 46) beschriebenen Piperonylamidderivat, dem HESSEschen Produkt (vgl. folgendes Referat) und dem Reduktionsprodukt des Nitromethylenbrenzkatechins ist. In Bestätigung dieser Konstitutionsauffassung erhielt Vf. aus dem Nitropiperonal und der Nitropiperonylsäure das bereits verschiedentlich beschriebene *1-Nitro-3,4-brenzkatechin* (III.). — Aus den



im folgenden Ref. näher geschilderten Rkk. geht hervor, daſs bei der direkten Nitrierung von Piperonal u. Piperonylsäure die NO_2-Gruppe zunächst in die Stellung 6 zur CHO-, bezw. COOH-Gruppe in 1 und zum Dioxymethylen in 3,4 tritt und demnach symm. tetrasubstituierte Derivate bildet. — In einer Anmerkung weist Vf. auf die während der Drucklegung seiner Arbeit erschienene Abhandlung von P. HERZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2853; C. **1905**. II. 1097) hin, der für das Nitropiperonal ebenfalls die vom Vf. erwiesene Konstitution annimmt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 424—32. 5/11.* [Juni] 1905. Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

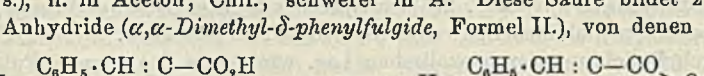
Efisio Mameli, *Reaktionen, um die Stellung der NO_2- und NH_2-Gruppen in den Mononitro- und Aminoderivaten des Piperonals und der Piperonylsäure zu bestimmen.* (Vgl. vorst. Ref.) a) Oxydation des Nitropiperonals. Dasselbe ergab, in dem 5—6-fachen seines Volumens W. suspendiert, mit 2%ig. $KMnO_4$ unter gelindem Erwärmen *Nitropiperonylsäure*, F. 171—172° unter Zers. — b) Zers. der Nitropiperonylsäure durch Wärme. Dieselbe geht unter Verharzung vor sich, dagegen ergab das Ca-Salz der S. $(C_8H_4O_6N)_2Ca$, aus dieser in ammoniakal. Lsg. durch $CaCl_2$ bereitet, gelbes Kristallpulver, l. in W., unl. in A., beim Erhitzen mit gleichen Teilen CaO auf 200—250° das *Nitromethylenbrenzkatechin*, $CH_2O_2C_6H_3NO_2$, das identisch mit dem bei der Nitrierung der Piperonylsäure erhaltenen Prod. ist. — c) Umwandlung des Nitropiperonals in Nitromethylenbrenzkatechin. Bei der Dest. der Lsg. des Nitropiperonals in überschüssiger NaOH im H_2O-Dampfstrom entstand das bereits von JOBST und HESSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1031) beschriebene *Nitromethylenbrenzkatechin*, $C_7H_5O_4N$, F. 152°. Das Nitropiperonal vermag also, analog wie die organischen SS. die Carboxylgruppe, mit starken Alkalien die Aldehydgruppe abzuspalten. — d) Reduktion der Nitropiperonylsäure und des Nitromethylenbrenzkatechins. Die in wenig W. suspendierte u. mit dem doppelten Vol. konz. HCl versetzte S. ergab mit überschüssiger Zinnfolie *Methylendioxyanthranilsäure* und nach Zers. der Mutterlaugen mit H_2S durch Ausäthern der alkal. gemachten Fl. weiſse Kristalle des *1-Amino-3,4-methylenbrenzkatechins*, F. 44°, das auch nach VAN LING (l. c.) bereitet und durch das Chlorhydrat, $C_7H_7O_2N \cdot HCl$, F. 210° unter Zers., Sulfat, $(C_7H_7O_2N)_2H_2SO_4$, F. 250° unter Zers., u. durch das *Pikrat*, $C_7H_7O_2NC_6H_3N_3O_7$, aus 50%ig. A. gelbe Nadeln,

bei 188° sich dunkler färbend und bei 192—195° schm., identifiziert wurde. — e) Umwandlung der Nitropiperonylsäure und des Nitromethylenbrenzkatechins in 1-Nitro-3,4-brenzkatechin. Dieselbe geht beim 5-stünd. Erhitzen im Einschmelzrohr bei 170° unter Verkohlung u. Verharzung vor sich. Das dabei entstehende as. Nitrodiphenol (Formel I.), F. 162—169°, wurde noch durch sein *Bromderivat*, $C_6H_2Br(NO_2)^4(OH)_2^{1,2}$, nach COUSIN (Ann. Chim. Phys. [7] **13**. 503; C. **98**. I. 1023) identifiziert, so dafs für die *Nitropiperonylsäure* u. das *Nitro-*



piperonal die Formeln II. u. III. eine weitere Bestätigung finden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 510—18. 19/11.* [Juni] 1905. Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Hans Stobbe, *Gelbe Monoarylfulgide* (*9. Abhandlung über Butadiënverbindungen*). (Vergl. C. **1905**. II. 1724.) Durch Kondensation von *Benzaldehyd* und *Terakonsäureester* mittels Natriums in Alkohol erhält man die *α,α-Dimethyl-δ-phenylfulgensäure* (Formel I.), farblose Prismen (aus 80%iger Essigsäure), F. 213—214° (unter Zers.), ll. in Aceton, Chlf., schwerer in Ä. Diese Säure bildet zwei verschiedene Anhydride (*α,α-Dimethyl-δ-phenylfulgide*, Formel II.), von denen das eine



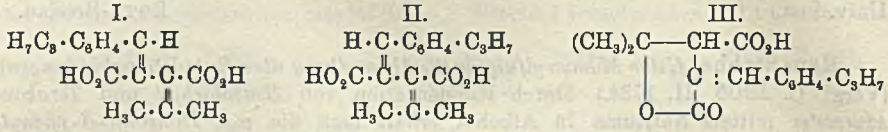
farblos, das andere gelb gefärbt ist. Beide Modifikationen bilden sich bei der Einw. kalten Acetylchlorids auf die S., aber in jedem einzelnen Versuchsfalle entsteht entweder nur gelbes oder nur weifses Fulgid. Das *gelbe Dimethylphenylfulgid* kristallisiert in Rhomboedern mit Gegenrhomboedern, F. 115—116°, das *farblose Dimethylphenylfulgid* in Rhomboedern vom gleichen F., aber geringerer Löslichkeit in PAe. Jede der beiden Modifikationen vermag sich in die andere umzuwandeln: Im Sonnenlichte wird die gelbe blasser, die weifse gelb; aus den Lsgg. der beiden belichteten Proben kristallisieren in jedem Falle beide Modifikationen gesondert aus. Aus einer übersättigten, gelben Lsg. der gelben Modifikation kristallisiert bei Impfung mit gelbem Kristall nur gelbes Fulgid, mit weifsem Kristall hauptsächlich weifses Fulgid aus; aus einer übersättigten, farblosen Lsg. der weifsen Modifikation kristallisiert bei Impfung mit weifsem Kristall nur weifses, mit gelbem Kristall weifses und gelbes Fulgid aus.

α,α-Dimethyl-δ-p-tolylfulgensäure, $C_{15}H_{16}O_4$, aus *p-Toluylaldehyd* und Terakonsäureester erhältlich, bildet weifse Kristalle, F. 224°, unl. in Chlf., Bzl., CS_2. Das zugehörige Anhydrid, *α,α-Dimethyl-δ-p-tolylfulgid*, $C_{15}H_{14}O_3$, bildet ungleich zugespitzte, hellgelbe Prismen, F. 107°.

Die drei Monoarylfulgide, Phenyldimethylfulgid, p-Tolyldimethylfulgid und Cumyldimethylfulgid (s. das folgende Ref.) bilden eine Skala zunehmender Farbstärke. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3893—97. 9/12. [11/11.] 1905. Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

Hans Stobbe und **Karl Leuner**, *Zwei Dimethylcumylfulgensäuren und eine dritte Isomere.* (*10. Abhandlung über Butadiënverbindungen.*) (Vgl. das vorst. Ref.) Bei der Kondensation von *Cuminol* mit *Terakonsäureester* bilden sich, abweichend von vielen ähnlichen Kondensationsrkk., zwei verschiedene SS., welche durch die

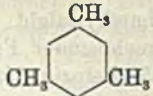
verschiedene Löslichkeit ihrer Ba-Salze getrennt werden können. Aus dem schwerer l. Ba-Salz erhält man die bei 215° erweichende, bei 225° unter Zers. schm. *α,α-Dimethyl-δ-cumylfulgensäure* (l. in Ä., A., Chlf., wl. in Bzl., CS_2), aus dem leichter l. Ba-Salz die *Allo-α,α-dimethyl-δ-cumylfulgensäure*, welche aus verd. Essigsäure in sechseckigen Tafeln kristallisiert, bei 200° zu schm. beginnt und bei 208° sich zers. Beide SS. sind farblos; bei der Oxydation liefern beide Cuminol, Aceton u. Oxalsäure, bei der Reduktion mit Na-Amalgam entsteht aus beiden dieselbe *Dimethylcumylbutendicarbonsäure*, $C_{17}H_{22}O_4$ (schiefwinklige Blättchen aus CS_2, F. 140°), für welche die Lage der Doppelbindung noch nicht festgestellt ist. Beim Schm., sowie beim Behandeln mit Acetylchlorid gehen beide Dimethylcumylfulgensäuren in Fulgide über, welche untereinander verschieden sind u. durch Alkalien in die ursprünglichen Fulgensäuren zurückverwandelt werden können. Die Isomerie der beiden Dimethylcumylfulgensäuren ist als eine sterische aufzufassen, im Sinne der beiden Formeln I. und II.



Die Dimethylcumylfulgide sind beide gelb, aber von verschiedener Nuance. Das der Fulgensäure vom F. 225° entsprechende *α,α-Dimethyl-δ-cumylfulgid* hat die Farbe des monoklinen Schwefels und den F. 85°, es ist ll. in Bzl., Chlf., Ä. u. Lg.; durch Belichtung der benzolischen Lsg. wird es in das isomere Fulgid umgelagert. Das *Allo-α,α-dimethyl-δ-cumylfulgid* hat die Farbe des Stangenschwefels, schm. bei 112° und ist gegen Licht stabil; die Löslichkeit ist fast dieselbe wie diejenige des Isomeren.

Außer den beiden Dimethylcumylfulgensäuren wurde von den Vff. unter den Reaktionsprodd. aus Cuminol und Terakonsäureester in einem einzigen Falle eine dritte S., $C_{17}H_{20}O_4$, aufgefunden. Sie schm. bei 197° ohne Zers., läßt sich durch sd. Acetylchlorid nicht anhydrisieren und liefert bei der Titration Werte, welche am besten mit der Auffassung der S. als *α-Cumyliden-δ,δ-dimethylparakonsäure* (Formel III.) im Einklang stehen. Bei gelinder Oxydation zerfällt die S. unter Abspaltung von Cuminol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3897—3903. 9/12. [11/11.] 1905. Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

Wilhelm Koenigs und **Alfons von Bentheim**, *Über die Kondensation des α,γ,α'-Trimethylpyridins mit Benzaldehyd.* Äquimolekulare Mengen *α,γ,α'-Trimethylpyridin* und Benzaldehyd geben das von DUBKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 79; C. **94**. I. 427) dargestellte Monobenzoylderivat, das durch HNO_3 zur *α-Carbonsäure des α',γ-Dimethylpyridins* (ALTAR, LIEBIGS Ann. **237**. 183) oxydiert wird und demnach die Benzoylgruppe an der α-Methylgruppe enthält. Mit 3 Mol. Benzaldehyd verbindet sich das Trimethylpyridin zu dem *symmetrischen Tribenzylidenkollidin*, welches bei der Oxydation in die von VOIGT (LIEBIGS Ann. **228**. 29) beschriebene *symmetrische Pyridintricarbonsäure* übergeht. Mit 2 Mol. Benzaldehyd gibt die Base ein Gemenge der Mono- und Tribenzylidenverb. — Durch 8-stdg. Erhitzen von 5 g *symmetrischem Trimethylpyridin*, welches durch Dest. von symmetrischem, kollidindicarbonsaurem Kalium mit NaOH gewonnen wurde, mit 4,4 g Benzaldehyd und 1 g frisch geschmolzenem $ZnCl_2$ auf 170—180° im Rohr, Dest. mit überhitztem Wasserdampf u. Überführung in das Chlorhydrat wurde das *Benzylidentrimethylpyridin*, $C_5H_2N(CH_3)_3$.



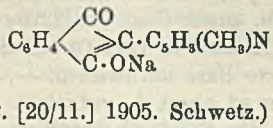
$CH:CH\cdot C_6H_5$, erhalten. — Pt-Salz, F. 245° unter Zers. (DUBKE, F. 230—232°). — Beim Erwärmen der Base mit der 15-fachen Menge HNO_3 auf dem Wasserbade u. starkem Einengen der Lsg. schieden sich die Nitrobenzoesäuren (hauptsächlich p-Derivat) kristallinisch ab. Das Filtrat der Nitrosäuren wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit NH_3 aufgenommen und nach Entfernung des überschüssigen NH_3 das blaugrüne, kristallinische *Cu-Salz* durch Cu-Acetat gefällt. Aus diesem wurde durch H_2S u. Eindampfen des CuS-Filtrats die *α,γ-Lutidin-α'-carbonsäure*, $C_5H_2N(CH_3)_2\cdot COOH$, erhalten; sie zeigte nach wiederholtem Umkristallisieren aus absol. A. den F. 157° (ALTAR, F. 153°). — 3 g symmetrisches Kollidin wurden mit 7,9 g Benzaldehyd 14 Stdn. auf 175—180° erhitzt; aus dem durch Dest. mit Wasserdampf von Kollidin, Benzaldehyd und Benzylidentrimethylpyridin befreiten Reaktionsprod. wurde durch Lösen in sd. Eg. das Acetat und aus diesem durch NH_3 das *α,γ,α'-Tribenzylidentrimethylpyridin*, $C_5H_2N(CH:CH\cdot C_6H_5)_3$, gewonnen. Seidenglänzende Nadeln aus Chlf. + Eg., F. 187—188°, sll. in Bzl., Chlf., CS_2, weniger in Ä. und Aceton, wl. in A., unl. in W. Die Lsgg. fluoreszieren dunkelblau. Durch geringe Mengen von SS., sowie durch das Licht wird es gelb gefärbt. — *Essigsaures Salz.* Gelbe, schwach bläulich fluoreszierende Kristalle, welche leicht $C_2H_4O_2$ abgeben. — $C_{29}H_{23}N\cdot C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgoldgelbe Nadeln aus Aceton, F. 235—236°; verliert bei 110° $^1/_2$ Mol. Kristallaceton u. wird hellgelb. — *Pt-Salz.* Gelbes, fast unl. Pulver. — Die anderen Salze dissociieren sehr leicht. — Bei 7-stdg. Erwärmen der Tribenzylidenverb. mit der 20-fachen Menge HNO_3 auf dem Wasserbade bildete sich hauptsächlich p-Nitrobenzoesäure u. die *symmetrische Pyridintricarbonsäure*, $C_5H_2N(COOH)_3$, welche als Pb-Salz isoliert u. als Äthylester, $C_5H_2N\cdot(COOC_2H_5)_3$ (VOIGT, l. c.), identifiziert wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3907—11. 9/12. [23/11.] 1905. München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) SCHMIDT.

Wilhelm Koenigs und **Karl Bernhart**, *Über ein Tetrahydroaldehydkollidin.* Vor kurzem haben die Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3042; C. **1905**. II. 1347) gezeigt, daſs bei der Reduktion des β-Äthyl-γ-methylpyridins mit A. u. Na neben einem Hexahydroderivat eine vierfach hydrierte Base sich bildet. Die gleiche Beobachtung machten sie jetzt bei der Reduktion des *α-Methyl-β'-äthylpyridins* (*Aldehydkollidins*), indem sie neben Kopellidin u. Isokopellidin (DÜRKOPF, LIEBIGS Ann. **247**. 90; WOLFFENSTEIN und LEVY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2270; **29**. 1959; C. **95**. II. 724; **96**. II. 495; WOLFFENSTEIN u. MARKUSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2429; C. **1901**. II. 551) eine vierfach hydrierte Base nachwiesen. — 15 g Aldehydkollidin wurden mit 56 g Na und 550—600 ccm sd. absol. A. reduziert. Die als weinsaure Salze isolierten Basen wurden in die HBr-Salze übergeführt; das Salzgemisch hinterlieſs beim Ausziehen mit k. Aceton das *bromwasserstoffsaure Kopellidin*, welches aus Aceton in Nadeln vom F. 175° (LEVY u. WOLFFENSTEIN 169°) kristallisierte. Der Rückstand der Acetonlsg. wurde mit Br in Chlf.-Lsg. behandelt. Durch Verdunsten des Chlf. bei gewöhnlicher Temperatur wurde ein Gemenge erhalten, dem durch k. Essigäther die Bromhydrate des Kopellidins und Isokopellidins (F. 108—114°) entzogen wurden. Das von k. Essigester ungelöste *Bromhydrat des Tetrahydroaldehydokollidindibromids* gab mit Na_2CO_3 das freie *Dibromid*, $C_8H_{15}Br_2N$. Schweres, schwach kampferartig riechendes Öl, ll. in Ä. und Bzl.; bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; ist in verd. H_2SO_4 oder HNO_3-Lsg. gegen angesäuerte, kalte Permanganatlsg. ziemlich beständig. — $C_8H_{15}NBr_2\cdot HBr$. Nädelchen aus Chlf. durch Essigäther gefällt, F. 187° unter Zers. — Das HBr-Salz gab mit verd. H_2SO_4 und $NaNO_2$ eine *Nitrosoverb.*, die sich aus leichtflüchtigem Lg. + Ä. in Kristallen vom F. 106—107° abschied, ll. in Ä. und Bzl., wl. in Lg. war. Sie gab bei der LIEBERMANNschen Nitrosaminprobe eine schwache Grünfärbung und spaltete beim Kochen mit HBr die NO-Gruppe unter B. des HBr-

Salzes ab. — Bei 8—9-stdg. Erhitzen einer Lsg. des Dibromids in trockenem Bzl. auf 100° entstand das HBr-Salz. — Bei 2-tägigem Stehen des bromwasserstoffsauren Dibromids mit Zn-Staub und verd. H_2SO_4 und Überführung der durch NaOH abgeschiedenen Base in das HBr-Salz wurde das Tetrahydroaldehydokollidin, $C_8H_{15}N$, erhalten. Leichtflüssiges Öl von Pyridingeruch, Kp_{720}. 167—168°. — $C_8H_{15}N \cdot HBr$. Kristallinische M., F. 98—99°. — *Neutrales Oxalat.* Kristallpulver aus wenig A. durch Essigester gefällt, F. 153—155°. — *Bitartrat.* In W. und A. sll. — *Pikrat.* Gelbe Täfelchen, F. 138—141°. — *Au-Salz.* Lange Nadeln aus h., verd. HCl, F. 83°, ll. in A. u. Essigester. — *Pt-Salz.* Gelbe Kristalle aus verd. HCl; F. 190° unter Zers. — Das HBr-Salz gab mit Br u. Chlf. das HBr-Salz des Dibromids. — Beim Verdunsten der mit CS_2 versetzten äth. Lsg. des Tetrahydrokollidins schied sich das Thiocarbamat vom F. 73—74° kristallinisch ab. — Durch 10 Min. langes Erwärmen der Tetrahydrobase mit Phenylsenföl auf dem Wasserbade und Fällen mit Lg. wurde ein Öl erhalten, das nach längerem Stehen zu Kristallen vom F. 80° erstarrte. — *Pyridin* u. *α-Pikolin* gaben bei der Reduktion neben Piperidin und α-Pipekolin (LADENBURG, LIEBIGS Ann. **247**. 51. 62) sehr geringe Mengen ungesättigter Basen, die sich in kristallisierte Br-Verbb. und gebromte Nitrosoderivate überführen liefsen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3928—33. 9/12. [24/11.] 1905. München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) SCHMIDT.

E. Noelting, *Zur Konstitutionsfrage des Fluoresceïns.* Bei Abfassung seiner Mitteilung: „Zur Kenntnis der Rhodamine" (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3517; C. **1905**. II. 1632), hat Vf. übersehen, dafs die Konstitution des *Fluoresceïns* bereits von HELLER, sowie von RICHARD MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 312. 1576; **29**. 2623; C. **95**. I. 743; II. 400; **97**. I. 42) definitiv bewiesen worden ist. Die von BATTEGAY u. dem Vf. gefundenen Tatsachen bestätigen diese Konst. auf einem anderen Wege. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4023. 9/12. [27/11.] 1905. Mülhausen i. E. Chemieschule.) PRAGER.

A. Scholze, *Über α'-Methyl-α-pyrophtalon.* (*Berichtigung.*) Unter Bezugnahme auf die Publikation von EIBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3353; C. **1905**. II. 1494) erklärt der Vf., dafs er jetzt für das *Na-Salz des α'-Methyl-α-pyrophtalons* ebenfalls die EIBNERsche Formulierung (s. nebenstehend) annimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4022. 9/12. [20/11.] 1905. Schwetz.) PRAGER.



Physiologische Chemie.

Oswald Richter, *Die Fortschritte der botanischen Mikrochemie seit Zimmermanns „Botanischer Mikrotechnik".* Ein Sammelreferat über die in den letzten 12 Jahren erschienenen Arbeiten auf dem Gebiete der botanischen Mikrochemie. (Z. f. wiss. Mikrosk. **22**. 194—261. 5/9. 1905. 369—411. 14/12. [4/6.] 1905. Prag.) ROTH-Breslau.

Ernst Dorn, *Eine Methode zur Messung des elektrischen Widerstandes an lebenden Bäumen.* Solche Messungen haben hauptsächlich physiologisches Interesse. Die Methode des Vfs. beruht darauf, durch den zu untersuchenden Teil des Baumes einen gemessenen Strom zu leiten u. unter Benutzung unpolarisierbarer Elektroden an zwei passend gelegenen Stellen die Potentialdifferenz zu messen. Die Elektroden gleichen den sonst zu physiologischen Zwecken verwendeten. Bezüglich

der Einzelheiten der Anordnung und der Fehlerquellen sei auf das Original verwiesen. Der Widerstand der Bäume hängt stark von der Temperatur ab, die von der Aufsentemperatur im allgemeinen verschieden sein wird. Wie es scheint, ist in den Bäumen fast ausnahmslos eine aufwärts gerichtete EMK. vorhanden. (Physikalische Ztschr. **6**. 835—38. 1/12. [1/11.] 1905. Halle a/S.) W. A. ROTH-Berlin.

J. Meinertz, *Zur Kenntnis des Jecorins.* Das von DRECHSEL 1886 entdeckte Jecorin reduziert stark, vermutlich infolge eines Gehaltes an Glucose. Durch Umfällung der Substanz aus äth. Lsg. mittels A. kann keine Abspaltung der reduzierenden Substanz erzielt werden, vielmehr bleibt das Reduktionsvermögen annähernd konstant, ca. gleich 14%. Dagegen gelangt man durch Dialyse unter Zusatz ganz verd. HCl zu einem kohlehydratfreien Körper, der dem Lecithin äufserst ähnlich ist. In das Dialysat wandern die reduzierende Substanz, CaO, H_3PO_4, sowie N-haltige Verbb. Die beiden letzteren gehen vielleicht sekundär aus dem Lecithin hervor. Demnach liegt im Jecorin vermutlich ein Gemenge lockerer Verbb. des Lecithins mit anderen Substanzen vor. Damit im Einklang steht, dafs bei der Darst. nach derselben Methode vielfach voneinander abweichende Jecorine erhalten worden sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 376—82. 20/11. [27/10.] 1905. Berlin. Chem. Abteil. d. Physiol. Inst.) NEUBERG.

Kutscher u. Lohmann, *Zur Kenntnis der Papayotinverdauung.* Die Meinungen sind geteilt, wie tief das pflanzliche Enzym Papayotin Proteïnstoffe spaltet. Die Vff. fanden, dafs die Abscheidung kristallinischer Spaltungsprodd. durch die Entstehung von viel Albumosen und Peptonen erschwert wird. Entfernt man letztere auf einem von STEUDEL u. KUTSCHER angegebenen Wege mit Tannin und einem Überschufs des letzteren durch Baryt, den Rest mit Bleioxyd, so erhält man aus 100 g 10 Monate lang mit 15 g Papayotin unter Chlf.-Zusatz verdautem Enzym nach bekannten Verff. Arginin, Lysin, Tyrosin und ein Gemenge von Leucin mit Aminovaleriansäure. Unter den Verdauungsprodd., die starke Tryptophanrk. zeigen, wurden Diamine nicht gefunden; letztere treten bekanntlich bei protrahierter Pepsinverdauung auf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 383—86. 20/11. [29/10.] 1905. Marburg. Physiol. Inst.) NEUBERG.

Alfred Schittenhelm, *Der Nukleïnstoffwechsel und seine Fermente bei Mensch und Tier.* In Fortsetzung früherer Verss. (Ztschr. f. physiol. Ch. **45**. 152; C. **1905**. II. 499) zeigt Vf., dafs bei ganz derselben Versuchsanordnung dieselben Organe verschiedener Tiere bezüglich des Nukleïnstoffwechsels chemisch sich sehr abweichend verhalten können. So vermag die Milz vom Rind und Pferd aus Amino- und Oxypurinen quantitativ Harnsäure zu bilden, die Milz vom Mensch, Hund und Schwein ist dazu nicht im Stande. Geringere Unterschiede treten bei der Umwandlung von Amino- zu Oxypurinen zutage. — Im einzelnen ergab sich folgendes: I. Präformiert sind in der Schweinemilz Guanin, Adenin, dagegen Xanthin und Hypoxanthin höchstens in Spuren. Die Schweinemilz enthält eine Nuklease, die aus den Nukleïnen Purinbasen abspaltet; dagegen fehlt ihr ein uricolytisches Enzym, sowie die Fähigkeit, Harnsäure zu bilden. Bei der Autolyse treten Xanthin und Hypoxanthin auf; wird während derselben Luft durchgeleitet, so geht künstlich zugesetztes Guanin vermutlich in 6,8-Oxy-2-aminopurin über. Bei der Autodigestion mit Guaninzusatz ohne Luftdurchleitung erhält man neben Guanin Xanthin und auch Hypoxanthin. Zugefügtes Adenin geht sehr glatt in Hypoxanthin über. Demnach setzt bei Verss. mit Schweinemilzextrakt das Guanin der Desamidierung stärkeren Widerstand entgegen als das Adenin; diese Tatsache steht vielleicht in Zusammenhang mit der von R. VIRCHOW entdeckten Guaningicht der Schweine. —

II. Die *Schweinelunge* vermag Aminopurine zu desamidieren, aber nicht zu Harnsäure zu oxydieren. — III. Die *Schweineleber* wirkt Harnsäure zerstörend, vielleicht auch bildend. — IV. Die *Pferdemilz* wandelt, wie das entsprechende Organ vom Rind, Aminopurine über die Oxyverbb. in Harnsäure um. — V. *Menschliche Milz* besorgt die Verwandlung des Guanins in Xanthin, ohne weiter eine Oxydation zu Harnsäure zu bewirken. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 354—70. 20/11. [19/10.] 1905. Göttingen. Lab. d. med. Klinik.) NEUBERG.

Pharmazeutische Chemie.

F. H. Alcock, *Die Unbeständigkeit von Lösungen.* Vf. berichtet über einige einfache unschädliche Mittel, die der Apotheker anwenden kann, um offizinelle Präparate und Lsgg., wie Myrrhen- und Akazienschleim, tanninhaltige Präparate, Lsg. von Rochellesalz, Eiweifs, KCN und Brechweinstein, vor Zers. zu bewahren. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 686. 18/11. [8/11.*] 1905. Wolverhampton.) LEIMB.

W. E. Dixon u. G. S. Haynes, *Die biochemische Normierung von Apothekerwaren.* Vf. hat die Brauchbarkeit biochemischer Untersuchungsmethoden für Tinctura Digitalis, T. Scillae und T. Strophanti festgestellt und zugleich gefunden, dafs die minimale letale Dosis von offizineller T. Digitalis auf 100 g Frosch 12,5 g ist, während für Handelsware derselben Tinktur 35,0, 23,3 und 26,0 g gefunden wurde. Minimale, letale Dosis von offizineller T. Scillae ist ebenfalls 12,5, von Handelsware 16,6, 22,7, 26,3, 17,6 g, von offizineller T. Strophanti 1,47 g, von entsprechender Handelsware 2,27, 2,17, 14,28 g. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 754 bis 755. 2/12. [28/11.*] 1905. Cambridge. Pharmakolog. Lab.) LEIMBACH.

R. Reavley, *Feuchte Extrakte in Indien.* In einem Lande wie Indien, wo die mittlere Temperatur über 80° F. beträgt, u. das Thermometer oft über 100° F. steigt, halten sich die alkoh. Extrakte sehr gut, ja sie nehmen sogar an Alkaloidgehalt zu, weil sie Feuchtigkeit verlieren. Extrakt von Belladonna wurde in der Zeit vom 28. April bis 28. Juni um 0,02% stärker an Alkaloid, Extrakt von Nux vomica um 0,21%, von Opium um 1,25%, von Hyoscyamus um 0,01%. Sechs andere Proben von Nux vomica-Extrakten aus verschiedenen Teilen Indiens gleichzeitig untersucht, gewannen auf 5 Tle. Strychnin 0,05, 0,6, 0,1, 0,81, 0,25, 0,12 Teile. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 755. 2/12. 1905.) LEIMBACH.

W. Gofsling, *Die Alkaloide der Phenanthrengruppe.* (Vgl. Apoth.-Ztg. **20**. 701. 821; C. **1905**. II. 975. 1552.) Angaben über V., Zus., Ab- u. Aufbau der Opiumalkaloide Morphin, Codeïn, Thebain, sowie der künstlich dargestellten Derivate, Äther und Homologa Dionin, Heroin, Äthylmorphin, Peronin, Morphinkohlensäureester, Apomorphin, Morpholin und der Bromalkylate (Euporphin, Eukodin). Die physiologischen Eigenschaften des Morphins, welche neuerdings dem Phenanthrenkern zugeschrieben werden, sind von keinem Ersatzmittel erreicht. (Apoth.-Ztg. **20**. 969—71. 2/12. 1905. 983—84. 6/12. 1905.) BLOCH.

C. Hartwich, *Beitrag zur Kenntnis einiger technisch und pharmazeutisch verwendeter Gallen.* Vf. beschreibt einige, bisher nicht genauer untersuchte Gallen, nennt eine Anzahl anderer, die in seiner früher gegebenen Übersicht fehlen, aus der Literatur und bringt für einige andere, von ihm und anderen Autoren bereits beschriebenen Gallen Ergänzungen. Es sind dies Gallen von Juniperus, Quercus, Distylium, Jatropha, Excoecaria, Rhus, Terminalis, Eucalyptus, Calotropis, Rhodo-

dendron, Salvia, Glechoma und Cirsium. Zwei Tafeln bringen 13 erläuternde Abbildungen. (Arch. der Pharm. **243**. 584—600. 28/11. 1905. Zürich. Pharm. Abt. d. Eidg. Polytechnikums.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Frank Clowes und **J. B. Coleman**, *Bestimmung der Bestandteile von Dolomit.* Die Vff. haben gegenüber der Kritik von KNIGHT (Chem. News **92**. 108; C. **1905**. II. 1122) über ihre Methode zur Dolomitanalyse hervor, dafs die in ihrer Vorschrift enthaltenen Vorsichtsmafsregeln bezüglich der Best. von SiO_2 (Eindampfen und Erhitzen auf 150°), $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (zweimalige Fällung) und MgO (Glühen vor der Fällung) nicht für technische, sondern nur für exakte, bezw. Übungsanalysen gelten. (Chem. News **92**. 259. 1/12. 1905.) BLOCH.

H. Rumpel, *Über die Prüfung des Hydrogenium peroxydatum medicinale.* Vf. macht darauf aufmerksam, dafs das medizinische H_2O_2 nicht selten einen zu hohen Säuregehalt zeige. So verbrauchten von 34 untersuchten Proben 4 mehr als 1 ccm n. KOH pro 100 ccm, während andererseits auch Präparate in den Handel kommen, die bei richtigem H_2O_2-Gehalt pro 100 ccm nur 0,2—0,4 ccm n. KOH binden. Chemisch reines 3 %ig. H_2O_2 erforderte pro 100 ccm 1—1,2 ccm $^1/_{10}$-n. KOH. Ein für medizinische Zwecke bestimmtes H_2O_2 darf höchstens 1 ccm n. KOH pro 100 ccm verbrauchen. (Apoth.-Ztg. **20**. 984—85. 6/12. 1905. Breslau. Apotheke der Kgl. Univ.-Kliniken.) DÜSTERBEHN.

Arthur Staehler und **Wilhelm Scharfenberg**, *Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Wismuts und seiner Trennung von Kupfer, Kadmium, Quecksilber und Silber.* Die Unlöslichkeit des Wismutphosphats in verd. HNO_3 benutzte CHANCEL (C. r. d. l'Acad. des sciences **50**. 417; Jahresber. **1860**. 622) zur quantitativen Best. der H_3PO_4. SALKOWSKI (J. f. pr. Chem. [1] **104**. 172; Jahresber. **1868**. 231) zeigte, dafs die Unlöslichkeit des Wismutarseniats für die Abscheidung des Bi verwendet werden kann, und wies auf das Wismutphosphat als geeignete Bestimmungsform hin. In neuerer Zeit hat SENDHOFF (Dissert. Münster 1904) die Abscheidung des Bi durch wss. H_3PO_4 aus schwach HNO_3-saurer Lsg. bewerkstelligt und auf diesem Wege seine Trennung von zahlreichen Metallen ermöglicht. Die Methode versagt bei Ggw. von Chloriden und in HNO_3 von höherer D. als 1,02—1,03. — Die Vff. haben diese Methode verallgemeinert, indem sie in phosphorsaurer Lsg. arbeiten, in der das Bi-Phosphat unl. ist. Da andererseits eine grofse Anzahl anderer Metallphosphate in H_3PO_4 l. sind, so konnte auf diese Weise ihre Trennung vom Bi ausgeführt werden. Die phosphorsaure Lsg. erhielten die Vff., indem sie Di- oder Trinatriumphosphatlsg. statt einer wss. Lsg. von H_3PO_4 verwendeten; das Massenwirkungsgesetz läfst erwarten, dafs bei hinreichendem Überschufs an Na-Phosphat in stark HCl- oder HNO_3-saurer Lsg. der Einflufs der Cl- und Nitrationen so zurückgedrängt würde, dafs praktisch eine phosphorsaure Lsg. vorliegen würde. — 10—20 ccm einer Lsg. von Bi in konz. HNO_3 werden mit 300—400 ccm W. verd.; zu der sd. Lsg. wird tropfenweise die hinreichende Menge sd. 10 %ig. Trinatriumphosphatlsg. unter Umrühren hinzugegeben. Sollte die Lsg. alkal. werden, so säuert man mit wenig HNO_3 an. Man kocht einige Zeit, läfst den Nd. absitzen, filtriert ihn nach einigen Minuten heifs ab und wäscht ihn heifs mit 1 %ig. HNO_3, die eine Spur $NH_4 \cdot NO_3$ enthält. Nach dem Trocknen bei 120° glüht man den Nd. 5—10 Min. über einem grofsen Bunsenbrenner und wägt ihn als $BiPO_4$. — *Trennung von Bi und Cu.* Bi wird wie beschrieben gefällt; in dem

Filtrate wird das Cu durch H_2S abgeschieden. — *Trennung des Bi von Cd.* Die Abscheidung des Bi erfolgt wie oben. In dem Filtrate wurde bei Abwesenheit von HCl das Cd aus ammoniakal. Lsg. in Ggw. von KCN elektrolytisch gefällt. Bei Ggw. von HCl wird das Cd in dem Bi-Filtrate zunächst durch H_2S gefällt, das CdS in verd. HNO_3 gelöst und die Lsg. nach Zusatz von KOH und KCN elektrolysiert. — *Trennung von Bi und Hg.* Bi wird wie oben bestimmt. Zu dem Filtrate gibt man viel HCl und übersättigt mit NH_3. Einen etwa entstandenen Nd. löst man in HCl und fügt wieder NH_3 hinzu. Die Lsg. erhitzt man zum Sieden und leitet sofort H_2S ein. HgS fällt frei von S aus. — *Trennung von Bi u. Ag.* Bi wie oben. In dem Bi-Filtrate Ag als AgCl oder mit Rhodanammonium titrimetrisch. Die Trennung kann bei Abwesenheit von HCl erfolgen. — Die Trennung des Pb vom Bi hat bisher noch keine befriedigenden Resultate ergeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3862—69. 9/12. [15/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

H. Salkowski, *Über die quantitative Bestimmung und Trennung des Wismuts von den Schwermetallen als phosphorsaures Salz.* Vor einiger Zeit hat der Vf. gefunden, dafs die *Bestimmung des Bi als Phosphat* vor der von ihm früher beschriebenen als Arseniat (J. f. pr. Chem. [1] **104**. 172) den Vorzug hat, dafs man den Nd. ohne Gefahr einer Reduktion glühen und dann als $BiPO_4$ in Rechnung bringen kann. Auch für Trennungen liefs sich die Methode verwenden. — Auf Veranlassung des Vfs. hat SENDHOFF (Dissert. Münster i. W. 1904) die näheren Bedingungen der Bi-Best. als Phosphat festgestellt und seine Trennung von Cu, Cd, Hg, Ag, Pb, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Cr, Al ausgeführt. HCl und Chloride mit Ausnahme von $HgCl_2$ wirken infolge der Löslichkeit des Wismutphosphats in HCl schädlich. Andere NH_4-Salze sind ohne Einflufs. Bei der Best. der in dem Filtrat des Bi-Phosphats enthaltenen Metalle ist die überschüssige H_3PO_4 hinderlich u. sind dann andere Methoden vorzuziehen. — Ferner wurden noch einige Trennungen (von Cu, Cd, Hg, Pb, Mn, Zn) durch Abscheidung des Bi als Arseniat ausgeführt. — Die fast völlige Unlöslichkeit des Bi-Phosphats in schwacher HNO_3 macht es auch sehr geeignet zum qualitativen Nachweis des Bi. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3943—44. 9/12. [27/11.] 1905. Münster i. W. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Leopold Ullrich, *Gehaltsbestimmung des essigsauren Natriums.* Folgende Methode der *Best. der Essigsäure* in Acetaten gab mit der Phosphorsäuremethode übereinstimmende Resultate und hat den Vorzug gröfserer Kürze: Man übergiefst 5 g Natriumacetat mit 50 ccm $^1/_1$-n. H_2SO_4, verjagt auf dem Wasserbade die Essigsäure (2—3-maliges Aufnehmen des Rückstandes mit W.), nimmt nochmals mit W. auf und titriert das gebildete Disulfat ($NaHSO_4$) mit Methylorange u. $^1/_1$-n. NaOH. Bei Anwesenheit anderer flüchtiger SS. (HCl, H_2CO_3 etc.) müssen diese gesondert bestimmt u. abgezogen werden. Das kristallisierte, in Druckereien etc. verwendete Salz ist aber zumeist frei von Verunreinigungen. (Chem.-Ztg. **29**. 1207. 22/11. 1905. Rumburg. Lab. von STOLLE & KOPKE.) BLOCH.

G. Weigel, *Beiträge zum Kapitel der Farbenreaktionen von Drogen mittels Mineralsäuren.* Vf. führt aus, dafs neben wertvollen, sicheren auch solche Farbenrkk. existieren, deren Ausfall in der Praxis mit Vorsicht aufzunehmen ist und durchaus nicht immer bei der Prüfung als ausschlaggebend gelten darf. Zur ersteren Gruppe gehört die karminrote Färbung der Kubeben durch konz. H_2SO_4, wenn die Probe an ganzen Früchten angestellt wird, zur zweiten gehören dagegen die Grünfärbung der Strophantussamen durch konz. H_2SO_4, die Gelbfärbung des PAe.-Extraktes des Perubalsams durch rohe HNO_3 und die Schwefelsäure- und

Salpetersäurerkk. des Lebertrans. (Pharm. Centr.-H. **46**. 921—26. 7/12. 1905. Hamburg.) DÜSTERBEHN.

L. Grimbert, *Nachweis der Gallenfarbstoffe im Harn.* Vf. kritisiert zunächst die Methoden von GMELIN, JOLLES, HAMMARSTEN und SALKOWSKI, von denen er die erstere vollständig verwirft, u. schlägt sodann folgende Modifikation der Verff. von HAMMARSTEN u. SALKOWSKI vor. Man versetzt 10 ccm Harn (event. 100 bis 200 ccm und mehr) mit 5 ccm 10%ig. $BaCl_2$-Lsg., schüttelt kräftig durch u. centrifugiert, bezw. filtriert. Den aus Bariumsulfat, -phosphat u. -bilirubinat bestehenden Nd. verteilt man in 4 ccm 90%ig. A., der 5 Vol.-% HCl enthält, erhitzt 1 Minute im sd. Wasserbade, läfst absetzen u. prüft die überstehende Fl. Dieselbe ist entweder farblos (Abwesenheit von Gallenfarbstoffen), grünlichblau bis dunkelgrün (Ggw. von Gallenfarbstoffen) oder bräunlich gefärbt. Im letzteren Falle kann event. die im A. enthaltene HCl zur völligen Oxydation des Bariumbilirubinats unzureichend sein; in diesem Falle, aber auch nur dann, setzt man zwei Tropfen 10%ig. H_2O_2 hinzu und erhitzt von neuem im Wasserbade, worauf die grüne Färbung deutlich erkennbar wird. Bleibt auch jetzt noch die braune Färbung bestehen, so liegen Zersetzungsprodd. der Gallenfarbstoffe vor, die nur in altem Harn auftreten. — Handelt es sich um pathologische Fll., in denen $BaCl_2$ nur einen kaum merklichen Nd. erzeugt, so fördert man die Ausscheidung des Bariumbilirubinats durch den Zusatz einiger Tropfen 10%ig. Na_2SO_4-Lsg. (J. Pharm. Chim. [6] **22**. 487—92. 1/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

Philip Wilfred Robertson, *Eine volumetrische Methode zur Bestimmung der Cinchonaalkaloide mittels ihrer Doppelthiocyanate.* Es ist bekannt, dafs manche Alkaloide bei Ggw. eines Zink- oder Quecksilbersalzes Ndd. mit Ammoniumthiocyanat geben. Am empfindlichsten sind in dieser Hinsicht *Chinin* und die *Cinchonaalkaloide.* So gibt Chinin bei Ggw. von $ZnSO_4$ noch in 50000 Tln. W. eine deutliche Trübung mit Ammoniumthiocyanat. Die Ndd. sind ziemlich komplexe Doppelsalze. *Cinchoninammoniumzinkthiocyanat* hat die Zus. $4C_{19}H_{22}ON_2, 3Zn(CNS)_2, 2NH_4CNS, 4HCNS$. Diese Formel entspricht derjenigen des Herapathits oder Jodchininsulfats, $4C_{20}H_{24}O_2N_2, 3H_2SO_4, 2HJ, 4J_2, 3H_2O$. Trotz der Kompliziertheit dieser Doppelsalze bietet die Best. der durch die Alkaloide aus der Lsg. entfernten Thiocyanatmenge eine genaue und schnelle Methode zur Best. des Chinins in der Droge und zur Unters. der Cinchonarinde. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 242. 10/11. 1905.) POSNER.

Wilh. Vaubel, *Zur Kenntnis der Terpentinöle des Handels.* Vf. empfiehlt zur Feststellung des Gehalts an reinem Terpentinöl in Gemischen die Best. der Bromaufnahmefähigkeit. Man löst genau gewogene 1—2 g Terpentinöl in 100 ccm Eg., gibt 5 g KBr u. 20 ccm rauchende HCl zu u. dann so lange eine titrierte $KBrO_3$-Lsg., bis bleibende Bromrk. erscheint, an bleibender Gelbfärbung oder durch KJ-Stärkepapier erkenntlich. 100 g amerikanisches Terpentinöl binden 110—115 g Brom durch Substitution und eben so viel durch Addition. Die von WORSTELL gefundenen Jodzahlen stehen in guter Übereinstimmung mit den vom Vf. gegebenen Bromzahlen. In der anschliefsenden Debatte wird das Verf. als umständlich bezeichnet. Nach HERZFELD sind das Verhalten zu H_2SO_4 und rauchender H_2SO_4, nach HOLDE die D. zuverlässiger, als die Bromzahl. (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 429—35. 30/11. [25/9.*] 1905. Darmstadt. Vortrag auf der 10. ordentl. Hauptvers. des Verbandes selbst. öff. Chemiker Deutschlands in Magdeburg.) WOY.

Technische Chemie.

F. Winteler, *Salpetersäuredarstellung zur Sprengstofffabrikation.* In der Erwiderung beachtet GUTTMANN (Chem.-Ztg. **29**. 1185; C. **1905**. II. 1839) nicht, dafs technische Schwefelsäure, wie sie zur Herst. von Mischsäure verwendet wird, As_2O_3, SeO_2, SO_2 und $FeSO_4$ zu enthalten pflegt, die durch konz. HNO_3 unter B. von N_2O_3, bezw. niederen Stickoxyden reduziert werden. Bringt man HNO_3 mit konz. H_2SO_4 zusammen, so tritt weiterhin eine Temperaturerhöhung ein, bei welcher ebenfalls N_2O_5 leicht zu N_2O_3 zers. wird. Die H_2SO_4, welche in den von GUTTMANN angegebenen Beispielen verwendet wurde, war durch Konzentration von Abfallsäure aus der Nitroglycerinfabrikation erhalten worden. Eine solche S. enthält naturgemäfs keine Stoffe mehr, die durch HNO_3 höher oxydiert werden können. GUTTMANN gibt weiter an, dafs in vielen Fabriken, die er kennt, täglich dutzendmale zur Gehaltsbest. das Aräometer u. die LUNGEschen Tabellen benutzt wurden. Damit erklären sich vielleicht die hohen Ausbeuten, welche GUTTMANN mit seinem Kondensationssystem erhalten will. Denn LUNGE hat selbst davor gewarnt, seine Tabellen zu technischen SS. zu benutzen, da man unzuverlässige Resultate erhalte. Bei dem von GUTTMANN gebrachten Beispiele der Ausbeute von Abfallsäure vermifst Vf. eine Erklärung, wo grofse Mengen des eingeführten W. verblieben sind. Vf. nimmt an, dafs in den nach GUTTMANN arbeitenden Fabriken, wo keine verd. HNO_3 erhalten wird, das Disulfat aus den Retorten abgelassen wird, bevor das Hydratw. abdestilliert ist. Disulfat, welches aber bei dieser niederen Temperatur abgelassen wird, enthält noch Stickstoffverbb. (mehrere %) und infolgedessen kann die Ausbeute an HNO_3 nicht theoretisch sein. (Chem.-Ztg. **29**. 1241—42. 2/12. 1905.) WOY.

Wilh. Thörner, *Beobachtungen über die Zerstörungserscheinungen an aus Zementbeton hergestellten Baumaterialien.* Vf. behandelt eingehend Zerstörungserscheinungen, die sich an einem aus Stampfbeton hergestellten grofsen Sammelkanal durch Einw. schwefelsaurer Moor-, bezw. Grundwässer gezeigt hatten. Der gleiche Fall ist unabhängig hiervon schon von BÖMER (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 129; C. **1905**. II. 788) besprochen worden. Der Moorboden, in welchem der Kanal eingebaut worden war, enthält nach Vfs. Unterss. in 1,40—2,8 m Tiefe 8,5 bis 10,8% Schwefelkies, der mit Luft in Berührung gebracht sich aufserordentlich leicht zu Ferrosulfat und H_2SO_4 oxydiert. Verss., die Betonkanalwandung durch eine Tonumhüllung dauernd von den sauren Grundwässern zu isolieren, zeigten, dafs ein derartiger Schutz nicht sicher erreichbar ist. Ebenso erwiesen sich die verschiedensten Betonmischungen gleichwohl als nicht widerstandsfähig.

In einem anderen Falle zeigten die Betonplatten und -röhren viele braun angelaufene und in der Mitte mehr oder weniger emporgetriebene, häufig auch mit einem Rifs versehene u. selbst teilweise abgesprungene Stellen. An diesen Stellen zeigten sich kleine, dunkelbraune bis schwarze MM., meist nur von Linsengröfse, die teils als Steinkohlen, teils als Braunkohlen gekennzeichnet werden konnten. Der Beton war aus Zement, Pochkies und Rheinkies hergestellt. Letzterer stellte sich als der Träger der Verunreinigungen heraus. Ohne Frage gelangen die Kohlenteilchen aus den Feuerungen der Rheindampfer dadurch in den Kies, dafs die meist nicht vollständig verbrannte Asche aus dem Aschenfang der Kesselfeuerungen wie üblich, einfach über Bord geworfen wird. Zementbetonproben, zu denen bei der Herst. Braunkohle zugegeben wurde, zeigten schon in kurzer Zeit die gleichen Zersetzungserscheinungen, wie die obigen Muster. (Chem.-Ztg. **29**. 1243—48. 6/12. 1905. Osnabrück. Städt. Untersuchungsamt.) WOY.

S. Traubel, *Die Anwendung des Acetylens zum Schweifsen von Eisen und Stahl mittels Sauerstoff.* (Vgl. C. **1905**. II. 1469.) Vf. bespricht im einzelnen die Vorzüge des autogenen Schweifsverf. mit einem Gemenge von Acetylen und Sauerstoff nach dem *System Fouché.* Das Verf. hat den Vorteil, dafs das Acetylengas fast ohne jeglichen Druck, d. h. noch unter geringerem Wassersäulendruck zur Anwendung kommen kann, als bei jedem gewöhnlichen Acetylenapp. Die hohe Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zeigt sich besonders im Vergleich mit dem Sauerstoff-Wasserstoff-Schweifsverf. (J. f. Gasbel. **48**. 1069—70. 2/12. 1905. Vortr. vor d. Niedersächs. Ver. von Gas- u. Wasserfachm. Oldenburg.) HÖNIGSBERGER.

H. Trillich, *Die Bewegung gegen die Bleigefahr und die wichtigsten Ersatzmittel für Bleifarben.* Nach eingehender Besprechung der Farbstoffe, die als Ersatzmittel für Bleifarben in Betracht kommen können, kommt Vf. zu dem Schlufs, dafs ein vollwertiger Ersatz der Bleifarben bisher nur bei Chromrot durch Teerfarblacke erreicht ist, dagegen die Bleifarben gerade für ihre wichtigsten Verwendungszwecke bisher noch unersetzt geblieben sind. Zur Zeit können weder für künstlerische noch für technische Zwecke die Bleifarben völlig ausgeschieden werden, und die Hygiene der Bleigefahr kann sich nur auf die Verhütung einer Bleiaufahme in den Körper beschränken. (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 419—21. 30/11. [26/9.*] 1905. München. Vortrag auf der 10. ordentl. Hauptversammlung des Verbandes selbst. öff. Chemiker Deutschlands in Magdeburg.) WOY.

C. E. Bichel, *Aluminium in Sprengstoffen.* Zusatz von Al bewirkt bei Ammoniumsalpeter-, weniger bei Nitroglycerinsprengstoffen starke Vergröfserung der Ausbauchung im Trauzlcylinder, steigert aber die praktische Wrkg. im Bohrloch kaum. Vf. zeigt an einem Beispiel, dafs Al die Explosionstemperatur von Ammoniumsprengstoffen und dadurch den Druck sehr erhöht; das Blei des Cylinders wird durch die höhere Temperatur in gröfserer Menge geschmolzen, während diese bei Erz, Gestein oder Kohle ohne Einflufs ist; auch sinkt die dadurch bedingte, höhere Spannung sehr rasch durch Abkühlung an der Bohrlochwand. (Z. f. angew. Ch. **18**. 1889—92. 1/12. [3/8.] 1905. Hamburg.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 2c. **Nr. 166195** vom 17/2. 1904. [8/12. 1905].

Neumann Wender, Czernowitz (Bukowina), *Verfahren zur Lockerung von Teig für Backzwecke.* An Stelle der bisher zur Lockerung („Gehen") des Teiges verwendeten, durch Gärung oder aus Carbonaten im Teig erzeugten oder demselben unter Druck beigemischten Kohlensäure wird nunmehr *Sauerstoff*, welcher aus dem zerkleinerten Getreide, dessen Mahlprodd. oder den aus diesen hergestellten Teigen beigemischtem *Wasserstoffsuperoxyd* oder anderen *Peroxyden* durch die katalysierende Wrkg. der *Getreideenzyme* schon in der Kälte entwickelt wird, verwendet. Das neue Verf. soll den bisher bekannten gegenüber Vorteile bieten; u. a. wird der Zucker nicht durch Gärung zerstört und bleibt dem Brote erhalten, welches aufserdem infolge der bleichenden Wrkg. des Sauerstoffs weifser als jedes andere wird, was auch noch durch die Zerstörung der die dunkle Farbe des Brotes bedingenden *Enzyme* (*Oxydasen*) durch das Wasserstoffsuperoxyd unterstützt wird.

Kl. 4g. Nr. 166264 vom 9/4. 1905. [11/12. 1905].

J. Krüger, Dortmund, *Vorrichtung zum Aufheben der an Bunsenbrennern, namentlich Prefsgasbrennern, auftretenden Schallwellen.* Zum Aufheben der störenden Schallwellen wird der Brenner in irgend einer Weise mit einem *Resonator* verbunden, der eine wirksame Schalldämpfung zu bewirken im Stande ist; beispielsweise kann zwischen den Luftzuführungsöffnungen und der Mündung des Brenners ein seitliches Rohr an den Brenner angebracht sein, oder es kann ein das Mischrohr umgebender, mit dessen Innenraum durch Löcher in Verb. stehender Hohlcylinder als Resonator verwendet werden.

Kl. 4g. Nr. 166348 vom 18/5. 1904. [16/12. 1905].

Harry Darwin, Erdington (Engl.), *Mischvorrichtung für Bunsenbrenner.* Bei dieser Mischvorrichtung für Bunsenbrenner findet eine zweimalige Zuführung von Verbrennungsluft zum Gase statt, zu welchem Zweck zwei Mischkammern derart hintereinander angeordnet sind, dafs die erste Mischkammer, in der zunächst ein luftarmes Verbrennungsgemisch erzeugt wird, in eine Sammelkammer mündet, aus welcher das Gasluftgemisch unter Änderung seiner Strömungsrichtung in die zweite, mit Lufteinlässen versehene Mischkammer übertritt, um hier mit zusätzlicher Verbrennungsluft innig gemischt zu werden und nun erst den Brennern zuzuströmen. Diese gründliche Mischung des luftarmen Gemisches mit der zusätzlichen Luftmenge hat eine vollkommene Verbrennung und demgemäfs eine Steigerung der Leuchtkraft zur Folge.

Kl. 6a. Nr. 165990 vom 22/11. 1904. [1/12. 1905].

Jaromir Hornof, Holleschau (Mähren), *Verfahren und Vorrichtung zum Darren von Malz und Trocknen von Getreide od. dgl. im luftverdünnten Raum.* Beim Darren von Malz und Trocknen von Getreide im luftverdünnten Raum wird nun das Ableiten der aus den Darrtrommeln abgesaugten Luft durch einen zwischen dem äufseren Mauerwerk u. dem die Darrtrommeln aufnehmenden Behälter liegenden Raum hindurch bewirkt, wodurch der die Darrtrommeln aufnehmende Raum mit einer Isolierschicht umgeben wird.

Kl. 6b. Nr. 165124 vom 21/6. 1903. [24/11. 1905].

Paul Scholz, Charlottenburg, *Verfahren zur Würzegewinnung im kontinuierlichen Betriebe unter Benutzung mehrerer übereinander angeordneter und miteinander verbundener, mit Prefs- und Transportvorrichtungen und zum Teil mit Sieben versehener cylinder- oder muldenförmiger Prefs- und Auswaschgefäfse.* Das neue Verf. wird in der Weise ausgeführt, dafs die im ersten Gefäfs zum gröfsten Teil von Würze befreiten Treber beim Herabfallen in das zweite Gefäfs durch heifses W. bespritzt, im zweiten mit einer Stauwand versehenen Gefäfs mit Wasser gemischt, während der Vorwärtsbewegung tüchtig ausgewaschen, am Ende dieses Gefäfses mittels einer Schöpfschaufel hochgehoben, hierbei nochmals mit h. W. behandelt und schliefslich in dem nächst unteren Gefäfs einer nochmaligen Auspressung mittels Prefsschnecken unterworfen werden. Bei Anordnung noch weiterer Gefäfse kann sich dieses Verf. wiederholen. In dem Bade des zweiten Gefäfses wird die in den Trebern noch enthaltene, fertige, sowie die bereits aus verkleisterter Stärke erhaltene Würze ausgewaschen und die noch vorhandene Stärke verkleistert. Die darauf folgende nochmalige Behandlung der Treber mit h. W. beim Auswerfen derselben aus dem Bade bewirkt, die noch unangegriffene Stärke der Treber aufzuschliefsen und zu verkleistern. Durch Best. des Konzentrationsgrades der abgeführten Fl. des Bades u. Unters. des Inhaltes der Treber u. der Fl., welche beim Auspritzen derselben mit h. W. von ihnen abläuft, läfst sich die Menge des h. und

k. W., welches zur Zuführung erforderlich ist, regeln und somit der geringst notwendige Wasserverbrauch erzielen. Bisher wurde nach Abzug der Stammwürze auf die Treber einfach weitere Nachgüsse gemacht, wobei trotz Verschwendung einer grofsen Wassermenge, die dann zum Teil wieder verdampft werden mufste, keine gleichmäfsige und vollständige Gewinnung aller in derselben enthaltenen Würzeteile und viel weniger eine vollkommene Lsg. aller noch vorhandener, teils unaufgeschlossener Stärke erzielt wird.

Kl. 10a. Nr. 165611 vom 1/6. 1904. [4/12. 1905].

Asmus Jabs, Moskau, *Verfahren, die Destillation feuchten Rohgutes, wie Torf, Holz, Kohle, durch Wärmeaustausch zwischen den gasförmigen Zu- und Abgängen des Destillationsofens und des diesem vorgeschalteten Trockenraumes wirtschaftlich zu gestalten.* Um den Wärmeaustausch möglichst rationell zu gestalten, wird die Luft, nachdem sie im Trockner dem zu destillierenden Gut das W. entzogen hat, von diesem durch Luftkühlung in einem Kondensator wieder getrennt und behufs Wiederersetzung der dabei abgegebenen Wärme um den Destillierraum herumgeleitet, dessen ausstrahlende Wärme sie dabei aufnimmt und demnächst an den Trockner abgibt, welchem sie in so fortgesetztem Kreislauf immer wieder zugeführt wird. Damit die von der Abluft des Trockners in dem Kondensator an die Kühlluft abgegebene Wärme wieder genutzt werden kann, wird die im Kondensator erwärmte Kühlluft ebenfalls zur Trocknung benutzt, und zwar nach Erfordern auch noch zur systematischen Kühlung der Destillationsprodd. nach Mafsgabe ihrer Temperatur neben der dabei benutzten Frischluft herangezogen, so dafs die dabei ferner aufgenommene Wärme durch Einleitung auch dieser erwärmten Luft in das Trockengut zur Trocknung des letzteren weiter verwertet wird. Der sich ergebende Überschufs von Trockenluft ist natürlich aus dem System abzuführen u. kann nach Erfordern durch Zuführung zur Feuerung der Destillationskammer als Verbrennungsluft in an sich bekannter Weise nutzbar gemacht werden. Die nach der Gewinnung der kondensierbaren Destillationsprodd. nicht anderweit verwerteten Destillationsgase können anstatt direkt in die Feuerung geleitet in bekannter Weise vorher erst mit dem h. Koks in Berührung gebracht werden, dessen Abwärme sie aufnehmen und bei der Verbrennung nutzbar machen. Bei dieser Arbeitsweise ist die Rückgewinnung der in den einzelnen Verfahrensstufen abgehenden Wärme und die Wiederausnutzung der letzteren durch die Wechselwrkg. der Vorgänge bei der Dest., Vortrocknung und Kondensation der Trocknerdünste, Kühlung der Destillationsprodd. und Erwärmung des Destillationsraumes bis auf geringe Strahlungsverluste fast vollständig, und wird dadurch die auf anderem Wege bisher nicht ermöglichte Wärmeersparnis erreicht, wie bezweckt. Durch diese systematische Wiederbenutzung der Wärme werden so viel gröfsere Luftmengen erwärmt, dafs deren Temperatur so viel niedriger gehalten werden kann, wie zur Vermeidung von Destillationsverlusten bei der Trocknung nötig ist. Überdies wird erreicht, dafs das Gut verhältnismäfsig hoch vorgetrocknet zur Vergasung gelangt und dadurch entsprechend besser zusammengesetzte Destillationsprodd. liefert.

Bibliographie.

Adam, G., Der gegenwärtige Stand der Abwässerfrage, dargestellt für die Industrie, unter besonderer Berücksichtigung der Textilveredelungsindustrie. Braunschweig 1905. gr. 8. III und 126 SS. Mark 3.

Berthelot, M., Traité pratique de Calorimétrie chimique. 2. édition, revue et augmentée. Paris 1905. 8. XIII et 318 pg. av figures. Mark 5.

Bottler, M., Klärung und Filtration alkoholartiger Flüssigkeiten. Wien 1905. 8. 240 SS. mit 25 Abbildungen. Mark 3.

Buek, O., Die Atomistik und FARADAYs Begriff der Materie. Marburg 1905. 8. 76 SS. Mark 1,50.

Bültemann, A., Über den Einfluſs des Anodenmaterials auf Anodenvorgänge. Dresden 1905. 8. 98 SS. Mark 2.

Escard, J., Les Fours électriques et leurs applications industrielles. Avec préface par H. MOISSAN. Paris 1905. gr. in-8. XIV et 536 pg. av. 1 planche coloriée et 221 figures. Mark 15.

Hagenbach, A., u. Konen, H., Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente. Nach photographischen Aufnahmen mit erläuterndem Text. Jena 1905. 4. 28 Tafeln mit Text (VII und 72 SS.). Mark 24.

Kockerscheidt, J. W., Über die Preisbewegung chemischer Produkte, unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses neuerer Erfindungen und technischer Fortschritte. Jena 1905. gr. 8. V und 126 SS. Mark 2,50.

Lauber, E., Praktisches Handbuch des Zeugdrucks. Supplementband. Leipzig 1905. gr. 8. 244 SS. mit Abbildungen u. Mustern. Halbfranzband. Mark 25.

Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände (4. und 7. Auflage) u. Supplementband, 1901—1905. 224, 260, 432 und 244 SS. mit Abbildungen und Mustern. Halbfranzband. Mark 95.

Russell, J. B., and Bell, A. H., Notes on Volumetric Analysis. Enlarged edition. London 1905. 8. 102 pg. with figures. cloth. Mark 2,20.

Schaube, P., Einführung in die Chemie in schulgemäſser Behandlung. Teil II. Bromberg 1905. 4. 27 SS. Mark 1,50.

Teil I. 1904. 54 SS. Mark 1,50.

Schenk, R., Radioaktive Eigenschaften der Luft, des Bodens und des Wassers in und um Halle. Halle 1904. 8. 51 SS. mit 1 Tafel. Mark 1,50.

Scherer, R., Das Kaseïn, seine Darstellung und technische Verwendung. Wien 1905. 8. VIII und 192 SS. Mark 3.

Swarts, F., Traité élémentaire d'exercises pratiques de Chimie. 2. édition, revue et augmentée. Gand 1905. 8. VIII et 380 pg. Mark 4,50.

Taschenbuch des Patentwesens (Sammlung der den Geschäftskreis des Kaiserl. Patentamts berührenden Gesetze und ergänzender Anordnungen, nebst Liste der Patentanwälte). Amtliche Ausgabe. Berlin 1905. 185 SS. Gebunden. Mark 1.

Theis, F. C., Die Strangbleiche baumwollener Gewebe. Berlin 1904. gr. 8. VIII und 405 SS. mit 307 Abbildungen. Mark 20.

Desselben Verfassers: Die Breitbleiche baumwollener Gewebe. 1902. 254 SS. mit 122 Abbildungen. Mark 7,50.

Tschermak, G., Lehrbuch der Mineralogie. 6., neu bearbeitete Auflage. Wien 1905. gr. 8. m. 2 Farbendrucktafeln u. 944 Figuren. Mark 18.

Visser, A. W., Reactie-snelheid en scheikundig Evenwicht in homogene Systemen en de toepassing daarvan op Enzymwerkingen. Groningen 1904. gr. 8. 97 pg. Mark 5.

Wiborgh, J. G., Järnets Metallurgi. Föreläsningar, utgifna pa Jernkontorets bekostnad. Stockholm 1904. 8. 607 pg. m. 100 Tafeln. Mark 12.

Wilbrand, F., Leitfaden für den methodischen Unterricht in der Chemie. 8. Auflage. Hildesheim 1905. gr. 8. VIII u. 248 SS. mit 87 Figuren. Mark 3,60.

Schluſs der Redaktion: den 1. Januar 1906.