

# Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I.

Nr. 5.

31. Januar.

## Apparate.

**B. Walter**, *Über einen neuen Kitt für physikalische Apparate*. Die Schattenseiten des Sieglacks bestehen in großer Sprödigkeit bei tiefen Temperaturen und zu hohem F. Diese Nachteile hat das *Picein* der New-York-Hamburger Gummwaren-Companie nicht. (F. 80°.) Es kittet z. B. Glas und Metall vorzüglich und bleibt bei gewöhnlicher Temperatur zäh u. klebrig genug, um selbst schwere Apparate bei kleinen Kittflächen sicher zu verbinden. *Picein* ist in W. ganz, in A. fast unl., in Bzl. u. in Terpentinöl sl. (Ann. der Physik [4] 18. 860—62. 12/12. [Okt.] 1905. Hamburg. Phys. Staatslab.)  
W. A. ROTH-Berlin.

**J. Bronn**, *Elektrischer Verdampfungsapparat*. Der App. bezweckt die Anwendung des Gegenstromprinzips auf die Erwärmung mittels Elektrizität. Dadurch, daß man die zu erhitzende Fl. um konzentrische, mit kleinstückiger, C-reicher Widerstandsmasse versehene Behälter im Zickzack oder spiralig von außen nach innen führt, erzielt man, daß die in den App. eintretende kalte Fl. diesen zunächst als Wärmeschutzmantel umkleidet, also die sonst nach außen verloren gehende Wärme des Widerstandes aufnimmt u. bei ihrer Fortbewegung mit immer höher erhitzten Wandungen in Berührung kommt. Da die nach innen gekehrte Widerstandsschicht kürzer als die äußere ist, ist ihr Widerstand geringer, die Stromdichte und der Heizeffekt um so stärker. Ferner wird sie durch die Berührung mit heißerer Fl. noch leitfähiger, was ebenfalls eine Erhöhung des Heizeffekts bedingt. Zur Vermeidung des Anbackens von gelösten oder suspendierten festen Stoffen sind nur die Wandungen, nicht der Boden der Flüssigkeitsbehälter mit dem Heizwiderstand in direkter Berührung. Der App. kann aus Ton oder ganz oder teilweise emailiertem Gußeisen hergestellt werden und eignet sich für Temperaturen bis 350°. (Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 3 SS., Sep. vom Vf. 15/11. 1905. Berlin-Wilmersdorf.)  
BLOCH.

**Enrico Clerici**, *Apparat zur mechanischen Trennung von Mineralien*. Vf. schlägt zur Trennung der feingepulverten Mineralien von verschiedener D. nach der Schwimmethode folgenden Glasapp. vor: Ein kleines Becherglas ist in der Mitte eingeschnürt und oberhalb der Einschnürung mit einer Erweiterung versehen. In die Einschnürung ist ein Cylinder eingeschliffen, der auch auf der Innenseite seiner unteren Öffnung einen Schliff trägt. In diesen Schliff paßt ein eingeschliffener Glasstößel, der unten eine feine Öffnung hat und sich nach oben in ein offenes Glasrohr fortsetzt, das als Handhabe dient. Man füllt den unteren Teil des Becherglases mit der Trennungsflüssigkeit, die eine etwas kleinere D. haben muß als das zu trennende Mineral. Der Cylinder wird eingesetzt und mit Fl. und Mineral beschickt. Man konzentriert die Fl. durch Erwärmen auf die gewünschte D. Ob der Punkt erreicht ist, erkennt man an dem Schwimmen oder Untergehen von Probestückchen. Hat sich das Mineral geschieden, so setzt man den Stößel ein,



## Allgemeine und physikalische Chemie.

Ph. Kohnstamm, *Übersicht über die neuen Arbeiten über die Zustandsgleichung*. Das quantitative Studium der physikalisch-chemischen Erscheinungen kann nur auf Grund kinetischer Betrachtungen erschöpfend werden, da die energetische Betrachtungsweise hierzu nicht ausreicht. Aus diesem Grunde sind alle Verss., die Zustandsgleichung und die Theorie der korrespondierenden Zustände zu vervollkommen, willkommen zu heißen. Vf. gibt eine ausführliche mathematische Darst. der neueren Arbeiten auf diesem Gebiete. Die Theorie der cyklischen Bewegung hat zu keiner Lösung geführt. Zur Berechnung der thermischen Konstanten, wie der spezifischen Wärme etc., ist es notwendig, in den molekularen Mechanismus einzudringen, u. zwar auch in die Bindungs- u. Bewegungsbedingungen der Atome im Molekül. Allerdings sind wir von diesem Ziele noch sehr weit entfernt. (Journal de Chimie Physique 3. 665—722. [Mai 1905.] Amsterdam. Physik. Lab. Univ.) SACKUR.

Carl Barus, *Beziehung zwischen Ionen und Kernen in staubfreier Luft*. (Vgl. Am. J. Science, SILLIMAN (4) 20. 297; C. 1905. II. 1482.) Staubfreie Luft wird Radium- und X-Strahlen ausgesetzt und die Anzahl Kondensationskerne bestimmt, die bei plötzlicher Verdünnung und stetig wachsenden Druckdifferenzen auftreten. Die Ergebnisse werden tabellarisch wiedergegeben. Die Kondensation beginnt, wenn die Strahlenquelle 50 cm von der Nebelkammer entfernt ist, und nimmt bei kleineren Entfernungen stark zu. Die Strahlung scheint die spontane Ionisation der staubfreien Luft zu vermindern, besonders wenn sie selbst schwach und die Übersättigung an Wasserdampf stärker ist. Es entstehen zwei Arten von Kernen, größere stabile und kleinere labile, deren Anzahl und Verhältnis von der Art der Bestrahlung und dem Grade der Übersättigung abhängig ist. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 448—53. Dez. 1905. BROWN Univ. Providence.) SACKUR.

Carl Forch, *Die Oberflächenspannung von anorganischen Salzlösungen*. *Berichtigung*. In der Arbeit (Ann. der Physik [4] 17. 744; C. 1905. II. 873) muß es heißen (Zeile 7 v. o. im Ref.): linearer Temperaturkoeffizient bei 18° — 0,002018. Die Oberflächenspannung des reinen W. bei 0° ist 8,053 mg/mm. (Ann. der Physik [4] 18. 867. 12/12. [14/11.] 1905.) W. A. ROTH-Berlin.

R. Schenck, *Über die Natur der kristallinen Flüssigkeiten und der flüssigen Kristalle*. Das Cholesterinbenzoat schm., wie REINITZER 1888 fand, bei 145,5° zu einem trüben Schmelzflufs u. klärt sich bei 178,5°. Die trübe M. zeigt unter dem Polarisationsmikroskop Doppelbrechung. Ähnliche Eigenschaften hat eine größere Anzahl organischer Verb. Man muß nach LEHMANN „fließende Kristalle“ und „kristallinische Flüssigkeiten“ unterscheiden. Die ersteren bilden Nadelchen, die unter dem Einfluß der Oberflächenspannung fließen, die letzteren bilden Tropfen mit einer scheinbaren Struktur, die dadurch hervorgerufen wird, daß die Lichtbrechung in den verschiedenen Richtungen eine verschiedene ist. Flüssige und fließende Kristalle wandeln sich bei einem ganz bestimmten „Schmelzpunkt“ in eine isotrope Fl. um. Die experimentell bestimmte Schmelzwärme stimmt mit der aus der Veränderung des F. mit dem Drucke berechneten überein. Ihre Zähigkeit ist bei den einzelnen Substanzen sehr verschieden. QUINCKE u. TAMMANN halten die kristallinen Fl. für chemisch inhomogen, da sie trübe sind. Doch sind die völlig reinen Substanzen ebenfalls trübe. Ferner ist der Übergang zwischen dem trübfl. und dem isotrofl. Zustande mit einer sprunghaften Änderung vieler physi-

kalischer Eigenschaften verbunden, vor allem der D. und der Zähigkeit. Stets nimmt die Zähigkeit beim Übergang in den isotropen Zustand sehr auffälligerweise beträchtlich zu. Wenn der Umwandlungspunkt als kritischer Lösungspunkt aufzufassen wäre, dann müßte auch über ihm eine Mischung vorliegen, und demnach der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung anormale Werte haben. Dies ist aber nicht der Fall. Zwischen den fließenden, weichen und festen Kristallen gibt es eine Reihe von stetigen Übergängen. (Z. f. Elektroch. 11. 951—55. 15/12. [3/6.\*] 1905. Marburg. Vortr. auf d. Hauptversammlung d. Dtsch. Bunsengesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

**O. Lehmann**, *Demonstration flüssiger Kristalle*. Im Anschluß an den Vortrag von SCHENCK (s. vorsteh. Ref.) wird die Kristallbildung bei  $\alpha$ -*naphtylaminsulfosaurem Na* mit dem Projektionsmikroskop demonstriert, ferner die B. u. das Zusammenfließen der Kristalle einiger anderer Verbb. Darauf weist Vf. die Einwände, die TAMMANN in der Diskussion gegen den SCHENCK'schen Vortrag erhoben hatte, zurück. Die Doppelbrechung ist völlig sicher nachgewiesen. Die schwarze Zeichnung steht in keiner Beziehung zu dem Lösungsmittel und zu den Luftblasen; an letzteren wäre Dichroismus unmöglich. Die Existenz fl. Kristalle widerspricht zwar der Raumgittertheorie im bisherigen Sinne, jedoch nicht der durch Zuziehung der Elektronentheorie vom Vf. verbesserten. (Z. f. Elektroch. 11. 955—57. 15/12. [3/6.\*] 1905. Karlsruhe. Vortr. a. d. Hauptversamml. d. Dtsch. Bunsengesellsch. in Karlsruhe.) SACKUR.

**Emil Bose**, *Künstliche Herstellung von Blitzröhren*. Die oft viele m langen und bis 1 cm weiten Röhren aus gesintertem Quarz, die man öfters im Sandboden findet, werden als Blitzröhren angesprochen, ohne das man sie bisher — im Kleinen — künstlich nachgeahmt hat. Vf. steckt zwei ca. 1 cm voneinander entfernte Elektroden in feinen, trockenen Putzsand und läßt unter Vorschaltung einer Luftfunkenstrecke Resonanzfunken eines leistungsfähigen Funkenkreises überschlagen. So erhält er  $\frac{1}{2}$ —1 mm weite Röhren, deren Kleinheit beweist, wie gewaltige Energiemengen bei der natürlichen Bildungsweise der großen Blitzröhren mitspielen. (Physikalische Ztschr. 7. 32. 1/1. Göttingen.) W. A. ROTH-Berlin.

**Theodor Gross**, *Über die Einwirkung von Wechselströmen auf die Elektroden*. Ein Wechselstrom von 120 Volt, 50 Perioden in der Sekunde und 12 Amp. wurde in einem runden flachen Glasgefäß von ca. 10 cm Durchmesser durch eine Lsg. von  $K_2SO_4$  in verd.  $HNO_3$  geleitet, wobei als Elektroden der Deckel eines Pt-Tiegels von 8 cm Durchmesser, an dessen Handhabe der Strom durch einen starken Pt-Draht eingeführt wurde, und ein zu einer Spirale von 1,2 cm Durchmesser gewundener 2 mm starker Pt-Draht diente. Der Pt-Deckel lag auf dem Boden des Gefäßes, die Drahtspirale in einem Abstand von 2 cm ihm central gegenüber. Die anfangs mäßige Gasentw. hörte nach 15 Stdn. vollständig auf, die Fl. verhielt sich wie ein metallischer Leiter. Bei seitlicher Verschiebung der oberen Spiralelektrode erfolgte an der ihr jetzt gegenüberstehenden Stelle der unteren Elektrode Gasentw., hörte aber wieder auf, wenn die Elektroden in ihre erste Stellung zu einander zurückgebracht wurden. Vf. nimmt an, das die kleinere, die Spiralelektrode durch den Wechselstrom eine Zustandsänderung erleidet, „aktiv“ wird.

Wurde die „aktive“ Spirale in einen selbst als Elektrode dienenden, vorher bei Wechselstrom noch nicht benutzten, mit verd.  $H_2SO_4$  (D. 1,2) gefüllten großen Pt-Tiegel getaucht, so bewirkt der Wechselstrom in diesem System keine Gasentw., wohl aber, wenn die aktive Spirale durch eine ganz ähnliche, bisher noch unbenutzte ersetzt wurde. Stand die aktive Spirale in der  $H_2SO_4$  einer etwa 2 cm in die Fl. tauchenden Elektrode aus 3 mm starkem Pt-Draht gegenüber, so trat an dieser

eine jedoch bald sehr gering werdende Gasentw. ein. Die aktive Spirale zeigte ihr charakteristisches Verhalten wochenlang, verlor aber den aktiven Zustand durch Ausglühen. Mit verd. HCl als Elektrolyt fand an der vorher aktiv gemachten Elektrode eine allerdings nur schwache Cl-Entw. statt. Gleichstrom entwickelte an beiden Elektroden, an der aktiven Spirale und an dem Pt-Deckel, wie gewöhnlich Gas, ohne aber die Aktivität der Spirale für Wechselstrom zu beeinflussen.

Aus seinen Verss. schließt Vf., daß die aktive Elektrode die Elektrolyse zu verhindern vermag, auch wenn sie einer nicht aktiven Elektrode gegenüber steht, u. sie scheint in diesem Sinne am stärksten zu wirken, wenn die andere Elektrode größer ist als sie, und die Ionen auf die Elektroden nicht chemisch wirken. (Z. f. Elektroch. 12. 177—78. Dezember 1905.) LEIMBACH.

A. A. Campbell Swinton, *Übergang von Ionen im elektrischen Bogen*. Nach den modernen Anschauungen findet im elektrischen Bogen ein Übergang sowohl von positiven wie von negativen Ionen zwischen den Elektroden statt. Vf. hat diese Annahme experimentell beweisen können. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind im Referat nicht wiederzugeben. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 553—56. 6/12. [16/11.\*] 1905.) SACKUR.

R. B. Denison u. B. D. Steele, *Genaue Messung von Ionengeschwindigkeiten*. Der Wert der direkten Messung von Ionengeschwindigkeiten wird dadurch beeinträchtigt, daß man nur konz. Lsgg. u. Zusatz von Gelatine benutzen muß. Den Vf. ist es gelungen, sich von diesen Beschränkungen zu befreien. Der App. besteht aus 2 Reservoiren, die die Elektroden aufnehmen, u. einer kalibrierten Messröhre, die die zu untersuchende Lsg. aufnimmt. Eines der Gefäße enthält die Lsg. eines Salzes mit einem langsameren Kation, das andere die eines Salzes mit einem langsameren Anion, als das zu messende Salz besitzt. Geht ein Strom in geeigneter Richtung durch das System, so bildet sich eine mit konstanter Geschwindigkeit fortschreitende Grenze. Die Ausbildung dieser Grenze ist schärfer, wenn die Enden der Messröhre mit Pergament verschlossen sind. Entfernt man dann das Pergamentpapier, so wird die Grenze nicht beeinträchtigt. Die Entw. von H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> muß durch Verwendung unpolarisierbarer Elektroden verhütet werden. Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

Salz	Konz.	Überführungszahl	
		DENISON u. STEELE	HITTORF
KCl . . . . .	1/10-n.	0,508	0,508
KCl . . . . .	1/50-n.	0,507	0,507
NaCl . . . . .	1/10-n.	0,618	0,617
NaCl . . . . .	1/50-n.	0,614	0,613
HCl . . . . .	1/10-n.	0,165	0,172
KOH . . . . .	1/1-n.	0,738	0,735

Die Übereinstimmung mit den Werten von HITTORF ist vorzüglich; ebensogut ist die der Beweglichkeiten mit den Werten von KOHLRAUSCH:

Salz	Konz.	Beweglichkeit in 10 <sup>-6</sup> ccm/sec.			
		Anion		Kation	
		Vff.	KOHLRAUSCH	Vff.	KOHLRAUSCH
KCl	0,1-n.	58,2	58,8	56,3	56,8
NaCl	0,1-n.	59,1	59,1	36,7	36,7
KClO <sub>3</sub>	0,1-n.	47,4	47,6	54,9	55,0
HCl	0,1-n.	60,0	62,6	30,3	30,3

(Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 556—57. 6/12. [16/11.\*] 1905.) SACKUR.

**G. Moreau**, *Über die Ionenbeweglichkeit der Salzdämpfe*. Ein Luftstrom durchstreicht eine Salzlg. u. dann ein auf Rotglut erhitztes Rohr, in welchem das mitgeführte Salz verdampft und ionisiert wird. Beim Austritt aus diesem Rohr wird die D. der elektrischen Ladungen bei tieferer Temperatur gemessen. Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich mit Hilfe einer von LANGEVIN gegebenen Formel (Ann. Chim. Phys. [8] 4. 70; C. 1905. I. 1686), daß die Beweglichkeit der großen Ionen umgekehrt proportional der Kubikwurzel der Salzkonzentration sein muß. Vf. hat diese Beweglichkeit nach einem früher angegebenen Verf. zwischen 15 u. 170° bestimmt (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1268; C. 1904. II. 76). Für die Salze KCl, KBr, KJ und KNO<sub>3</sub> wurde die Theorie gut bestätigt. Die Beweglichkeit der Ionen schwankt im Temperaturintervall von 150—70° zwischen 0,08 bis 0,9 cm für 1 Volt. Der Durchmesser des Ions variiert zwischen dem 5- und 15fachen von dem einer Molekel. Diese scheint also von einer 2—7fachen molekularen Schicht umgeben zu sein. In den gewöhnlichen Gasen beträgt der Ionenradius nur das 2—3fache des molekularen. Unterhalb 70° wächst der Ionenradius außerordentlich, nämlich bei 15° bis zum 20—40fachen des molekularen. Hier scheint das Ion aus einem wirklichen Tropfen zu bestehen, der sich infolge von Kondensation des W- oder Salzdampfes um das elektrische Centrum herum gebildet hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1225—27. [26/12.\* 1905.]

SACKUR.

**Ch. Maurain**, *Über die Erzeugung u. die Natur der kathodischen Zerstäubungen*. Aus den Verss. des Vfs. scheint hervorzugehen, daß die Loslg. von Teilchen der Kathode in Vakuumröhren hervorgerufen wird durch den Anprall positiv geladener Teilchen. Sie werden ebenso, wie es VILLARD für die Kathodenstrahlen bewiesen hat, von einem Punkte der Kathode aus nach allen Richtungen hin fortgeschleudert. Ein schwaches Magnetfeld, das Kathodenstrahlen jedoch schon merklich ablenkt, ist auf die Zerstäubung wirkungslos. Ein Feld von 2200 Gauss ruft jedoch Ablenkungen hervor. Das Verhältnis von Ladung zu Masse,  $\frac{e}{m}$ , ist zweifellos variabel u. viel kleiner als bei den Kathodenstrahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1223—25. [26/12.\* 1905.]

SACKUR.

**E. Warburg**, *Bemerkungen über die chemische Wirkung der stillen Entladung*. Vf. setzt voraus, daß der leuchtende Teil der Gasstrecke der Ozonherd ist. Man muß daher einen möglichst großen Teil der Gasstrecke zum Leuchten bringen, die Temperaturerhöhung und die Stromdichte im Ozonherd möglichst klein machen, da die durch Erwärmung hervorgebrachte Gasverdünnung schädlich wirkt, u. schließlich die Ozonkonzentration im Ozonherde möglichst klein machen. Mit den NERNST'schen Verss., die sich auf weit höhere Temperaturen beziehen, stehen diejenigen des Vfs. in keinem Zusammenhang. (Physikalische Ztschr. 7. 23. 1/1. Berlin-Meran.)

W. A. ROTH-Berlin.

**J. Violle**, *Über eine Lichtnormale*. Die Unterss. von MOISSAN über das Verdampfen der Metalle im elektrischen Ofen haben den Vf. dazu geführt, diese an Stelle des sonst üblichen F. des Pt zur Herstellung einer Lichtnormale zu benutzen. Über das zu verdampfende Metall wird ein Kohlerohr im elektrischen Ofen angebracht, welches sich mit dem Dampf umhüllt und von außen beobachtet werden kann. Von den Metallen zeigen sich besonders Ag u. Cu geeignet. Um als konstante Strahlungsquelle praktisch verwendet zu werden, bedarf der App. nur noch kleiner Vervollkommnungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1188. [26/12.\* 1905.]

SACKUR.

**Karl Schaum**, *Zur Definition der Radioaktivität*. Vf. hat früher zur Definition der Radioaktivität nicht die spontane Umwandlung des Atoms, sondern die

Emission von Ionen vorgeschlagen (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 2. 213). Dieser Definition hat sich **Soddy** angeschlossen (Jahrb. d. Radioaktivität II. 1), jedoch für die Emission von Ionen die von korpuskularen Teilchen gesetzt. Dafs die  $\alpha$ -Strahlen ursprünglich keine Ionen, sondern ungeladene Teilchen sind, war dem Vf. damals ebensowenig wie **SODDY** bekannt. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 3. 409—10. Dezbr. [20/5. 1905.] SACKUR.

**O. Lehmann**, *Näherungsweise Bestimmung der Doppelbrechung fester und flüssiger Kristalle*. Die Doppelbrechung, d. h. die größte Differenz der beiden Brechungsexponenten, ist, wenn sie leicht zu bestimmen ist, ein gutes Charakterisierungsmittel einer Substanz. Für fl. Kristalle ist sie leicht zu bestimmen, wenn man die Fl. zwischen eine plane Platte und eine konvexe Linse bringt und mittels eines Okular- oder Objektivmikrometers den Durchmesser der **NEWTONS**chen Ringe mißt. Die Doppelbrechung ist dem Quadrat der Ringdurchmesser umgekehrt proportional. Man eicht mit einer Substanz von bekannter Doppelbrechung. Weißes Licht kann verwendet werden, wenn man auf das empfindliche Violett (teint sensible) einstellt, das eine fast lineare Grenze zwischen dem Rot und Grün des ersten Farbenringes bildet. Die Methode ist auch nach der Erstarrung der fl. Kristalle anwendbar. Entstehen durch B. verschieden orientierter Kristalle „Verwerfungen“, so muß man den kleinsten auftretenden Ringdurchmesser aufsuchen. Vf. gibt in einer Tabelle eine Zusammenstellung von Ringdurchmessern, die er an verschiedenen Substanzen gefunden. Ferner werden Messungen an fließenden u. festen Kristallen mitgeteilt, die mit früheren direkten Messungen der beiden Brechungsexponenten in guter Übereinstimmung stehen. Die Annahme von **TAMMANN** (Reflexion oder Totalreflexion an unsichtbaren, suspendierten Tröpfchen oder Doppelbrechung durch Spannungen in der umgebenden Fl. in der Nähe der Oberfläche solcher Tröpfchen) können die Erscheinungen nicht erklären. (Ann. der Physik [4] 18. 796—807. 12/12. [3/10.] 1905. Karlsruhe.) W. A. ROTH-Berlin.

**O. Lehmann**, *Drehung der Polarisationsenebene und der Absorptionsrichtung bei flüssigen Kristallen*. Die regelmäßigen Farbenringe (siehe vorat. Ref.) treten bei fl. Kristallen nur auf, wenn ihre Struktur gleichmäßig ist. Setzt man Lösungsmittel zu, so benetzt dieses das Glas u. verdrängt die fl. Kristalle aus dem Kapillarraum zwischen Platte und Linse. Man erhält komplizierte Erscheinungen, die Vf. näher beschreibt. (Ann. der Physik [4] 18. 808—10. 12/12. [3/10.] 1905. Karlsruhe.) W. A. ROTH-Berlin.

**T. S. Patterson**, *Über eine vermeintliche Beziehung zwischen Molekulargröße und Drehungsvermögen in Lösungen*. Vf. richtet sich gegen **WALDEN**s Behauptung (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 345; C. 1905. I. 793), dafs ein Zusammenhang bestünde zwischen der osmotisch ermittelten Molekulargröße des gel. aktiven Körpers und seiner Drehungsgröße in dem betreffenden Solvens. Die Daten **WALDEN**s beziehen sich zum Teil auf sehr verschiedene Temperaturen, die Molekulargrößen sind oft in sehr konz. Lsgg. bestimmt. Rechnet man die für *Weinsäuredimethylester* von **WALDEN** angegebenen Zahlen auf die gleiche Temperatur um, so besteht in 3 Lösungsmitteln bei praktisch dem gleichen, n. Molekulargewicht eine Differenz von ca. 20% zwischen den äußersten Werten. In verd. und konz. Lsgg. in Aceton und Methylalkohol zeigt der Ester erheblich verschiedenes Molekulargewicht, es ist in den verd. Lsgg. zu hoch. **WALDEN** hat bei seinen Zusammenstellungen die Werte für die konz. Lsgg. benutzt. In Benzol gibt der Ester in konz. Lsgg. ein viel zu hohes „Molekulargewicht“; in verd. Lsgg. ist es normal; **WALDEN** benutzt auch hier den abnormen Wert der konzentriertesten Lsg. Nach **WALDEN**s Ansicht

müßte einer erheblichen Änderung des Molekulargewichtes in ein und demselben Lösungsmittel auch eine erhebliche Änderung der spez. Drehung entsprechen. Indessen zeigt Äthyltartrat in Bzl. ein mit der Konzentration stark wechselndes Molekulargewicht, aber konstante Drehung, in W. gel., wechselnde Drehung, aber konstantes Molekulargewicht. Die abnorme Drehung des in Chlf. gel. Esters kann man nicht kurz durch „konstitutive Einflüsse“ erklären. In ähnlicher Weise werden die auf Acetyläpfelsäuredimethylester bezüglichen Tabellen einer Kritik unterzogen: „Eine Zunahme des scheinbaren Molekulargewichts bei ziemlich konz. Lsgg. in verschiedenen Solvenzien ist von einer Zunahme der Linksdrehung begleitet. Einer Zunahme des scheinbaren Molekulargewichtes im Gefolge einer Änderung der Konzentration geht in Bzl. u. CS<sub>2</sub> eine Verringerung des Drehungsvermögens parallel. Eine Zunahme des scheinbaren Molekulargewichtes im Zusammenhang mit Veränderungen der Konzentration ist in Chlf. ohne Einfluß auf das Drehungsvermögen.“ Auch aus den an sich zu einer Vergleichung geeigneteren Verss. mit verd. Lsgg. läßt sich nichts anderes herauslesen, als daß zwischen dem osmotisch bestimmten Molekulargewicht und dementsprechenden Drehungsvermögen kein erkennbarer Zusammenhang existiert. Die „konstitutiven Faktoren“ spielen eine viel größere Rolle als der Assocationsgrad. — WALDENS Ausspruch, daß sich die vom Vf. gefundene Beziehung zwischen dem Drehungsvermögen des Weinsäurediäthylesters und seinem Lösungsvolumen in den verschiedenen Lösungsmitteln nur für die Fettalkohole gilt, für die Bzl.-KW-stoffe nicht, ist irrig, wie eine Zusammenstellung des Vfs. zeigt:

Lösungsmittel	Molekulares Lösungsvolumen bei 20° u. unendlicher Verdünnung	$[\alpha]_D^{20}$ bei unendlicher Verdünnung
Wasser . . . . .	160,1	+26,85°
Methylalkohol . . . . .	159,3	+11,50°
Glycerin . . . . .	163,3	+10,57°
Äthylalkohol . . . . .	164	+9,13°
i-Butylalkohol . . . . .	170,3	+6,53°
Benzol . . . . .	175,1	+6,1°
Toluol . . . . .	174,8	+4,6°
m-Xylol . . . . .	176,5	+1,8°
Mesitylen . . . . .	177,4	-3,0°
Chloroform . . . . .	178	-3,2°

Wasser nimmt, wie so oft, eine Ausnahmestellung ein. Eine ähnliche Beziehung zwischen  $[\alpha]$  u. dem Lösungsvolumen ist auch in anderen Fällen gefunden worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4090—4101. 29/12. 1905. Glasgow. Univ.-Lab.)  
W. A. ROTII-Berlin.

Bericht über die totale Sonnenfinsternis vom 30. August 1905, erstattet von dem vereinigten permanenten Sonnenfinsterniskomitee der Royal Society und der Royal Astronomical Society. Der Bericht gibt eine umfassende Übersicht der während der Sonnenfinsternis an verschiedenen Orten und von verschiedenen Forschern angestellten Unterss. Es wurde beobachtet: 1. Die Strahlung der Sonne und der Korona mit dem Bolometer und das spektroskopische Bild von CALLENDAR und FOWLER in Castellón de la Plana (Spanien); 2. das Spektrum der Korona und Chromosphäre von Sir W. CHRISTIE in Sfax (Tunis); 3. Spektralbilder mittels einer prismatischen Kamera mit großer Brennweite zum Studium der verschiedenen strahlenden Gase und der eruptiven Natur der „verstärkten“ Linien, das ultraviolette Spektrum der Korona und das Spektrum derselben zwischen der D- und F-Linie bei hoher Dispersion zur Unters. der Strahlung bei der Wellenlänge 5303

von J. EVERSLED in Pineda de la Sierra (Spanien). 4. Es wurden einige direkte Beobachtungen der Polarisation der Erdatmosphäre angestellt und photographische Aufnahmen verschiedener Phänomene während der totalen Phase der Sonnenfinsternis aufgenommen von H. F. NEWALL in Guelma (Algier). 5. H. H. TURNER bestimmte die Helligkeit der Korona in verschiedenen Abständen vom Sonnenrande und den Bruchteil der Strahlung, der radial polarisiert war, in Aswan. 6. L. BECKER untersuchte mit Hilfe einer Reihe von in genau bestimmten Abständen sich folgenden photographischen Aufnahmen das Gesetz, nach welchem das Licht der Korona mit dem Abstand von der Sonne abnimmt (in Kalaa-es-Senam, Tunis). Die Resultate dieser Unterss. müssen im Original nachgelesen werden. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 1—99. 3/1. 1906. [19/10.\* 1905.]) SACKUR.

G. A. Hemsalech, *Die Spektren der verschiedenen Phasen des oscillierenden Funkens*. Vf. hat früher eine Methode beschrieben (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1103), die verschiedenen Phasen des oscillierenden Funkens zu studieren, und zwar die anfängliche Entladung, den Metalldampf und die Schwingungen. Es ist ihm nun geglückt, die Spektren, die den einzelnen Phasen entsprechen, gleichzeitig und gesondert zu photographieren. Es ergibt sich, daß die elektrische Entladung in der nicht ionisierten Luft ein Linien- und in der ionisierten ein Bandenspektrum erzeugt. Aus der Zeit, welche zwischen 2 Oscillationen fällt, nämlich  $7,26 \cdot 10^{-5}$  Sek., kann man die Dauer des Leuchtens der einzelnen Wellenlängen berechnen, z. B. die von  $\lambda$  4364,6 zu  $2,06 \cdot 10^{-4}$  Sek. Diese Dauer ist ungefähr proportional der Intensität. Der Funken sprang zwischen 2 Pt-Drähten über, doch differiert das Spektrum des Metalldampfes von dem des Bogens und des gewöhnlichen Funkens. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1227—30. [26/12.\* 1905.]) SACKUR.

H. Rubens, *Über das Emissionsspektrum des Auerbrenners*. Ausführlicher als S. 6. Auerlicht ist eine sehr günstige Quelle für ultrarote Wellenlängen von über  $8 \mu$  Länge. Der vom Vf. gemessene Spektralbereich liegt zwischen 0,45 u.  $18 \mu$ . Die Temperatur des entleuchteten Strumpfes ist (mit dem optischen Pyrometer gemessen)  $1050—1100^\circ$ , die der heißesten Stelle der Flamme ca.  $1850^\circ$ , die des leuchtenden Strumpfes liegt dazwischen, ca.  $1550^\circ$ . Der leuchtende Auerstrumpf ist für die Strahlung der Bunsenflamme fast ganz durchlässig. Die kurzwelligen Wärmestrahlen ( $1—5 \mu$ ) fehlen im Emissionsspektrum des Auerlichtes fast gänzlich, daher ist der Wärmeverlust des Strumpfes durch Strahlung sehr gering. Beim entleuchteten Strumpf sind die Verhältnisse gerade umgekehrt.

Vf. untersucht auch einen reinen Thoroxyd- und einen reinen Ceroydstrumpf, um die Funktionen der beiden Komponenten aufzudecken. In der Emission des Thoroxydstrumpfes fehlt das sichtbare Spektrum fast ganz, und ist das kurzwellige Ultrarot sehr scharf. Die Temperatur des reinen Ceroydstrumpfes ist ca.  $1075^\circ$ . Sein Absorptionsvermögen ist bei sehr kurzen u. sehr langen Wellenlängen außerordentlich viel größer als im Mittelgebiet, zwischen 1 und  $8 \mu$ . Daher genügt ein geringer Ceroydzusatz zum  $\text{ThO}_2$ , um das gewünschte hohe Emissionsvermögen im sichtbaren Spektralgebiet hervorzubringen, ohne das Gebiet zwischen 1 u.  $8 \mu$  wesentlich zu beeinflussen. Mehr  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  muß schaden durch Vermehrung der ultraroten Wärmestrahlung u. Erniedrigung der Temperatur. Das  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  wirkt ähnlich wie ein Sensibilisator bei photographischen Platten, doch ist es kein besonders günstiger Sensibilisator. (Ann. der Physik [4] 18. 725—38. 12/12. [Okt.] 1905. Berlin. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Allner, *Zur Kenntnis der Bunsenflamme*. Vf. arbeitet durchweg mit „gespaltener“ Flamme, in der äußerer und innerer Kegel räumlich getrennt sind, so

dafs man sicher reine Proben entnehmen kann. HABER u. RICHARDT haben (Z. f. anorg. Ch. 38. 5; C. 1904. I. 342) gezeigt, dafs eine einzige Analyse des „Zwischengases“ ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) die Temperatur des Innenkegels der entleuchteten Bunsenflamme zu geben vermag. Vf. prüft, ob die Methode auch auf andere als Leuchtgasflammen anwendbar ist. HABER u. RICHARDT'S Ergebnisse werden nachgeprüft und bestätigt. In den relativ kalten Flammen von  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2$ -Gemischen u.  $\text{CO}$ - $\text{H}_2$ -Gemischen stellt sich hingegen kein Gleichgewicht ein. In KW-stoff-Flammen von  $\text{CH}_4$ - $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ - $\text{H}_2$ - $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ - $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_8\text{H}_8$ - $\text{H}_2$ - $\text{CO}_2$  stellt sich das der Temperatur entsprechende Gleichgewicht  $k = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$  ein, ebenso in der reinen Bzl.-Flamme, deren Temperatur ca.  $2000^\circ$  ist. Bei dieser Temperatur reagieren indessen die Gase so schnell, dafs sich das Gleichgewicht im Abkühlungsgebiet verschiebt.

Die Änderung des Gleichgewichts mit der Temperatur wird ganz ausführlich diskutiert; die Zahlenwerte für die Konstante in der Gleichung:

$$\log K = \frac{-1}{0,4343} R \int \frac{q}{T^2} \cdot dt + \text{Konst.}$$

werden aus den verschiedenen Angaben für  $K$  u. den Temperaturgang der spezifischen Wärmen der in Betracht kommenden Gase berechnet. In dem für die vorliegende Arbeit wichtigsten Temperaturgebiet von  $1100$ — $1600^\circ$  ist die Unsicherheit der Berechnung gering.

Wenn die Zus. eines Gasgemenges bei plötzlicher und langsamer Abkühlung unverändert bleibt (wie bei HABER u. RICHARDT u. in manchen der vom Vf. untersuchten Fälle), so ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der betr. Ausgangstemperatur nur noch gering: das Gleichgewicht „friert fest“. Kennt man die Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen, so ergibt also in der Tat die Analyse des abgesaugten Gemenges die Flammentemperatur („Chemische Temperatur“). Thermoelektrisch läfst sie sich aus den Temperaturangaben verschieden dicker Thermolemente berechnen, durch Extrapolation auf ein unendlich dünnes Thermolement („Thermoelektrische Temperatur“). Schliesslich läfst sich die Temperatur noch aus den Heizwerten und spezifischen Wärmen annähernd berechnen („Kalorimetrische Temperatur“).

Herst. der Gasgemische, Probeentnahme und Analysemethode wird ausführlich besprochen. Bei der Leuchtgasflamme und der Leuchtgas- $\text{CO}_2$ -Flamme stimmt die chemisch u. die thermoelektrisch berechnete Temperatur (ca.  $1350$  u. ca.  $1250^\circ$ ) gut überein. Bei Gemischen aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$  kann der  $\text{H}_2$  die  $\text{CO}_2$  bei ca.  $1000^\circ$  nicht bis zum Wassergasgleichgewicht reduzieren, so dafs die gefundene Konstante weit kleiner ist, als die aus der „kalorimetrischen Temperatur“ berechnete. Indessen ist, wie bei der reinen Leuchtgas- und der Leuchtgas- $\text{CO}_2$ -Flamme, in der Verbrennungszone ein beschleunigender Einflufs tätig, so dafs man sich dem Gleichgewicht mehr nähert, als ohne ihn bei gleicher Reaktionszeit und -temperatur. Bei der  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2$ -Flamme findet man eine zu hohe Gleichgewichtskonstante u. eine zu hohe „chemische Temperatur“, während die „kalorimetrische“ und die „thermoelektrische“ ungefähr übereinstimmen. Bei  $1100^\circ$  ist also in der Flamme noch kein Gleichgewicht erreicht; die möglichen Ursachen werden diskutiert. Während hier die untere Flamme ca.  $1000^\circ$  und die obere ca.  $1500^\circ$  zeigt, hat umgekehrt bei der  $\text{CH}_4$ - $\text{H}_2$ -Flamme die Spitze der inneren Flamme ca.  $1450$  und die der oberen ca.  $1100^\circ$ . Chemische und thermoelektrische Temperatur stimmen gut. Kühlt man die Flamme durch  $\text{CO}_2$ -Zugabe ab, so bleibt die Übereinstimmung bestehen. Bei Verwendung von  $\text{C}_8\text{H}_8$ - $\text{H}_2$  hat die untere Flamme (intensiv grün) ca.  $1470^\circ$  und die obere (mattblau)  $1270^\circ$ . In der unteren Flamme

herrscht das der Temperatur entsprechende Gleichgewicht. Das gleiche gilt für die durch  $\text{CO}_2$ -Zufuhr abgekühlte Flamme.

Genau untersucht wird die reine Bzl.-Luftflamme, deren Innenkegel intensiv grün leuchtet. Die Gase müssen sehr gut gemischt sein, sonst ist keine sichere Spaltung der Flamme möglich. Man kommt über  $K = 4$  nicht heraus ( $K = 3,75$  ca.  $1500^\circ$  entsprechend), obwohl  $K$  bei den kalorimetrisch berechneten Temperaturen über 5 ist, wenn man das Gas dem Raume zwischen den Flammen entnimmt; entnimmt man die Probe mittels eines scharf gekühlten Rohres der unteren Flamme selbst, so wächst  $K$  auf 5,8 (ca.  $2200^\circ$  entsprechend). Vf. schließt, daß die aus dem Innenkegel austretenden Gase in ihrer Zus. im Abkühlungsgebiet stationär bleiben, wenn die Temperatur unter  $1550^\circ$  liegt; bei höheren Temperaturen verändert sich das Gleichgewicht während der Abkühlung und „friert bei ca.  $1500^\circ$  fest“. Vf. berechnet für seine verschiedenen Flammen die Zeit, die die Gase brauchen, um sich von der Temperatur des Innenkegels auf ca.  $1000^\circ$  abzukühlen. Sie liegen zwischen 0,1 und 0,6 Sekunden.

Es bleibt zu untersuchen, ob KW-stofffreie Flammen bei höherer Temperatur das der Temperatur entsprechende Gleichgewicht zeigen. Wenn nicht, ist es deutlich, daß die Einstellung auf einer nur bei der Verbrennung von KW-stoffen auftretenden katalytischen Wrkg. beruht.

Vf. stellt seine Resultate zum Schluß tabellarisch zusammen u. gibt in einem Anhang Beispiele für die kalorimetrische Best. der Flammentemperatur u. für die Berechnung der Reaktionsdauer und Abkühlungszeit. (J. f. Gasbel. 48. 1035—40. 1057—66. 1081—86. 1107—12. 25/11. 2/12. 9/12. 16/12. 1905. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Berlin.

R. S. Hutton und J. R. Beard, *Bemerkungen über Wärmeisolation mit besonderer Berücksichtigung der beim Ofenbau verwendeten Materialien.* (Elektrochem. Ztschr. 12. 206—10. — C. 1905. II. 738.) BLOCH.

F. Häuser, *Untersuchungen über explosive Leuchtgas-Luftgemische.* Nach einem Ref. von F. HABER. Vf. sucht mit Hilfe von explosiblen Leuchtgas-Luftgemischen die spezifischen Wärmen der Rauchgase zu ermitteln. Bei der Best. des Maximaldruckes mittels eines Indikators wird für die Reibung des Indikatorkolbens und das Prod. aus der M. der Indikatorteile und ihrer Beschleunigung ziemlich sicher korrigiert, weniger sicher für das Defizit infolge unvollständiger Verbrennung und Wärmeverlust durch Strahlung während der Explosion. Der App. des Vfs., ein Rohr von ca. 300 ccm Inhalt, trägt zwei Verschlussstücke mit je zwei Ventilen (Gasleitung, Ausblaseleitung, Druckluftleitung, Vakuumleitung) und einen seitlichen Stutzen für den Indikator, dem gegenüber mittels eines glühenden Pt-Drahtes gezündet wird. Bei der Kleinheit des Gefäßes ist der Einfluß der Wand zu groß (Hemmung der Verbrennung und Wärmeentziehung, welche letztere Vf. auf eine unzulängliche Weise zu messen versucht). HABER hält daher das Resultat des Vfs., daß MALLARDS u. LE CHATELIERS Daten zu klein sind, und die spezifischen Wärmen mit abnehmendem Druck wachsen, für unsicher. (J. f. Gasbel. 48. 1046 bis 1047. 25/11. 1905. Ref. nach Mitt. über Forschungsarb. aus Lab. d. techn. Hochschulen [Ver. d. Dtsch. Ingen.] Heft 25. 1—39.) W. A. ROTH-Berlin.

Andrew Noble, *Untersuchung von Explosionen. III. Nachtrag.* HOLBORN u. AUSTIN haben bis  $800^\circ$  eine beträchtliche Abnahme der spezifischen Wärme von  $\text{CO}$ , gefunden. Extrapoliert man diese Zahlen bis  $1300^\circ$ , so erhält man für diese Temperatur den Wert 0,2111. Vergleicht man die aus diesem Werte und der kalorimetrisch gemessenen Wärme berechnete Maximaltemperatur mit der aus dem

Drucke berechneten, so erhält man bemerkenswerte Unterschiede. Bei höheren Anfangsdrucken sind die Differenzen sehr gering, bei niedrigen werden sie jedoch beträchtlich, und zwar treten sie bei allen benutzten Explosivstoffen auf. Die nach der ersten Methode berechneten Temperaturen sind stets die niedrigeren; wahrscheinlich tritt bei niedrigen Anfangsdrucken eine merkliche Dissociation des  $\text{CO}_2$  und Wasserdampfes ein, die den höheren Maximaldruck verursacht. Alle in das Explosionsgefäß gebrachten Metalle, wie Pt, Ta, Os, Ti, selbst C sind während der geringen Zeitdauer geschmolzen oder verdampft. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 512—14. 6/12. [28/9.] 1905.)

SACKUR.

J. E. Petavel, *Explosionsdruck: Versuche mit festen und gasförmigen Explosivstoffen*. Bei der Explosion fester Explosivstoffe ist der Maximaldruck meistens bekannt, aber die Bedingungen, unter denen die Verbrennung vor sich geht und die entstehenden Gase sich abkühlen, bedürfen noch weiterer Unters. Gasexplosionen unter hohen Anfangsdrucken sind überhaupt noch nicht untersucht worden. Bei den vorliegenden Vers. wurden die Drucke mittels eines eigens konstruierten Manometers photographisch mit einem rotierenden Cylinder registriert. Die Resultate werden in einer ausführlichen Abhandlung graphisch wiedergegeben werden. Bei der Explosion von *Cordit* schreitet die Verbrennung nach parallelen Oberflächen vorwärts. Die Verbrennungsgeschwindigkeit ist proportional dem Drucke, unter dem die Verbrennung stattfindet. Die gemessenen Maximaldrucke stehen mit den Ergebnissen von NOBLE in guter Übereinstimmung. Für sehr große Durchmesser des Explosionsgefäßes ist der Maximaldruck beträchtlich geringer als gewöhnlich. Die Abkühlungsgeschwindigkeit hängt wesentlich von der Wärmeleitfähigkeit der Hülle und nicht von der des Gasgemisches ab; sie nimmt nahezu proportional mit dem Quadrate der Oberfläche der Hülle zu. An der inneren Oberfläche der Stahlwand treten außerordentlich hohe Temperaturen auf. In großen Gefäßen treten Wellenerscheinungen auf. Die Explosionen mit *Cordit* sind außerordentlich energisch und regelmäÙig. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 492—94. 6/12. [18/8.] 1905.)

SACKUR.

A. Wörmann, *Die Neutralisationswärme starker Säuren und Basen und ihre Änderung mit Temperatur und Konzentration*. Der Temperaturgang der Neutralisationswärme wird von BERTHELOT gelegnet, THOMSENS Werte als innerhalb der Versuchsfehler liegend erklärt. Vf. möchte die Neutralisationswärme für unendlich verd. Lsgg. extrapolieren, um die Dissociationswärme des W. zu finden; doch sind die Änderungen der Neutralisationswärme mit der Konzentration zu gering, um sichere Schlüsse zu gestatten. Vf. arbeitet bei  $0^\circ$  mit dem BUNSENSchen Eiskalorimeter mit gradiertem Rohr; 20—30 g  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{1}$ -n. HCl, KOH oder NaOH werden verwendet. Zwischen  $\frac{1}{4}$ - und  $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. kann keine Differenz mehr konstatiert werden.  $\frac{1}{2}$ -, bzw.  $\frac{1}{1}$ -n. Lsgg. zeigen eine um 100, bzw. 400 Kal. höhere Neutralisationswärme. Die Neutralisationswärme für KCl liegt durchweg um 100 Kal. höher als die für NaCl.

Bei 6, 18 und  $22^\circ$  arbeitet Vf. mit einem Mischungskalorimeter von ca. 400 g Füllung (versilbertes Becherglas, in einem zweiten stehend; das Ganze in einen Thermostaten von der Versuchstemperatur versenkt). Die durch Verss. mit W. gefundene Wärmekapazität des Kalorimeters ist ca. 7% der Gesamtkapazität. Vf. benutzt sorgfältig kalibrierte BECKMANNsche Thermometer. Die verwendeten Substanzen sind KOH, NaOH, HCl und  $\text{HNO}_3$ , die Konzentrationen  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{10}$ -n. Die korrigierten Resultate sind in 15°-Kalorien mit einer Genauigkeit von ca. 0,3% (unter Ausschluss der  $\frac{1}{2}$ -n. Lsgg.):

Entstehendes Salz	Neutralisationswärme bei 0°; s <sub>0</sub>	Abnahme pro ° Temp.-Erhöhung; Δ	Ber. nach THOMSEN aus d. spez. Wärmen
HCl . . . . .	14,759	49,0	46
NaCl . . . . .	14,620	51,8	49
KNO <sub>3</sub> . . . . .	14,755	51,3	27
NaNO <sub>3</sub> . . . . .	14,689	55,0	36

$$s = s_0 - \Delta t.$$

Einen Schluss auf die Größe der Ionisationswärme des W. erlauben die Vers. nicht. (Ann. der Physik [4] 18. 775—95. 12/12. [28/10.] 1905. Münster. Physik. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

F. Flawitzki, *Gesetzmäßigkeiten der Wechselwirkung fester Stoffe in kryohydratischen Gemischen und eutektischen Legierungen.* (Vergl. auch: J. H. VOGT, Die Silikatschmelzlösungen 1904. 2. 128—40.) Vf. leitet folgende algebraische Beziehungen zwischen der Zus. und Erstarrungstemperatur kryohydratischer, resp. eutektischer Gemenge und den FF. ihrer Komponenten ab: 1. Gesetz der gleichen molekularen Gefrierpunktserniedrigungen. Bezeichnet man mit  $t_1$ ,  $t_2$  die FF. der Stoffe  $A_1$ ,  $A_2$ , mit  $M_1$ ,  $M_2$  deren Molekulargewichte und mit  $a_1$ ,  $a_2$  deren Prozentgehalt in einem eutektischen Gemenge, das bei der Temperatur  $t_k$  erstarrt, so berechnen sich aus diesen Daten folgende molekulare Gefrierpunktserniedrigungen ( $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ ) der beiden Stoffe  $A_1$  und  $A_2$ :

$$\Delta_1 = \frac{(t_1 - t_k) \cdot M_2 \cdot a_1}{100 \cdot a_2}, \quad \Delta_2 = \frac{(t_2 - t_k) \cdot M_1 \cdot a_2}{100 \cdot a_1}.$$

In vielen Fällen sind diese Gefrierpunktserniedrigungen einander gleich, d. h.:

$$\frac{(t_1 - t_k) \cdot M_2 \cdot a_1}{100 \cdot a_2} = \frac{(t_2 - t_k) \cdot M_1 \cdot a_2}{100 \cdot a_1}.$$

Setzt man in dieser Gleichung:  $\frac{a_2}{a_1} = n_1$  und  $\frac{a_1}{a_2} = n_2 = \frac{1}{n_1}$ , so folgt:

$n_1 = \sqrt{\frac{(t_1 - t_k) \cdot M_2}{(t_2 - t_k) \cdot M_1}}$ , d. h. die Zus. des eutektischen Gemisches steht in einer einfachen Beziehung zu den FF. u. Molekulargewichten ihrer beiden Komponenten.

2. Gesetz der multiplen molekularen Gefrierpunktserniedrigungen. Das vorige Gesetz trifft nur für Gemische solcher Stoffe zu, deren Molekulargewichte im festen Zustande normal sind. Sind aber jene Stoffe  $A_1$ ,  $A_2$  polymerisiert, resp. assoziiert, und deren Assoziationsfaktoren betragen  $p$  und  $q$ , so gilt:

$$(t_1 - t_k) M_2 \cdot p = (t_2 - t_k) \cdot M_1 \cdot n_1^2 q,$$

woraus das unbekannte Polymerisationsverhältnis  $\frac{p}{q}$  berechnet werden kann.

3. Gesetz der Äquivalenz der molekularen Gefrierpunktserniedrigungen besagt, daß der Polymerisationsgrad eines bestimmten Stoffes eine charakteristische Konstante desselben darstellt, die in binären Gemengen erhalten bleibt, also durch die zweite Komponente derselben nicht beeinflusst wird. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 862—75. 26/11. [6/5.] 1905. Kasan. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

C. L. Weber, *Über die Beziehung des Schmelzpunktes zur Wärmeausdehnung der Metalle.* Zwischen dem Molekulargewicht  $m$ , der D., dem linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  u. der absol. Schmelztemperatur  $T$  hat RAOUL PICTET die Beziehung

aufgestellt:  $\sqrt{\frac{m}{D}} \alpha T = \text{Konst.}$  Cf. PANAYEFF, Ann. der Physik [4] 18. 210; C. 1905. II. 1409. (Ann. der Physik [4] 18. 868. 12/12. [10/11.] 1905.)  
W. A. ROTH-Berlin.

John Simpson Ford und John Monteath Guthrie, *Der Einfluss gewisser amphoterer Elektrolyte auf amylolytische Einwirkung.* Die Unters. über den Einfluss von Asparagin, Glycin und  $\alpha$ -Alanin auf die Amylolyse hat zu folgenden Resultaten geführt. Asparagin u. die erwähnten Aminosäuren haben keinen spezifischen vermehrenden Einfluss auf die Wirkung der Amylase. Die zuweilen erhaltene scheinbare Vermehrung, die durch diese Verbb. (oder durch schwache SS.) bewirkt wird, beruht nur auf Neutralisation alkal. oder anderer Verunreinigungen der Stärke oder der Enzymflsg. Normale amylolytische Einw. findet in neutraler Lsg. statt. In der Pflanzensubstanz wird die Neutralität durch Ausgleich basischer und saurer Prodd. erreicht. Vorläufig lassen sich Gesetze über die Kinetik der Enzymhydrolyse noch nicht aufstellen. Gereinigte lösliche Stärke hat die Eigenschaften einer äußerst schwachen S. Sie kann negative Ionen liefern unter dem Einfluss stark positiver Ionen. (Proceedings Chem. Soc. 21. 296—97. 15/12. 1905.) POSNER.

Nicolas Knight, *Ätzen mit Flusssäure.* Bei Ätzungen von Glas mit Flussspat und  $H_2SO_4$  sollen beide Oberflächen des Glases mit einer dünnen Schicht Wachs oder Paraffin bedeckt sein, weil die offene Oberfläche sonst unter den Säuredämpfen leidet. Vf. benutzt zur Herst. dieses Überzuges seit Jahren mit Erfolg ein Kupferwasserbad, das fast mit Paraffin gefüllt ist. Ist das Paraffin unter sorgfältiger Vermeidung des Anbrennens geschmolzen, so taucht er das Glasobjekt in diese Fl. ein und zieht schnell zurück, worauf beide Seiten u. Enden einen gleichmäßigen Überzug erhalten. Nach dem Ätzen taucht er zur Ablösung des Überzuges das Glas in w. W. — Bei der üblichen Wachsausbreitung durch Erhitzen mit kleiner Flamme bricht das Uhrglas, Trinkglas etc. sehr leicht. (Chem. News 92. 295. 29/12. 1905.)  
BLOCH.

## Anorganische Chemie.

L. Holborn und F. Henning, *Über die spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes.* Um die Lücke, die zwischen den kalorimetrischen Messungen (bis 200°) und den Explosionsverss. (über 1200°) klapft, auszufüllen, haben HOLBORN u. AUSTIN (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 175; C. 1905. I. 713)  $N_2$ ,  $O_2$ , Luft und  $CO_2$  zwischen 20 und 800° gemessen. Sie schliessen Wasserdampf an die Messungen mit Luft an, indem sie durch dasselbe Kalorimeter unter gleichen Versuchsbedingungen einmal eine gemessene Menge Luft, ein zweites Mal eine gewogene Menge Wasserdampf hindurchschicken. Um jede Kondensation zu vermeiden, wird das Paraffinölkalorimeter stets über 115° gehalten. Die Vf. verwenden ein Pt-Widerstandsthermometer und ein Hg-Thermometer, ersteres als Normale. Die Temperatur der Gase vor dem Eintritt in das Silberkalorimeter wird mittels Pt-PtRh-Thermometern gemessen. Die Gase geben ihre Wärme vollständig an die 3 mit Ag-Spänen gefüllten Ag-Röhren im Kalorimeter ab. Das Kalorimeter ist mit einem 9 l Rüböl enthaltenden Cu-Mantel von 115° umgeben. Der Wasserwert des Kalorimeters wird elektrisch gemessen und häufig kontrolliert.

Ist die mittlere spezifische Wärme der Luft zwischen 0 und  $\delta^\circ$   $c_\delta = c_0 \times (1 + 0,00004 \delta)$  u.  $c_0 = 0,2355$  (REGNAULT), so erhalten die Vf. folgende Werte:

	Wasserdampf	
	Luft	beob. ber.
Zwischen 110 und 270° . . . . .	1,940	0,4639 0,4623
„ 110 und 440° . . . . .	1,958	0,4713 0,4696
„ 110 und 620° . . . . .	1,946	0,4717 0,4773
„ 110 und 820° . . . . .	1,998	0,4881 0,4859.

$c_p = 0,4460 (1 + 0,000 09_s \vartheta)$ . LANGEN fand einen weit stärkeren Temperaturanstieg (0,000 27). Legen die Vf. den aus Explosionsverss. für Luft gefundenen Temperaturkoeffizienten 0,000 08<sub>s</sub> zu Grunde, so finden sie für Wasserdampf  $c_p = 0,4410 (1 + 0,000 14_s \vartheta)$ . (Ann. der Physik [4] 18. 739—56. 12/12. [13/11.] 1905. Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) W. A. ROTH-Berlin.

M. G. Levi und M. Voghera, *Über die elektrolytische Bildung der Hyposulfite*. Die früheren Arbeiten werden zusammengestellt und durchgesprochen. Während der molekulare Schwefel wenig aktiv ist, reagiert das S'-Ion leicht. Trennt man eine konz. Na<sub>2</sub>S-Lsg. und eine konz. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. durch ein Diaphragma u. taucht in erstere die Kathode, in letztere die Anode, so muß sich leicht Hyposulfit bilden, doch kann anodisch auch Sulfat und Dithionat entstehen. Die Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. wird schwach alkal. gehalten; als Elektroden dienen glatte Pt-Bleche. In der Anodenfl. wird anfangs Sulfit, Sulfat u. Hyposulfit bestimmt, später, da sich stets ein wenig Dithionat bildet, wird das Thiosulfat durch HCl zersetzt, der Schwefel gewogen u. auf Thiosulfat umgerechnet. Die Stromausbeute an Thiosulfat schwankt — ziemlich unabhängig von der Stromdichte — je nach der Temperatur zwischen 9 u. 13%, und ist beim Arbeiten ohne Diaphragma ca. 16%. Mit Diaphragma erhält man bei 25° die beste Ausbeute. Die Bildungsgeschwindigkeit von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus S + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ohne Elektrolyse ist weit geringer, sie wächst rasch mit steigender Temperatur. Durch besondere Verss. wird festgestellt, daß sich Tri- und Tetrathionat bei der Elektrolyse unter den gegebenen Verhältnissen nicht bilden können. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 433—43. 5/11. 1905. Inst. f. allem. Chem. Univ. Padua.) W. A. ROTH-Berlin.

W. C. D. Whetham, *Elektrisches Leitvermögen von verdünnten Schwefelsäurelösungen*. Das Äquivalentleitvermögen von Neutralsalzen erreicht in verd. Lsgg. einen maximalen Grenzwert, das von SS. und Alkalien nimmt jedoch nach Überschreitung eines Maximums wieder ab. Die Ursache ist die Rk. des gel. Stoffes mit den Verunreinigungen selbst des reinsten W., z. B. mit CO<sub>2</sub>. Zur Unters. dieser Erscheinung hat Vf. das Leitvermögen von verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in reinem W. und in Lsgg. von Verunreinigungen (CO<sub>2</sub> und KCl) untersucht. In jedem Falle wurde das Leitvermögen des W. in Abzug gebracht. Die Leitfähigkeit der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ändert sich nicht durch Kochen des W. unter vermindertem Druck und Entfernung der CO<sub>2</sub>, obwohl hierdurch die Leitfähigkeit des W. kleiner wird. Ebenso wenig wird sie durch Zusatz von KCl verändert; geringe Mengen von CO<sub>2</sub> vermindern sie

$m$	$K_{18}^{\circ}$	$\frac{K}{m}$ (korr.)
0	$1,005 \cdot 10^{-6}$	—
$2,877 \cdot 10^{-5}$	$1,075 \cdot 10^{-5}$	338,6
$6,100 \cdot 10^{-5}$	$2,324 \cdot 10^{-5}$	364,5
$1,416 \cdot 10^{-4}$	$5,445 \cdot 10^{-5}$	377,5
$2,835 \cdot 10^{-4}$	$1,077 \cdot 10^{-4}$	376,4
$6,114 \cdot 10^{-4}$	$2,277 \cdot 10^{-4}$	370,8.

jedoch ganz beträchtlich. Das benutzte W. wurde unter allen Vorsichtsmaßregeln destilliert und in einer Jenaer Flasche aufbewahrt. Sein Leitvermögen betrug  $0,9-1,0 \cdot 10^{-6}$ . In allen Fällen nahm in den sehr verd. Lsgg. das Leitvermögen mit steigender Verdünnung stark ab, wie z. B. die in der Tabelle angegebenen, in reinem W. erhaltenen Zahlen zeigen.

Da die völlige Befreiung des W. von  $\text{CO}_2$  durch mehrmaliges Kochen im Vakuum — das erhaltene W. besaß ein Leitvermögen von  $0,57 \cdot 10^{-6}$  — die Form der Äquivalentleitfähigkeitskurve nicht im mindesten verändert, kann die Abnahme mit steigender Verdünnung nicht durch den  $\text{CO}_2$ -Gehalt bedingt sein. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 577—83. 6/12. [16/11.\*] 1905.) SACKUR.

Thomas Slater Price, „Caros Sulfomonopersäure“. Bisher konnte für CAROS Sulfomonopersäure nicht zwischen den beiden Formeln  $\text{H}_2\text{SO}_5$  und  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  unterschieden werden. Diese Entscheidung mußte sich durch Analyse des reinen Kaliumsalzes treffen lassen, das entweder  $\text{KHSO}_5$  oder  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$  sein mußte. Das reine K-Salz liefs sich zwar nicht darstellen, war aber ein Gemisch desselben mit anderen K-Salzen. In diesem Gemisch liefs sich das Verhältnis der vorhandenen Konstituenten bestimmen. Die analytischen Ergebnisse aus diesem Gemisch deuten darauf hin, dafs die richtige Formel  $\text{H}_2\text{SO}_5$  ist. (Proceedings Chem. Soc. 21. 299. 15/12. 1905.) POSNER.

Franz Weidert, *Über den Einfluss der Belichtung auf die thermoelektrische Kraft des Selens*. Vf. trägt ganz dünne Schichten von Se auf vollkommen isolierende Unterlagen auf und bringt an den Enden Pt-Drähte an. Schiefer u. Ton der Berliner Porzellanmanufaktur genügen nicht als Isolatoren. Vf. gibt im Original Zahlen für die spezifischen Widerstände an. Biskuitporzellan der Berliner Manufaktur mit einem spezifischen Widerstand von  $15000 \times 10^8$  Ohmcentimeter isoliert genügend und wird, wenn es aufgeraut ist, vom geschmolzenen Se benutzt. Untersucht wird hauptsächlich die Modifikation II (in WERNER SIEMENS-Zählung, D. 4,796), doch genügte eine Erhitzung von  $\frac{1}{2}$ —2 Stdn. zum Sensibilisieren, während SIEMENS 10 Stdn. angibt. Die Thermolemente Se—Pt werden mittels Os-Lampen beleuchtet (22—442 Meterkerzen). Die Pole können durch dampf- oder wasserdurchströmte Röhren erwärmt oder abgekühlt werden. Der Widerstand u. die Thermokraft bei verschiedenen (ebenfalls elektrisch gemessenen) Temperaturdifferenzen und Beleuchtungsstärken wird gemessen, erstere elektrometrisch, letztere direkt galvanometrisch. Bezüglich der Einzelheiten der Messmethode (Schaltung, Instrumente etc.) sei auf das sehr ausführliche Original verwiesen. Die Trägheit der Einstellung ist beim Se, auch bei wachsender Belichtung, sehr störend.

Die thermoelektrische Kraft von Se II ändert sich infolge der Belichtung; sie nimmt zwischen 0 und 442 Meterkerzen um 3—4% ab. Auch der Widerstand nimmt bei wachsender Beleuchtung zuerst rasch, dann langsam ab. Nach dem Ausschalten der Lampen steigt Widerstand und thermoelektrische Kraft wieder an. Der spezifische Widerstand im Dunkeln beträgt  $23,93 \times 10^4$  Ohmcentimeter im Mittel, die thermoelektrische Kraft im Dunkeln pro Grad 1128,8 Mikrovolt im Mittel. Bei der Herst. der Präparate war die B. von Seleniden ausgeschlossen, da die Pt-Drähte erst nach dem Erkalten des Se an den Enden angebracht wurden; also kann die Lichtempfindlichkeit keine chemische Ursache haben, wie früher angenommen wurde.

Präparate der Modifikation I des Se erlaubten keine Messung. Ihr spezifischer Widerstand ist ca. 37-mal so groß wie der von Se II. Die beiden Enden zeigen leicht auch bei ganz derselben Temperatur eine EMK., u. die Präparate sind leicht

polarisierbar. (Ann. der Physik [4] 18. 811—49. 12/12. [Juni] 1905. Berlin. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Berlin.

Oechsner de Coninck und Chauvenet, *Einwirkung von Glucose auf selenige Säure*. Dampft man eine wss. Lsg. von Glucose und seleniger S. oder Selensäure vorsichtig ein, so beobachtet man zunächst das Auftreten einer roten Färbung und darauf die Abscheidung von sehr fein verteiltem, *amorphem, braunrotem Selen*. Dieses Se geht durch doppelte oder dreifache Filter hindurch und setzt sich nur äußerst langsam zu Boden; die Fl. ist im durchfallenden Licht grün, im auffallenden Licht rotbraun. — Nachdem sich sämtliches Se abgesetzt hatte, wurde ein Teil der klaren, hellgelben Fl. dekantiert. Nach einigen Tagen hatte diese ein rotbraunes, sehr lockeres Se abgeschieden, welches Vff. als *kolloidales Selen* ansprechen, da es sich in W. teilweise wieder mit roter Farbe löste. Nach und nach ballte es sich zusammen und verlor zum Teil seine Fähigkeit zur Emulsionsb. — Dampft man die Glucose- $\text{H}_2\text{SeO}_3$ -Lsg. auf offenem Feuer ein, so scheidet sich, wenn die Fl. etwas überhitzt wird, das Se augenblicklich ab; es erweicht sodann, ohne richtig zu schm., und bläht sich stark auf, indem es die Konsistenz von geschmolzenem Siegelack annimmt. In diesem Zustande wird es von k. W. gehärtet, aber nicht angegriffen, von h. W. dagegen von neuem erweicht und schließlich in demselben emulsionsartig verteilt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur unl. in reinem  $\text{CS}_2$ . Mehrstündiges Erhitzen auf  $85\text{--}90^\circ$  ist ohne Einfluß auf die wss. Selenemulsion; wird die Fl. jedoch einige Minuten gekocht, so tritt eine geringe Abscheidung von schwarzem Se ein. Letzteres ist mikrokristallinisch und unl. in reinem  $\text{CS}_2$ , nimmt aber in Berührung mit dieser Fl. einen rötlichen Schimmer an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1234—35. [26/12.\* 1905].) DÜSTERBEHN.

F. P. Treadwell u. W. A. K. Christie, *Neubestimmung der Dichte des Chlorgases*. (Z. f. angew. Ch. 18. 1934—35. — C. 1906. I. 117.) W. A. ROTH-Berlin.

George F. Jaubert, *Einwirkung von Acetylen auf Jodsäureanhydrid*. In analoger Weise wie CO reagiert Acetylen auf Jodsäureanhydrid, und zwar gemäß der Gleichung:  $\text{J}_2\text{O}_5 + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{J}_2 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . 1 Vol.  $\text{C}_2\text{H}_2$  wirkt also auf  $\text{J}_2\text{O}_5$  ebenso energisch, wie 5 Vol. CO. Bei dem Nachweis von CO nach dem Verf. von LÉVY und PÉCOUL (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 98; C. 1905. I. 561) ist also darauf Rücksicht zu nehmen, daß bei Ggw. von Acetylen die CO-Best. zu falschen Resultaten führen kann. Spuren von Acetylen färben nicht nur das Chlf. dunkel karminrot, sondern erzeugen auch in der  $\text{J}_2\text{O}_5$ -Röhre einen reichlichen Nd. von Jodkristallen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1233—34. [26/12.\* 1905].) DÜSTERB.

Armand Gautier, *Über die Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft durch Jodsäureanhydrid*. Im Anschluß an die Mitteilung von JAUBERT (s. vorst. Ref.) macht Vf. darauf aufmerksam, daß er bereits 1898 (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 936. 1303; C. 98. I. 999; II. 62) nachgewiesen habe, daß  $\text{J}_2\text{O}_5$  bei  $35^\circ$  durch Acetylen ebenfalls reduziert würde. Auch habe er den Weg angegeben (Ann. Chim. Phys. [7] 22. 26. 71. 73), einen dadurch entstandenen Fehler in der CO-Best. zu korrigieren. — In der Atmosphäre der Straßen ist Acetylen in durch die erwähnte Methode nachweisbaren Mengen nicht enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 15. [2/1.\*].) DÜSTERBEHN.

Paul Lebeau, *Über eine neue Verbindung: das Bromfluorid,  $\text{BrF}_3$* . Die Darst. des Bromfluorids wurde unter Benutzung folgenden App. ausgeführt. Ein gläserner Zylinder von 4—5 cm Weite und 9 cm Höhe war durch einen hohlen, aufgeschliffenen X. 1.

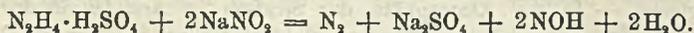
Deckel verschlossen, der eine vertikale und eine seitliche Röhre trug. Die erstere Röhre führte zu dem aus Platin hergestellten Entwicklungsgefäß des Fluors, die zweite stand mit einem durch fl. Luft gekühlten System von Röhren in Verb., welche das Eindringen von Luftfeuchtigkeit verhindern sollten. Das Brom befand sich in einem kleinen Platinschiffchen in dem gläsernen Zylinder derart, daß die Fluorröhre in das Innere des Schiffchens hineinragte. Nachdem die Verbindungsstellen durch eine leicht schm. Legierung gedichtet waren, erfolgte die Einw. des Fluors auf das Brom unter Lichtabschluß bei 0°. Nach beendigter Einw. wurde der App. mit fester CO<sub>2</sub> gekühlt, das Schiffchen mit dem erstarrten Bromfluorid rasch herausgenommen und in ein Glas mit eingeriebenem Glasstöpsel gebracht. Durch W. und Alkalien wird die Verb. unter Entw. von O und B. von HF, HBrO und Spuren von HBrO<sub>3</sub> zers.; die Analyse führte zur Formel BrF<sub>3</sub>. Farblose, stark rauchende, die Haut heftig angreifende Fl., die beim Abkühlen zu einer aus langen Prismen zus. Kristallm. erstarrt, F. 4—5°. Das Bromfluorid ist sehr reaktionsfähig, ähnlich wie das Fluor; wie dieses verbindet es sich mit Si in der Kälte unter starken Glüherscheinungen u. reagiert mit einer großen Anzahl von Elementen u. Verbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1018—20. [11/12.\* 1905.]) DÜSTERBEHN.

**Alexander Scott**, *Notiz über das Atomgewicht des Stickstoffs*. Durch Titration von Ammoniumbromid gegen Silber erhielt Vf. (J. Chem. Soc. London 79. 154; C. 1901. I. 558) Resultate, welche von denen von STAS bedeutend abweichen:

NH <sub>4</sub> Cl = 53,532 (STAS)	53,516 (SCOTT)
N = 14,045    "	14,029    "
NH <sub>4</sub> Br = 98,032   "	97,995    "
N = 14,047    "	14,010    "

Während jedoch die Resultate von STAS untereinander übereinstimmen, tun dies diejenigen des Vfs. nicht. Die Werte hängen ab von der Richtigkeit der Atomgewichte für Chlor und Brom, die mit 35,457 u. 79,995 in Rechnung gestellt sind. Durch die neuen Bestst. von RICHARDS und WELLS über das Atomgewicht des Chlors zu 35,473 wird die Differenz auf dieselbe Größe herabgedrückt, wie bei STAS. Aus dem Ammoniumchlorid berechnet sich danach das Atomgewicht des Stickstoffs zu 14,013. Vf. wendet sich dann gegen die Behauptung von RICHARDS (Proc. Amer. Phil. Soc. [1904.] 43. 116), daß der Wert für N zwischen 14,02 und 14,04 liegen müsse, und betont, daß die von ihm verwandten Chemikalien völlig rein gewesen seien. (Proceedings Chem. Soc. 21. 309—10. 4/1.) POSNER.

**E. Francke**, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazin*. (Vorläufige Veröffentlichung.) Beim Versetzen einer konz. Lsg. von Hydrazinsulfat mit einer ebenfalls konz. Lsg. von Nitrit erfolgt schon in der Kälte heftige Entwicklung von Stickoxydul. Die zurückbleibende Fl. enthält Ammoniak. Quantitative Bestst. ergaben, daß auf 1 Mol. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 1 Mol. N<sub>2</sub>O und 1 Mol. NH<sub>3</sub> entsteht. Die Rk. verläuft also nach der Gleichung: N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + HNO<sub>2</sub> = N<sub>2</sub>O + NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Dieses Ergebnis stimmt nicht überein mit den Angaben von DE GIBARD u. DE SAPORTA, C. 1904. II. 731, wonach die Rk. noch folgendem Schema verlaufen soll:



Der Gegenstand wird vom Vf. noch weiter bearbeitet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4102. 29/12. [8/12.] 1905. Charlottenburg. Techn. Hochschule.) PRAGER.

**C. Hugot**, *Einwirkung von Ammoniakgas auf Phosphortribromid und Phosphorjodid*. Fl. NH<sub>3</sub> reagiert etwas unterhalb -70° mit PBr<sub>3</sub> im Sinne der Gleichung:

$15\text{NH}_3 + \text{PBr}_3 = 3(\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3\text{NH}_3) + \text{P}(\text{NH}_2)_3$ . Durch rasches Waschen mit fl.  $\text{NH}_3$  läßt sich das  $\text{NH}_4\text{Br}$  entfernen. Das ungel. bleibende gelbliche, amorphe *Phosphoramid*,  $\text{P}(\text{NH}_2)_3$ , zerfällt bei  $0^\circ$  langsam in braunes *Phosphorimid* und  $\text{NH}_3$ :  $2\text{P}(\text{NH}_2)_3 = \text{P}_2(\text{NH})_2 + 3\text{NH}_3$ . Das Phosphorimid zers. sich in der Hitze langsam weiter; im Vakuum geht es zwischen  $250$  und  $300^\circ$  in einen rötlichen Körper über, der sich bei Dunkelrotglut unvollständig in P und N zers. — In analoger Weise reagiert  $\text{PJ}_3$  auf fl.  $\text{NH}_3$  oberhalb  $-65^\circ$ , jedoch ist das entstehende Phosphoramid in dem ammoniakalischen Jodammonium l.; es zers. sich langsam in dieser Fl. unter Abscheidung von Phosphorimid, welches in diesem Lösungsmittel weniger ll. ist, als das Phosphoramid. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1235—37. [26/12.\* 1905].) DÜSTERBEHN.

**G. Tammann**, *Über das Haften von heißem Holzkohlepulver an kalten Körpern*. Taucht man in heißes, ausgeglühtes Holzkohlepulver einen kalten Stab aus beliebigem Material, so bedeckt er sich mit einer Schicht Pulver, deren Dicke mit der Temperaturdifferenz zwischen Stab u. Pulver wächst. Nach einiger Zeit, wenn die Temperaturdifferenz klein geworden ist, fällt das Pulver ab. Kein anderes Pulver zeigt die Erscheinung. Elektrische Anziehung spielt dabei keine Rolle, ebensowenig eine Okklusion von Gas, das den Stab umgibt, durch die Holzkohle. (Ann. der Physik [4] 18. 856—59. 12/12. [12/11.] 1905. Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie.) W. A. ROTM-Berlin.

**L. Ouvrard**, *Über die Calciumbromborate*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 351; C. 1905. II. 809). Schm. man 1 Mol. Borsäureanhydrid mit 2 Mol.  $\text{CaBr}_2$  zusammen und läßt die M. langsam erkalten, so erhält man nach der Behandlung mit k. W. optisch aktive Nadeln oder Prismen von der Zus.  $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{CaBr}_2$ , kaum angreifbar durch h. W. oder stark verd. Essigsäure, l. dagegen selbst in stark verd. Mineralsäuren. Die gleiche Verb. bildet sich, wenn man dem obigen Gemisch von  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaBr}_2$  nicht mehr als 0,5 Mol.  $\text{CaO}$  zusetzt. Erhöht man jedoch die  $\text{CaO}$ -Menge auf 1 Mol., so kristallisieren durchscheinende, kaum optisch aktive, durch W. wenig veränderliche Oktaeder von der Zus.  $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{CaBr}_2$  aus, ll. in verd. Essigsäure. Erreicht die  $\text{CaO}$ -Menge 2 Mol. auf 1 Mol.  $\text{B}_2\text{O}_3$  und 2 Mol.  $\text{CaBr}_2$ , so erhält man Prismen des zweibasischen Borats  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ . Steigt bei gleichbleibender  $\text{CaO}$ - und  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Menge die  $\text{CaBr}_2$ -Menge auf 6—8 Mol., so entsteht wiederum das zuletzt beschriebene Bromborat. Bei einem Verhältnis von 3 Mol.  $\text{CaO}$  auf 1 Mol.  $\text{B}_2\text{O}_3$  endlich kristallisiert das dreibasische Borat,  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ , aus. Ein dem Calciumchlorborat  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2$  entsprechendes Bromborat liefs sich auf keine Weise erhalten. — Die Verss. zur Darst. korrespondierender Calciumjodborate verliefen ergebnislos. Die einzigen Reaktionsprodd. waren das Di- und Tricalciumborat,  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ , bzw.  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1022—24. [11/12.\* 1905].) DÜSTERBEHN.

**A. Joannis**, *Untersuchungen über das Natrium- und Kaliumammonium*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 90. I. 155. 210; 91. I. 568; 92. I. 149. 664; 93. II. 254. 354; 94. I. 853; II. 834.) Nachzutragen ist folgendes. Das Natrium- und Kaliumammonium ist fest und bei  $0^\circ$  l. in ca. 4 Tln. fl.  $\text{NH}_3$ . Die Farbe dieser Verbb. schwankt je nach dem Einfallswinkel des Lichtes zwischen Kupferrot und Messinggelb. Die Dampfspannung der gesättigten Lsgg. dieser Verbb. in fl.  $\text{NH}_3$  stimmt genau mit deren Dissociationsspannung bei der gleichen Temperatur überein. Die Bestst. des Mol.-Gew. in fl.  $\text{NH}_3$  nach der statischen und dynamischen Methode ergaben, nachdem festgestellt worden war, daß in einer Lsg. von Naphtalin in fl.  $\text{NH}_3$  letzteres sich als ein n. Lösungsmittel verhält, die Werte  $(\text{NH}_3\text{Na})_2$ , bzw.  $(\text{KNH}_2)_2$ ; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 115. 820.

Die Bestat. des Lösungskoeffizienten nach GAY-LUSSAC (I.) und ÉTARD (II.) lieferten folgende Werte:

Temperatur:	Natriumammonium				Kaliumammonium	
	−23°	0°	+5°	+9°	0°	+8,44°
I. . . . .	60,5	56,4	56,0	55,4	99,5	97
II. . . . .	37,7	36,07	35,9	35,7	49,9	49,4

Bestimmt wurden ferner die Dissociationsspannungen der beiden Körper bei verschiedenen Temperaturen.

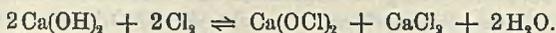
Die *Verb.* Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reagiert mit CO<sub>2</sub> im Sinne der Gleichung:



sie wäre daher zur Verbesserung der Luft in mit Menschen gefüllten Räumen sehr geeignet. — Kaliumammonium löst Na bei 0° allmählich auf, und nach dem Verdunsten des NH<sub>3</sub> bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibt eine K-Na-Legierung. — Natriumammonium reagiert mit überschüssigem Pb unter B. der *Verb.* Pb<sub>2</sub>Na·2NH<sub>3</sub>, die bei gewöhnlicher Temperatur in NH<sub>3</sub> und Pb<sub>2</sub>Na zerfällt. Letztere *Verb.* oxydiert sich an der Luft rasch unter Wärmeentw. In Ggw. von überschüssigem Natriumammonium entsteht neben Natriumamid die graublau, sich an der Luft ebenfalls sehr rasch oxydierende *Verb.* PbNa<sub>2</sub>. Überschüssiges Kaliumammonium bildet die *Verb.* Pb<sub>2</sub>K<sub>2</sub>. — Aus Hg und überschüssigem Natriumammonium erhielt Vf. die kristallinische *Verb.* Hg<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>, aus Hg und überschüssigem Kaliumammonium die *Verb.* Hg<sub>2</sub>K. — Die Zers. des *Kalium-*, bezw. *Natriumcarbonyls* erfolgt im Sinne der Gleichung: 4NaCO = Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>O + 3C. (Ann. Chim. Phys. [8] 7. 5—118. Jan.)

DÜSTERBEHN.

W. Tiesenholt, *Über die Zusammensetzung des Chlorkalks. Zweite Mitteilung.* In Fortsetzung früherer Unterss. (J. f. pr. Chem. [2] 65. 512; C. 1902. II. 326) bringt Vf. neue Belege zu Gunsten seiner Auffassung des Chlorkalks als eines Prod. folgender umkehrbarer Rk. zwischen Cl und Kalkhydrat:



Es sind dies: 1. Die Entw. von Cl sowohl aus Chlorkalk wie aus Gemischen von Ca(OCl)<sub>2</sub>, resp. LiOCl mit CaCl<sub>2</sub> bei Einw. von Feuchtigkeit wie auch von CO<sub>2</sub>. — 2. Trennung des Chlorkalks beim Schlämmen in CCl<sub>4</sub> in zwei Pulver von verschiedener D. und verschiedenem Gehalt an aktivem Cl. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 834—62. 26/11. 1905. Petersburg. Technolog. Inst.) v. ZAWIDZKI.

Guntz, *Über eine neue Darstellungsweise von Barium.* Vf. stellte chemisch reines Barium durch Zers. des Bariumhydrürs in folgender Weise dar. Man bereitet zunächst aus Bariumamalgam durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum möglichst reines Ba, läßt dann reinen, trockenen H hinzutreten, welcher vom Metall rasch absorbiert wird, hält die Temperatur mehrere Stunden auf etwa 900° und erhitzt dann stärker, bis zum F. des Hydrürs (ca. 1200°). Hat man ein eisernes Schiffchen mit ebenem Boden benutzt und nicht mehr als 20 g Metall in Arbeit genommen, so erhält man ein völlig Hg-freies Hydrür. Dieses Hydrür erhitzt man in einer an einem Ende geschlossenen, eisernen Röhre, welche sich in einer Porzellanröhre befindet, im Vakuum langsam auf 1200°. Vor der Öffnung der eisernen Röhre, aber ohne diese zu berühren, bringt man dort, wo sich die Ba-Dämpfe entwickeln, eine durch fließendes W. gekühlte Röhre aus poliertem Stahl an; auf dieser Röhre lagert sich das Ba durch langsame Sublimation in kristallinischer Form ab und läßt sich später leicht abnehmen. Das so gewonnene Ba ist silberweiß und absolut

rein; D. 3,78. — Auf die gleiche Weise läßt sich auch reines *Strontium* darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1240—41. [26/12.\* 1905.]) DÜSTERBEHN.

Em. Vigouroux, *Einwirkung von Silicium auf reines Aluminium; seine Einwirkung auf unreines Aluminium; Silicoaluminiumverbindungen*. Si und Al, welche in reinem Zustande sich nicht miteinander zu Aluminiumsiliciden zu verbinden im stande sind, vereinigen sich häufig in Ggw. eines dritten Metalls, d. h. einer Verunreinigung des Al, zu gut definierten, kristallinischen Silicoaluminiumverbb. Zur Darst. der letzteren kann man entweder die 3 Körper in einem Reverberierofen in einer H-Atmosphäre zusammenschmelzen oder die pulverisierten Silikate, bezw. Gemische von  $\text{SiO}_2$  und Oxyd nach dem Thermitverf. reduzieren oder aber Al auf ein Gemisch von  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  mit den betreffenden Metallen, Oxyden oder Sulfiden im PERROTschen Ofen einwirken lassen. Zur Isolierung der gebildeten Verb. behandelt man die Reaktionsmasse abwechselnd mit verd. HCl und verd. Natronlauge, in einigen Fällen nur mit letzterer. Dargestellt wurden die Silicoaluminiumverbb. des Fe, Ni, Co, Cr, Mn, Mo, W, V, U, Ti; Pb, Sn, Sb und Bi lieferten derartige Verb. nicht. Diese Silicoaluminiumverbb. sind wie die Silicide im allgemeinen metallisch glänzende, schwere, harte, brüchige, kristallinische Körper, die zum Teil im Reverberierofen in einer H-Atmosphäre schm., gegen wss. Alkalien sämtlich, gegen verd. und konz. SS. in der Mehrzahl beständig sind, von HF jedoch im allgemeinen angegriffen werden. — Die B. dieser Silicoaluminiumverbb. führt dazu, die Verwendung von Tongefäßen in allen Fällen zu verwerfen, wo es sich um die Darst. von Körpern handelt, welche zur B. von Silicoaluminiumverbb., z. B. V, W, Ti, befähigt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 951—53. [4/12.\* 1905.]) DÜSTERB.

Mario Levi-Malvano, *Die Hydrate des Berylliumsulfats*. Das aus  $\text{BeSO}_4$ -Lsgg. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  niedergeschlagene Berylliumoxyd aus Berylliumsulfattetrahydrat ist ganz weiß, das aus Hexahydrat blau. Das Hexahydrat kristallisiert von selbst nur aus stark übersättigten Lsgg. aus; meist fällt beim Zusatz von Hexahydrat zu Tetrahydratlsgg. Hexa- + Tetrahydrat aus. Vf. stellt die Fälle zusammen, in denen bei der gleichen Temperatur zwei Sulfate mit verschiedenem Wassergehalt bestehen können, ohne dafs ein Umwandlungspunkt existiert (Na, Th, Be, Cd). Reines Hexahydrat zeigt wenig Neigung, sich in Tetrahydrat umzuwandeln, u. kann aus seinen Lsgg. innerhalb eines weiten Temperatur- und Konzentrationsintervalls wiedergewonnen werden. Der kryohydratische Punkt liegt bei ca.  $-30^\circ$ . Ein höheres Hydrat scheint nicht zu existieren. Die Löslichkeitskurve des Hexahydrats wird bis  $77^\circ$  verfolgt. Der F. des oktaedrischen Hexahydrats ist  $78,8^\circ$ . Bei ca.  $77,4^\circ$  schneidet die Kurve des Hexahydrats die des Bihydrats.

Die Kristalle des Tetrahydrats ähneln denen des Hexahydrats. Sein kryohydratischer Punkt ist  $-21^\circ$ , sein Umwandlungspunkt in das Bihydrat  $113,6^\circ$ . Seine Löslichkeitskurve ist der des Hexahydrats parallel und liegt unterhalb jener. Der Unterschied der Löslichkeiten ist gering, und bei der langsamen Umwandlung des Hexahydrats kann man dies kaum als labil ansprechen.

Die Löslichkeitskurve des Bihydrats wird zwischen  $77,4$  und  $120^\circ$  bestimmt. Bei  $158^\circ$  wandelt es sich teilweise in das Monohydrat um. In zugeschmolzenen Röhren liegt der Umwandlungspunkt, dem höheren Druck entsprechend, tiefer. Das Monohydrat verliert erst bei ca.  $220^\circ$  nach vielen Stunden sein W. vollständig. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 502—10. 19/11. 1905. Berlin. Wissenschaftl. Lab. ROSENHEIM.) W. A. ROTH-Berlin.

G. Wyroubow und A. Verneuil, *Untersuchungen über die Chemie der seltenen Erden*. I. Teil. Diese Arbeit gibt einen Rückblick über eine Reihe früherer Ver-

öffentlichungen (cf. die Register der früheren Jahre) u. eine Vervollständigung der Unterss. I. Zunächst beschäftigen sich die Vff. mit einer Klassifikation der Salztypen und besprechen saure und basische Salze unter besonderer Berücksichtigung von Doppelsalzen, wie  $\text{Co}_2\text{Cy}_{13}\text{Ba}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  u. des isomorphen  $\text{Co}_2\text{Cy}_{13}\text{Ba}_3 \cdot \text{BaCl}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , welche zur gleichen Kategorie wie  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  gehören, und deren gemeinsames Merkmal die Unbeständigkeit gegen W. ist. Eine zweite Kategorie bilden die Salze der Metasäuren, wie  $(\text{SnO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{SO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , u. der Pyrosäuren,  $(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , und z. B. Polychromsäure. Ihr gemeinsames Kennzeichen ist die Zweibasigkeit. Entsprechend existieren auch Verb., in denen mehrere Mol. Base auf 1 Mol. S. kommen, wie in  $(\text{PbO})_2\text{SO}_3$ ,  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_2\text{SO}_3$  oder  $(\text{PbO})_6\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $(\text{PbO})_3\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $(\text{PbO})_2\text{N}_2\text{O}_5$ . Diese Auffassung der Salze hat durch Unterss. FORCRANDS eine Stütze gefunden, der die Existenz von basischen Verb., wie  $(\text{ZnO})_4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{CuO})_4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{PbO})_3\text{H}_2\text{O}$ , nachgewiesen hat; diese haben sich als sehr beständig und als deutlich verschieden von den einfachen Verb. erwiesen. Als letzte Kategorie werden endlich die unmittelbar an die vorstehenden sich anschließenden Verb. betrachtet, indem sie kondensierte Mol. enthalten, aber dadurch charakteristisch verschieden sind, daß sie ohne Ausnahme der Klasse der Kolloide zugehören; sie haben trotz der Menge ihres basischen Gehalts durchweg saure Rk. Sie geben nach Ansicht der Vff. den Schlüssel zum Verständnis der ganzen Chemie der seltenen Erden.

II. BÉCHAMP hat schon vor langer Zeit gezeigt, daß  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sich in großer Menge in  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. auflöst. Die Vff. haben festgestellt, daß in einer dialysierten derartigen Lsg. das Verhältnis des Cl : Oxyd = 1,52 : 100, und daß, analog wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Cl} = 14 : 1$ , auch eine Lsg.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{HNO}_3$  darstellbar ist. Wichtig ist aber der Umstand, daß niemals die S. durch Dialyse ganz zu beseitigen ist, und daß die Verb. von GRAHAM saure Rk. hat und durch SS. gefällt wird. Nur die ersten Stufen dieser Verb. können ohne Verlust ihrer Löslichkeit trocken erhalten werden, sie sind bei  $100^\circ$  noch stabil und verlieren nicht HCl, sind aber durch W. zersetzbar. Durch Mineralsäure tritt vorübergehend Fällung ein etc. Eine verd. Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  wird beim Erhitzen durch Alkalisulfat fast völlig ihres Eisens beraubt, ebenso wie die obigen Verb. durch doppelte Umsetzung. Die in ihren Eigenschaften so wohl definierten Verb. sind von BÉCHAMP als z. B.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 83\text{Fe}_2\text{O}_3$  angesprochen worden. Nach den Vff. ist diese Ansicht unhaltbar bei Berücksichtigung der sauren Rk., ihrer zers. Wrkg. auf Carbonate, der latenten Ggw. von Cl gegen  $\text{AgNO}_3$ . Andererseits scheint aber auch der Begriff der „Zus. in variablen Verhältnissen“ auf so gut definierte Verb. unzulässig.

III. Die komplexen Verb. sind auffällig den Estern gleich, in denen ebenfalls die Komponenten mit den gewöhnlichen Rkk. nicht nachweisbar sind. Wenn man die Chemie dieser Verb. erfassen will, muß man sich von den alten Vorstellungen über SS., Basen, Salze frei machen u. daran denken, daß die anorganische Chemie durchaus nicht fundamental von der organischen verschieden ist, daß Verb. zwischen organischen und anorganischen Stoffen existieren, und daß gewisse anorganische Stoffe eine große Ähnlichkeit mit organischen haben. Die komplexen Verb. sind merklich verschieden, teils SS. aus mehreren sauren Radikalen, teils Basen, wie Kobaltamine, teils Salze, wie grünes Chromsulfat oder die Oxychlorüre. Das grüne Chromsulfat vermag noch 1, 2, 3 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  so zu binden, daß dessen Rkk. nicht mehr vorhanden sind, es verhält sich also ganz wie gewöhnlicher A. in Äthylschwefelsäure. Die Oxychlorüre und die zahlreichen Verb. der seltenen Erden zeigen aber eine frappante Analogie mit den Estern der organischen Chemie. Der Unterschied gegen die eigentlichen Salze besteht darin, daß diese Träger der Elektrizität sein können, ihre Bestandteile nicht latent sind, und daß sie sich ohne Elimination von W. bilden müssen.  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  kann, je nach den Bedingungen, A.

oder Base sein. An 2 Beispielen wird der mögliche Einwurf entkräftet, daß nur Salze mit Konstitutionswasser obiger Bedingung entsprechen können, u. daß viele Salze ohne Kristallwasser bekannt sind. Letztere sind eben keine wirklichen Salze mehr, sondern Ester. Diese Anschauungen sind geeignet, die wenig wahrscheinliche Ionentheorie überflüssig zu machen, und die Erscheinungen, welche sie erklären sollte, durch Annahme veresterter und verseifeter Verbb. zu deuten.  $\text{Pt}(\text{OH})_4\text{HCl}$  muß die Eigenschaft eines Salzes haben. Ein ähnlicher Stoff existiert nicht, weil, wie BLONDEL gezeigt hat,  $\text{Pt}$ -Hydroxyd ein Stoff mit gemischten Funktionen, nämlich 2 basischen und 2 sauren Hydroxylen, ist, gemäß den basischen oder alkoh. Zuständen. Die n. Verbb. können nur dementsprechend sein:  $\text{Pt}(\text{OH})_2$ ,  $(\text{OH})_2 \cdot 2\text{HCl}$ ,  $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{H}_2$  oder  $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{KOH}(\text{HO})_2$ . Alle  $\text{Pt}$ - $\text{Cl}$ -Verbb. mit 4 $\text{Cl}$  sind komplexe. Jede Einführung von  $\text{Cl}$  in das n.  $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2\text{HCl}$  hat eine Eliminierung von  $\text{W}$ . zur Folge. So ist z. B. der von NORTON und PIGEON erhaltene Stoff  $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kein Chlorür, sondern  $\text{Pt}$ -Tetrachlorsäure.  $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in seiner Funktion vergleichbar mit Weinsäure. Es existiert z. B. davon das Salz  $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{ClAg}$ , u. man kann durch  $\text{HCl}$  den entsprechenden Säureester  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$  herstellen. Mit der Deshydratation von  $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ist eine Polymerisation zu  $\text{Pt}_n\text{Cl}_{4n}$  verbunden, wie sie ähnlich bei Eisenoxyd und Thoroxyd zu beobachten ist. 2 Begriffe werden der C-Chemie entlehnt und in die Mineralchemie eingeführt, nämlich die Kondensation der Oxyde mit teilweiser Deshydratation, vergleichbar der einfachen Ätherbildung, u. die Kombination der Basen u. SS. unter Elimination von  $\text{W}$ . vergleichbar der zusammengesetzten Esterbildung. Hierdurch glauben die Vf., ihre Resultate in Zusammenhang bringen zu können.

IV. Die Frage nach der Größe des Mol. der seltenen Erden scheint den Vf. noch nicht endgültig beantwortet zu sein, da die Stützen zum Teil sehr hypothetisch sind. Hierzu rechnen die Vf. die Argumente, welche auf dem periodischen Systeme basieren, u. Siedepunkt- u. Leitfähigkeitsmessungen. Insonderheit scheinen ihnen die Resultate, welche MUTHMANN für  $\text{Ce}$  und  $\text{La}$  gewonnen, sehr anfechtbar, weil sie von subjektiver Schätzung abhängen. Auch die ernster zu nehmenden Begründungen durch die Tatsache des Zusammenkristallisierens von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  u.  $\text{H}_2\text{O}$  einerseits, u. von den Nitraten der seltenen Erden mit  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  im selben Verhältnis, kann für die Dreiwertigkeit nicht ausschlaggebend sein, weil in anderen Fällen die Oxyde die alkal. Erden ersetzen können. Aus diesem und anderen Gründen ist der Isomorphismus kein chemisches Gesetz, sondern eine Erscheinung der Kristallisation, welche ganz der Molekularphysik angehört. Jedesmal, wenn 2 Kristallstrukturen analog sind, können sie sich in allen Verhältnissen mischen, gleichgültig welches die chemische Zus. der Stoffe ist, denen diese Kristalle gehören. Dieses Gesetz nach MITSCHERLICH in allgemeiner Form kann nichts über die Wertigkeit der Elemente aussagen, darüber kann nur die Chemie selbst Aufschluß geben, die hauptsächlich in der Kenntnis der Funktionen besteht, welche jedes Oxyd beispielsweise unter den verschiedensten Bedingungen zeigen kann.

V. Monoxyde. Deren Hydroxyde sind immer basisch, niemals alkoh., und bilden keine komplexen Verbb. Aber die Monoxyde können durch Polymerisation saure Funktionen erlangen. Die Polymerisation kann nur in alkalischer Lsg. eintreten, in saurer Lsg. können sie nur gesättigte Verbb. geben. Bei Sesquioxiden können die Hydroxyde basische und alkoh. Funktionen haben, oder 4 basisch (alkoh.), 2 sauer sein, wie in  $\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{KOH})_2(\text{OH})_4$ . Die Sesquioxide polymerisieren sich leicht in saurer Lsg. zu II. Verbb. (Eisenchlorüre) u. swl. Verbb. Die Dioxyde  $\text{M}(\text{OH})_2(\text{OH})_2$  haben gemischte Funktionen, teils basisch, teils sauer. Alle Kombinationen der Dioxyde, welche mehr als 2 Atome Metalloid oder einatomiges Metall einschließen, sind komplex. Die Dioxyde kondensieren sich, wie

die Sesquioxyde, sehr leicht in saurer Lsg. zu Metasäuren, welche, wie die Zinnverb., sowohl mit SS. als mit Basen zu ll., sehr stabilen Verb. zusammenzutreten können, z. B.  $M_5O_8(ONa)_2(OH)_2$  und  $M_5O_8(OH)_2(OCl)_2$ . Ihre Carbide sind sehr stabil.

VI. Unter Beachtung dieser und anderer hier nicht wiedergegebener Feststellungen finden die Vff., daß die Zweiwertigkeit allen seltenen Erden ohne Ausnahme eigen ist.

VII. Nach ausschließlicher chemischen Eigenschaften klassifizieren die Vff. die seltenen Erden folgendermaßen:

1. Familie des Th.

2. Familie des Ce:

a) Ce, La, Pr b) Ne, Sa, Ga.

3. Familie des Y:

a) Y, Tb, Yb. b) Er.

Thorium. Die Vff. beschreiben hier die Trennungsverf. für Ce u. Th, wie sie schon in früheren Mitteilungen angegeben worden sind, etwas detaillierter unter Berücksichtigung der verschiedenen Mischungsverhältnisse. Sie diskutieren danach die Zus. der Th-Oxydsalze und glauben, daß nur zweibasische Hydroxyde in der Verb.  $Th_4(OH)_8(H_2O)_2(OH)_2$ , entsprechend der Verb.  $3(ThC_2O_4)ThCl_3 \cdot 10H_2O$  oder  $Th_4O_7N_2O_6$ , welche bei der Trennungsmethode in Betracht kommt, vorhanden sind. Eine Hypothese PISSARJEWSKI'S über den gleichen Gegenstand halten sie für unwahrscheinlich, weil sie auf einem analytischen Fehler basiert.

Metaoxyd. Diese O-Verb. des Th ist früher für ein besonderes Element gehalten worden. Wurde dieser Irrtum auch später aufgeklärt, so hat doch niemand die Analogie dieser Verb. mit den Eisenverb. BÉCHAMPS u. ihre komplexe Natur erkannt. Die Vff. bemühten sich mit Erfolg, die Bedingungen ihrer B. festzulegen. Vgl. dazu das Original. Sie ist körnig, durchsichtig, weiß, ll. in W., nur in konz. Lsg. opaleszierend, trotz geringem Gehalt an Cl von saurer Rk., reagiert nicht mit  $AgNO_3$ , wird dagegen durch sehr verd.  $H_2SO_4$  oder neutrales Sulfat gefällt. Die Verb. ist ein typisches Kolloid, geht nicht durch Membranen, verliert aber langsam seinen Cl-Gehalt als HCl, wobei sie immer l. bleibt, bis auf einen nicht zu beseitigenden Rest. Nach der Analyse ist das Verhältnis in der Zus.  $ThO : Cl : H_2O$  sehr verschieden. Bei Innehaltung bestimmter, im Original angegebener Versuchsbedingungen konnte eine Verb. mit Maximalchlorgehalt gefunden werden, welche konstant der Zus.  $Th_{16}O_7(OH)_{16}Cl_2 \cdot 2ClH$  entsprach, entsprechend der Zus. des zugehörigen Oxyds  $Th_{16}O_7(OH)_{16}(OH)_2$ . Diese Formeln zeigen die Beziehungen zu den Metaverbb. des Eisens, die im Original erschöpfender behandelt werden, ebenso wie die Bemerkungen über den Mechanismus der Kondensation. Die Cl-Verb. des Metathoroxys kann durch Behandlung mit  $HNO_3$  in Nitrat u. durch Behandlung mit verd.  $H_2SO_4$  oder anderen SS. in die entsprechenden Salze umgewandelt werden, z. B.  $Th_{16}O_7(OH)_{16} \cdot H_2SO_4$ .

Das Thoroxyd unterscheidet sich von den Monoxyden anderer seltener Erden dadurch, daß sein Polymeres in Berührung mit SS. nach B. einer komplexen Verb. sehr stabil ist. Die Stabilität der anderen seltenen Erden ist dem Grade nach sehr wechselnd, z. B. geht die Metaverb. des Er schnell in die n. über. Viel verschiedener sind die Unterschiede in den Peroxyden, welche durch  $H_2O_2$  in saurer Lsg. entstehen. (Ann. Chim. Phys. [8] 6. 441—507. Dez. 1905.) MEUSSER.

Ernst Wolff, *Lanthanspektrum*. Vf. untersuchte sehr sorgfältig das Spektrum zweier Lanthanpräparate, die aus verschiedenen Laboratorien stammten, und zwar von Lanthanoxyd und -oxalat. Beide Spektren waren identisch, die Präparate also gleich rein. Die photographische Aufnahme erfolgte mittels der KRUPPSchen Gitteraufstellung und eines ROWLANDSchen Konkavgitters von 6,6 m Krümmungsindizes und 16 000 Linien pro Zoll; das Lanthanpräparat wurde in den Kohlenbogen gebracht. Die ausführliche Tabelle enthält die beobachteten Linien zwischen 2477

und 5762, ihre relativen Intensitäten in empirischen Einheiten von 1—10 u. einen Vergleich mit den Angaben früherer Forscher. Schliesslich wird noch das Bandenspektrum des Lanthans angegeben. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 3. 395—402. Dez. [13/11. 1905]. Bonn. Physik. Inst. der Univ.)

SACKUR.

**Camille Matignon**, *Die Samariumsulfate*. Wird neutrales Samariumsulfat zusammen mit einem Überschuss von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf ca.  $200^\circ$  erhitzt, so hinterbleibt ein aus feinen Nadeln bestehender Rückstand, das saure Sulfat,  $\text{Sm}(\text{HSO}_4)_3$  oder  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ . Das gleiche Salz kristallisiert aus einer Lsg. des neutralen Sulfats in sd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beim Erkalten aus. Beim Glühen entweicht  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Rückbildung des neutralen Sulfats. Letzteres geht beim Erhitzen auf  $1000^\circ$  in das basische Sulfat,  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{SO}_3$  oder  $(\text{SmO})_2\text{SO}_4$ , amorphes, schwach gelbliches Pulver, unl. in W. und verd. k.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , über. Das basische Sulfat ist innerhalb eines ziemlich weiten Temperaturintervalls beständig. — Die Umwandlung des neutralen Sulfats in das basische Salz ist ein ausgezeichneter Weg zur Best. des At.-Gew.; Vf. fand den Wert 150,6 ( $O = 16$ ). — Auf Grund thermochemischer Unterss. berechnet Vf. eine Differenz von  $73^\circ$  zwischen den Zersetzungstemperaturen des neutralen Neodym- und Samariumsulfats. Diese Eigenschaft liesse sich eventuell für eine systematische Analyse eines Sulfatgemisches verwerten, der sich eine Trennung auf Grund der Löslichkeit der neutralen und der Unlöslichkeit der basischen Sulfate anschliessen würde. In der Tat fand Vf. bei einem vorläufigen Vers., dass sich das Neodymsulfat bereits bei  $840^\circ$  zers., während das Lanthansulfat bei dieser Temperatur noch beständig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1230 bis 1232. [26/12.\* 1905].)

DÜSTERBEHN.

**G. Urbain**, *Über das Victorium und die ultraviolette Phosphoreszenz des Gadoliniums*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 521; C. 1905. II. 1222). Ohne Zweifel tritt die Phosphoreszenz hauptsächlich in Gemischen auf, wo gewisse Körper in Spuren als Phosphoreszenzerreger wirken, die grosse M. der Substanz aber Verdünnungsmittel ist. Im allgemeinen ist der Erreger (Mn, Sm, Eu, Tb etc.) in reinem Zustande nicht oder nur äusserst schwach phosphoreszierend, ebenso das Verdünnungsmittel, wie Ca, Al, Gd, Y etc. Die Phosphoreszenz ist im vorliegenden Fall eine Eigenschaft des Atoms. Die Erreger besitzen im allgemeinen Absorptionsspektren, die Verdünnungsmittel gewöhnlich keine, wenigstens, wie beim Gadolinium, nicht in dem Teil des Spektrums, wo die Phosphoreszenz der Erreger auftritt. W. CROOKES, der im Ultraviolett des Gadoliniumspektrums eine schwache Phosphoreszenz beobachtet hat, schrieb diese einem neuen Element, dem Victorium zu. Nach Ansicht des Vfs. ist diese ultraviolette Phosphoreszenz aber eine charakteristische Eigenschaft des Gadoliniumspektrums selbst. Mischt man nämlich eine geringe Menge von Gadoliniumerde mit viel Kalk, so werden die Phosphoreszenzbänder des Ultraviolett nicht schwächer, sondern stärker. Die von W. CROOKES Victorium genannte Substanz dürfte daher ein gadoliniumhaltiges Gemisch sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 954—58. [4/12.\* 1905].)

DÜSTERBEHN.

**H. Baubigny**, *Über das salzbildende Oxyd des Nickels*. BELLUCCI u. CLAVARI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 234; C. 1905. II. 1156) haben aus ihren Unterss. über das Nickeloxyd gefolgert, dass das Ni nur ein höheres Oxyd, das  $\text{NiO}_2$  bildet, und dass das Sesquioxid,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , und das salzbildende Oxyd,  $\text{Ni}_3\text{O}_4$ , lediglich Gemische von  $\text{NiO}$  und  $\text{NiO}_2$  seien und daher aus der Literatur gestrichen werden sollten. Vf., der das Oxyd  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  zuerst (C. r. d. l'Acad. des sciences 87. 1082) dargestellt hat, tritt dieser Schlussfolgerung, soweit sie das erwähnte Oxyd betrifft, entgegen. Erhitzt man  $\text{NiCl}_2$  in einem O-Strom auf  $350\text{--}400^\circ$ , so hinter-

bleiben stets Oktaeder von der Zus.  $\text{Ni}_3\text{O}_4$ . Von den auf die gleiche Weise erhältlichen Verbb. des Fe, Mn und Co unterscheidet sich das  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  nur dadurch, daß es durch höhere Temperaturen in das Oxyd verwandelt wird, ohne daß seine Rückverwandlung möglich ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1232—33. [26/12.\* 1905].)

DÜSTERBEHN.

**A. Debiérne**, *Über einige Eigenschaften des Aktiniums*. GODLEWSKI hat (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 285; Philos. Mag. [8] 10. 35; C. 1905. II. 207. 449) die Zerfallsstufen des Aktiniums dargelegt: Aktinium  $\rightarrow$  Aktinium X (10,2 Tage)  $\rightarrow$  Emanation (3,7 Sek.)  $\rightarrow$  Aktinium A (36 Min.)  $\rightarrow$  Aktinium B (1,5 Min.)  $\rightarrow$  Aktinium C. Die in Klammern beigetzten Zahlen sind die Halbwerte. Vf. macht in Bezug auf manche Punkte der Genealogie des Aktiniums Prioritätsansprüche, speziell beim Aktinium X. Vf. hat (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 383; C. 1905. II. 882) stets He und kleine Mengen von Ra-Emanation in den Aktiniumpräparaten gefunden, die beide kaum von einer Verunreinigung durch Ra stammen können. Unabhängig von GODLEWSKI und auf anderem Wege hat Vf. gezeigt, daß die  $\beta$ -Strahlen von Aktinium homogen sind. — Vf. wendet sich schließl. gegen MARCKWALDS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2264; C. 1905. II. 449) Behauptung, daß das nicht emanierende Emanium die Muttersubstanz des Aktiniums sei. Die GIESELSche Substanz „Emanium“ ist mit dem Aktinium identisch; der Name Aktinium muß der Muttersubstanz vorbehalten bleiben. (Physikalische Ztschr. 7. 14—16. 1/1. 1906. [19/11. 1905.] Paris. Phys.-chem. Lab. Sorbonne.)

W. A. ROTH-Berlin.

**F. O. Doeltz**, *Versuche über das Verhalten eines Gemenges von Bleisulfid und Calciumsulfat beim Erhitzen*. Nach A. D. CARMICHAEL (englisches Patent 17580, 30/1. 1902) soll sich ein Gemenge von  $\text{PbS}$  und  $\text{CaSO}_4$  beim Erhitzen auf dunkle Rotglut (ca.  $400^\circ$ ) umsetzen zu  $\text{PbSO}_4$  u.  $\text{CaS}$ . Schon die thermochemischen Daten (algebraische Summe des Prozesses =  $-28,0$  Kalorien) sprechen wenig für die Wahrscheinlichkeit dieser Umsetzung, und aus angestellten, im Original beschriebenen Verss. der Einw. von zerstoßenem Bleiglanz auf gebranntes Gipspulver bei verschiedenen Temperaturen im  $\text{CO}_2$ - oder N-Strom schließt Vf., daß die Rk.  $\text{PbS} + \text{CaSO}_4 = \text{PbSO}_4 + \text{CaS}$  nicht eintritt, daß vielmehr, wenn *Bleisulfat* u. *Calciumsulfid* zusammentreffen, die Neigung besteht,  $\text{PbS}$  und  $\text{CaSO}_4$  zu bilden. Ebenso entsteht aus *Bleisulfat* und *Natriumsulfid* schon beim Zusammenreiben im Mörser Bleisulfid und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Wenn beim Erhitzen von  $\text{PbS}$  und Gips an der Luft doch neben  $\text{PbO}$   $\text{PbSO}_4$  sich bildet, so ist das auf die Einw. von Kontaktschwefelsäure auf  $\text{PbO}$  ( $\text{PbO} + \text{SO}_2 + \text{O} = \text{PbSO}_4$ ) zurückzuführen, ein Vorgang, der beim Rösten von Bleiglanz regelmäÙig eintritt, aber durch die Ggw. von Gips nicht chemisch beeinflusst wird. (Metallurgie 2. Heft 19. 4 S. Sep. vom Vf. Clausenthal. Bergakademie.)

BLOCH.

**M. Petrowa**, *Über die Oberflächenspannung des festen Quecksilbers*. Vf. versuchte, aus der Krümmung photographisch aufgenommener flüssiger und erstarrter Quecksilbertropfen die Oberflächenspannung des festen Hg zu bestimmen. Leider gelang es ihr nicht, einen meßbaren Krümmungsunterschied festzustellen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. Physikalischer Teil. 203—6. 26/11. 1905. Petersburg.)

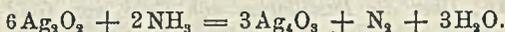
v. ZAWIDZKI.

**A. Duboin**, *Über zwei Lithiumjodmerkurate*. Die kürzlich (C. r. 141. 386; C. 1905. II. 882) beschriebene gesättigte Jodlithium-Quecksilberjodidlsg. schied durch Abkühlung während der Monate August, September und Oktober neben  $\text{HgJ}_2$  groÙe, stark hygroskopische Nadeln von der Zus.  $2\text{LiJ} \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ab,  $D^{20} 3,26$ , ll. in den Alkoholen, Glycerin, Aldehyd, Aceton, rauchender Ameisensäure, Eg., Essigester,

Oxalester, Ä. etc., schwerer in Nitrobenzol, unl. in Bzl. und Jodmethyl, schm. z. T. in Äthylenbromid und Chlf., wobei sich die ausgeschiedenen Tröpfchen in der ersten Fl. mit der Zeit lösen, in der letzteren dagegen nicht; W. zers. die Verb. Die Mutterlauge lieferte infolge weiterer Abkühlung um etwa 8° große, auf der Oberfläche der Fl. schwimmende Prismen, die bereits in der Handwärme und unter dem Druck der Pincette wieder schm. und äußerst zerfließlich sind. Die Zus. entspricht der Formel  $2\text{LiJ}\cdot\text{HgJ}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $D^{20} 2,95$ , zeigen in Bezug auf Löslichkeit nur geringe Unterschiede gegenüber der ersteren Verb. Mit Ä. tritt eine geringe Trübung ein, in Nitrobenzol sind die Kristalle nahezu unl., in Äthylenbromid schm. sie, ohne daß sich die Tröpfchen späterhin lösen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1015—18. [11/12.\* 1905].)

DÜSTERBEHN.

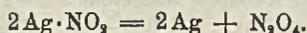
Edwin Roy Watson, *Silberdioxid und Silberperoxynitrat*. Ein schwarzes kristallinisches Prod., das bei der Elektrolyse einer wss.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. an der Anode entsteht, wurde von RITTER als Silberdioxid,  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , angesprochen. Diese Ansicht wurde später als falsch erwiesen und verschiedene widersprechende Formeln für das Prod. vorgeschlagen. Vf. hat das bei verschiedenen Stromstärken und -dichten, und aus Lsgg. verschiedener Konzentration entstehende Prod. untersucht. Er kommt zu dem Resultat, daßs nicht eine Mischung, sondern eine definierte chemische Verb.  $\text{Ag}_7\text{O}_{11}\text{N}$  vorliegt. Die Substanz wird durch Hitze, sowie durch Einw. von W. und organischer Substanz (z. B. Filterpapier) zers., woraus sich die Abweichungen früherer Forscher erklären. Mit W. zers. sich das „*Silberperoxynitrat*“ nach der Gleichung:  $\text{Ag}_7\text{O}_{11}\text{N} = \text{AgNO}_3 + 3\text{Ag}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ . — *Silberdioxid* ist ein grauschwarzes Pulver (D. 7,44) das auf 100° ohne Zers. erhitzt werden kann. Bei höherer Temperatur zers. es sich in seine Elemente. Es löst sich in h. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach der Gleichung:  $2\text{Ag}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ . Gegen Ammoniak verhält es sich nach der Gleichung:



Sowohl das Dioxid als das Peroxynitrat lösen sich in kalter konz.  $\text{HNO}_3$  mit intensiv brauner Farbe, die bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Erhitzen schneller verschwindet. Nach dem Verhalten bei Zers. entsteht vielleicht eine Verb.  $\text{Ag}_4(\text{NO}_3)_3$  oder  $\text{Ag}_3(\text{NO}_4)_2$ . (Proceedings Chem. Soc. 21. 297—98. 15/12. 1905.)

POSNER.

Prafulla Chandra Rây und Atul Chandra Gaᅅguli, *Die Konstitution der Nitrite*. I. Teil. *Zwei Formen des Silbernitrits*. Es wird allgemein angenommen, daßs Silbernitrit die Konstitution  $\text{Ag}\cdot\text{NO}_2$  u. nicht  $\text{AgO}\cdot\text{NO}$  hat (DIVERS, J. Chem. Soc. London 43. 455; 47. 205). Nur REYNOLDS (J. Chem. Soc. London 83. 643) scheint die Ansicht ausgesprochen zu haben, daßs isomere Metallnitrite von beiden Typen existieren, die merkbare Tautomerie zeigen. Einer der Verfasser hat früher (J. Chem. Soc. London 83. 491; C. 1903. I. 1294) auf die große Analogie zwischen Quecksilber- und Silbernitrit hingewiesen, sowie gezeigt, daßs ersteres unter der Einwirkung von Hitze sich den beiden Formeln  $\text{HgNO}_2$  und  $\text{HgONO}$  entsprechend verhält. Diesen Doppelcharakter glauben die Vff. jetzt auch für das Silbernitrit nachgewiesen zu haben und beschreiben die beiden Formen als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verb. (vgl. jedoch das folgende Ref.). —  $\alpha$ -*Silbernitrit* entsteht durch doppelte Umsetzung von  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  in Lsg. Der Nd. wird mit k. W. gewaschen und im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die Unters. erfolgte nach der früher beschriebenen Methode (J. Chem. Soc. London 87. 180; C. 1905. I. 996). Beim Erhitzen auf 220—250° zers. sich das Salz, indem es schm., nach der Gleichung:



Das entstehende Silber bewirkt dann teilweise die Nebenrk.:



*β-Silbernitrit.* Kristallisiert man das *α*-Nitrit aus sd. W. um, so erhält man aus der Mutterlauge bei längerem Stehen Nadeln, die sich beim Erhitzen auf 200 bis 250° anders verhalten als das ursprüngliche Salz. Die Substanz schm. nicht und entwickelt nur sehr wenig rote Dämpfe von  $\text{N}_2\text{O}_4$ , dagegen etwas Sauerstoff. Der Rückstand bestand aus reinem Silber. Die Zers. muß also nach der Gleichung:  $\text{AgONO} = \text{Ag} + \text{O} + \text{NO}$  stattgefunden haben. Infolge der schnellen Entfernung der Gase soll ein Teil des Sauerstoffs verhindert worden sein, sich mit dem NO zu verbinden. Eine exakte Trennung der beiden Formen läßt sich nicht erreichen. (Proceedings Chem. Soc. 21. 278—81. 15/12. 1905.)

POSNER.

Edward Divers, *Die beim Erhitzen von Silbernitrit entstehenden Produkte.* Vf. wendet sich gegen die von RAY u. GAŦGULI (s. vorstehend. Ref.) aus ihren Experimenten gezogenen Schlusfolgerungen. Die Verschiedenheit des Verhaltens beider Proben erklärt sich nach seiner Meinung völlig aus der verschieden feinen Verteilung der Proben. Beide sind identisch, aber erstere (*α*) durch schnelle Kristallisation ein Pulver, letztere (*β*) durch langsame Ausscheidung lange Nadeln. Im ersteren Falle bleiben die Gase infolge der feineren Verteilung länger mit dem erhitzten Silber in Berührung, und dadurch entstehen NO u.  $\text{AgNO}_3$ . Beide Proben schmelzen nicht, sondern zers. sich bei 160°, nur das im ersteren Falle gebildete Nitrat schmilzt. Das Auftreten von Sauerstoff bestätigt nur die Resultate RASCHIGS (Z. f. angew. Ch. 18. 1281; C. 1905. I. 932) über die Vereinigung von NO und  $\text{O}_2$ . Silbernitrit zers. sich stets zu  $\text{Ag} + \text{O} + \text{NO}$ , indem primär wahrscheinlich Sauerstoff und Hyponitrit entsteht. (Proceedings Chem. Soc. 21. 281—84. 15/12. 1905.)

POSNER.

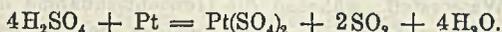
Henri Moissan, *Über die Destillation von Gold, von Gold-Kupfer und Gold-Zinnlegierungen und über eine neue Darstellung von Cassius Purpur.* In analoger Weise wie beim Kupfer (S. 125) hat Vf. die Dest. des Au und seiner Legierungen studiert und folgendes gefunden. Gold destilliert mit Leichtigkeit im elektrischen Ofen; sein Kp. liegt über dem des Cu und unter dem des CaO. Durch Kondensation des Goldampfes auf einer k. Röhre erhält man fadenförmiges Gold und kleine, mkr. Kristalle. Die Eigenschaften dieses Goldes stimmen mit denjenigen von Goldpulver überein. In den Legierungen von Au und Cu, bezw. von Au und Sn destillieren Cu und Sn vor dem Au. Bei der Dest. der Gold-Zinnlegierung erhält man auf trockenem Wege Cassius Purpur. Diese Bildungsweise ist eine allgemein gültige und ermöglicht, derartige Purpurfarben mit verschiedenen Oxyden, wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , MgO, CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , darzustellen. Sd. Gold vermag Kohlenstoff zu lösen, der beim Erkalten des Au als Graphit auskristallisiert. Da Gold im Vakuum bei 1070° Dämpfe zu entw. beginnt und bei 1800° sd., so dürfte unter Zugrundelegung der von KRAFFT und BERGFELD gefundenen Gesetzmäßigkeit zwischen dem Kp. im Vakuum u. unter n. Druck der  $\text{Kp}_{760}$  des Au bei 2530° liegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 977—83. [11/12.\* 1905.]

DÜSTERBEHN.

Marcel Delépine, *Über die Auflösung von Platin durch Schwefelsäure.* (Vgl. S. 126). Platinblech von 10—20  $\mu$  Dicke wird in der Hitze in einer Platin oder Porzellanschale von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur sehr schwach angegriffen, dagegen verliert, wenn die Einw. in einem Kolben vor sich geht, das Blech pro qdm in einer Stunde etwa 0,01 g. Dieser Unterschied in der Wrkg. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rührt nur von der Temperatur her, die in der offenen Schale höchstens 250—270°, im Kolben aber den Kp. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nämlich 338° erreicht. Bei 350—355° (50 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 10 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) be-

trägt der Verlust des Platinbleches pro qdm 0,04—0,05 g, bei 365—370° (50 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 20 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,12—0,13 g in der Stunde. Absolut reine, auf Brucin nicht reagierende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wirkt auf Platinblech ebenso stark ein, wie 0,1 % und mehr HNO<sub>3</sub> enthaltende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Ggw. von NH<sub>4</sub>Cl verzögert dagegen die Wrkg. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> merklich in der Weise, daß bei 338° nach einer geringen Auflösung des Metalles das Gewicht desselben sich so lange nicht weiter ändert, als noch einige mg NH<sub>3</sub> vorhanden sind. — 1 g Platinschwamm, gewonnen durch Glühen von Anilin-, Chinin- und Ammoniumchlorplatinat, verlor durch sd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der ersten Stunde 0,03, 0,033 bzw. 0,033 g, woraus sich die Oberfläche dieser Sorten Platinschwamm auf nicht mehr als 3—4 qdm pro g bei einer Dicke von 2 μ berechnet. Ist umgekehrt die katalytische Wrkg. des Pt eine Erscheinung der Oberflächen, so ist, wie dies auch zutrifft, die Form des Platinschwammes nicht immer notwendig.

Die Einw. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf das Pt verläuft in folgendem Sinne:



In Übereinstimmung mit den Bestst. der SO<sub>2</sub> müßten sich etwa 5 % mehr Pt lösen, als der obigen Gleichung entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1013—15. [11/12.\* 1905.] DÜSTERBEHN.

N. Kurnakow und N. Stepanow, *Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Blei.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 668—82. — C. 1905. II. 959.) V. ZAWIDZKI.

## Organische Chemie.

Paul Sabatier, *Die Metallfermente in der organischen Chemie.* Vf. behandelt in seinem Vortrage, gehalten am 7. Sept. 1905 zu Lüttich, den allgemeinen Begriff eines Fermentes, den Fermentcharakter bei den Metallen, die Anwendung der Metallfermente bei organischen Synthesen und die Analogien zwischen den verschiedenen Metallen und den lebenden Fermenten. Über den Gegenstand selbst ist bereits im C. a. a. O. ausführlich berichtet worden. Vgl. u. a. C. 1905. I. 1004 und 1317. (Revue générale de Chimie pure et appl. 8. 381—87. [24/12. 1905.] DÜSTERBEHN.

A. Lidow u. M. Kusnezow, *Über das Verhalten von gasförmigen Kohlenwasserstoffen zu glühendem Magnesium.* In Analogie mit dem Ammoniak, das durch glühendes Mg leicht unter Ausscheidung von Wasserstoff zerlegt wird (vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35. 1244; C. 1904. I. 1124), versuchten die Vff. die Zers. von gasförmigen KW-stoffen. Die Verss. wurden in Kaliglasröhrchen vorgenommen, welche in der Mitte verbreitert waren und einen Inhalt von 1—2 ccm hatten. Die mit gepulvertem Mg gefüllten Röhrchen wurden mit trockenem Wasserstoff gewaschen, geglüht, gewogen, mit dem Kohlenwasserstoff in ausgemessener Menge bei Rotglut behandelt, und nach dem Erkalten wieder gewogen. Die Gewichtszunahme der Röhren gab den Gehalt an Kohlenstoff annähernd an, da die untersuchten KW-stoffe, *Methan, Äthan, Äthylen, Acetylen*, sich bis auf etwa 5 % unter Wasserstoffausscheidung zersetzten. — Als Hilfsapparate dienten 2 Büretten mit Quecksilberfüllung. In der einen wurde das zu untersuchende Gas vor dem Glühversuch gemessen und alsdann durch das glühende Röhrchen in die zweite Bürette hinübergesogen; die letzte Operation mußte einige Male wiederholt werden. Zum Schluß wurde die Menge des Gases wieder gemessen. — Das zu den Verss. verwendete Acetylen erhielten die Vff. aus Calciumcarbid, die anderen KW-stoffe aus den entsprechenden Halogenverbb. Obgleich die Zersetzungsgrk. nicht quantitativ verläuft, kann sie doch zur qualitativen Bestimmung der KW-stoffe ihrer Einfachheit wegen

dienen, denn die einzelnen Verbb. unterscheiden sich in Bezug auf die Menge des Kohlenstoffs und das Wasserstoffvolumen bedeutend voneinander, wie die folgende Tabelle zeigt:

		Methan	Äthan	Propan	Äthylen	Propylen	Acetylen
100 ccm	{ mg C ccm H	53,9	107,3	160,8	107,2	166,1	107,5
enthalten		201,9	300,4	399,2	199,8	309,1	100,0

Die vorstehende Arbeitsmethode wird von den Vff. zur Unters. von Generatorgas, Wassergas, Hochofengasen etc. vorgeschlagen. Man entfernt zunächst durch die üblichen Lösungsmittel  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  u.  $\text{O}$ ; es verbleiben alsdann noch  $\text{N}$ ,  $\text{H}$  und ein Gemisch von KW-stoffen. Durch Glühen mit  $\text{Mg}$  bestimmt man hierauf den Gesamtgehalt an Wasserstoff, während die Gewichtszunahme des Magnesiumglasröhrchens die Summe von  $\text{C}$  und  $\text{N}$  angibt, welche sich im gasförmigen Zustand befand. Der  $\text{N}$  kann dann leicht im Rückstand des Röhrchens unter Benutzung des KJELDAHL'schen Apparates bestimmt werden, während sich der  $\text{C}$  aus der Differenz ermitteln läßt.

Wesentlich für das Gelingen der neuen Methode ist die Trockenheit des gefüllten Röhrchens und des zu untersuchenden Gases. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 940—43. 26/11. 1905.)

LUTZ.

**H. G. Denham**, *Die Verbrennungstemperatur von Methan bei Gegenwart von Palladiumasbest*. Vf. hat Verss. gemacht, um festzustellen, bis zu welchem Betrage Methan verbrannt wird, wenn es mit Sauerstoff über Palladiumasbest geleitet wird. Das  $\text{CH}_4$  wurde nach der Methode von PARKER u. TRIBE aus reinem Methyljodid 99%ig hergestellt, der Sauerstoff elektrolytisch gewonnen u. durch Überleiten über erhitzten Pd-Asbest von Spuren  $\text{H}_2$  befreit, als Heizbad, in dem das Gas durch eine mit Pd-Asbest gefüllte Röhre zirkulierend zur Verbrennung gebracht wurde, diente ein schwer eisernes Gefäß, das geschmolzenes Blei enthielt und mit Asbest bedeckt war. Die Unterss. führten zu folgenden Schlüssen: 1. Die Verbrennungstemperatur von praktisch reinem Methan u. Sauerstoff liegt zwischen  $514$  u.  $546^\circ$ . 2. Ein Anwachsen der Geschwindigkeit, mit der das Gas durch die Röhre zieht, scheint auch ein bestimmtes Anwachsen in der Verbrennungstemperatur zu verursachen. 3. Eine Veränderung in den Gasvoluminas hat Einfluss auf die Temperatur und sucht sie über die hinauszusteigern, die bei der Verbrennung eines idealen Gasgemisches beobachtet worden ist. 4. Die Zufügung von Wasserstoff, selbst in großen Mengen, läßt das Methan nicht bei niedrigerer Temperatur verbrennen. Demnach wird die gewöhnliche Methode der fraktionierten  $\text{H}_2$ -Verbrennung zuverlässige Werte geben, wenn die Temperatur nicht über  $500$ — $550^\circ$  steigt. 5. Die katalytische Wrkg. des Metalles scheint nicht von oberflächlicher Oxydation herzurühren. 6. Sorgfältig präpariertes Palladiumasbest gibt bei solcher Verbrennung gleichmäßige Resultate. 7. In keinem Falle ist einigermaßen angenähert vollkommene Verbrennung beobachtet worden, obgleich das Gas bisweilen über seiner Verbrennungstemperatur war. Bei  $580$ — $595^\circ$  sind ungefähr 4% Methan verbrannt. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 1202 bis 1205. 15/12. [4/12.\*] 1905. London.)

LEIMBACH.

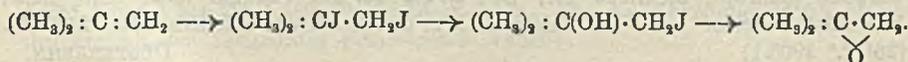
**M. Konowalow**, *Über ein neues isomeres Heptan — das symmetrische Tetramethylpropan*. Als Ausgangsmaterial diente das nach GRIGNARD aus Magnesiumisobutylbromid und Aceton in äth. Lsg. dargestellte Dimethylisobutylcarbinol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , vom  $\text{Kp}_{742,5}$   $131^\circ$ ;  $D_4^{20}$  0,8300;  $D_4^{15,8}$  0,8187;  $n_D^{15,8} = 1,42175$ . Ausbeute: 53% der Theorie. — Das Carbinol wurde durch Erhitzen mit

Jodwasserstoffsäure in Ggw. von rotem Phosphor (11 Stdn. auf 200°) in das *symm. Tetramethylpropan*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , übergeführt. Aus 132 g A. wurden derart 94 g roher KW-stoff erhalten.  $K_{p_{740}}$  83–84°;  $D^0$  0,7022;  $D^{23}$  0,6879;  $n_D^{22} = 1,38477$ . Das Verhalten dieser Verb. zu Salpetersäure soll im Anschluß an andere Arbeiten studiert werden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 910–11. 26/11. [19/5.] 1905. Kiew. Lab. d. Polyt. Inst.) LUTZ.

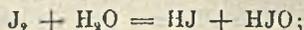
S. Pogorzelski, *Über das Diisobutenyltetrabromid*. Während das Capryliden-tetrabromid,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$  (RUBIEN, LIEBIGS Ann. 142. 299), und das Diisocrotyltetrabromid,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CBr} : (\text{CH}_3)_2$  (PRZIBYTEK, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 20. 507), ölige Fl. sind, konnte der Vf. durch Anlagerung von Brom an Diisobutenyl ein kristallinisches Tetrabromid erhalten. Zur Darst. desselben fügt man zum KW-stoff vom Kp. 113–114° unter Kühlung tropfenweise eine Lsg. von Brom in Ä. bis zur bleibenden Färbung. — Das gewonnene Prod. stellt ein Gemisch mehrerer isomerer Tetrabromide derselben Zus. vor. Zunächst ist ein fl. Isomeres zu beobachten, welches bislang nicht näher untersucht und durch Abpressen zwischen Filtrierpapier von den kristallinischen Prodd. getrennt wurde. Der Rückstand wurde einer fraktionierten Kristallisation aus Ä. unterworfen. Die monoklinen (KASCHINSKI) Kristalle der ersten Fraktion haben einen F. 100°; l. in A., Ä., Lg., Bzl., Chlf. Die blättchenförmigen Kristalle der letzten Fraktion lösen sich in denselben Solvenzien wie die der ersten Fraktion, zeigen aber nicht die schöne Ausbildung derselben und eignen sich nicht zur kristallographischen Unters.; F. 95–97°. — Es konnte vorläufig noch nicht entschieden werden, ob die beiden Prodd. zwei (etwa dimorphe) Modifikationen des *Diisobutenyltetrabromids*,  $\text{CH}_2\text{Br} \rangle \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CBr} \langle \text{CH}_2\text{Br}$ , oder zwei verschiedene Tetrabromide, welche zwei strukturisomeren KW-stoffen entsprechen, wären. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 809–14. 26/11. [Mai] 1905. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

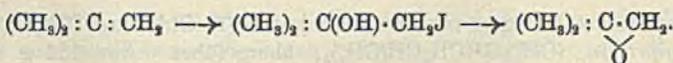
S. Pogorzelski, *Über die Einwirkung von Jod auf Isobutylen*. Bringt man Jod zur Einw. auf Isobutylen unter Bedingungen, welche denen analog sind, die Vf. für die Einw. von Chlor (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36. 1129; C. 1905. I. 667) u. Brom (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36. 1486; C. 1905. I. 797) auf Isobutylen festlegte, so erhält man keine jodhaltigen Reaktionsprodd. Es resultieren nur zwei sauerstoffhaltende Verb., *α-Isobutylenoxyd* und *Trimethylcarbinol*. — Die Vers. wurden in der Weise ausgeführt, daß man bei gewöhnlicher Temperatur Isobutylen in eine Lsg. von Jod in wss. Jodkalium leitete; hierbei zeigte es sich, daß die Absorptionsfähigkeit dieser Lsg. für den KW-stoff unbegrenzt ist, und daß das Jod nur die Rolle eines Katalysators bei der Rk. spielt. Aldehyd entsteht, besonderen Verss. gemäß, nicht.

Die B. der beiden Reaktionsprodd. erklärt der Vf. auf zweierlei Weise. Erstens kann durch Anlagerung von Jod, darauffolgende Einw. von W. und zweimalige Abspaltung von Jodwasserstoff *α-Isobutylenoxyd* entstehen:



Zweitens kann dasselbe Oxyd entstehen, wenn man zunächst durch Hydrolyse des Jods die B. von unterjodiger S. und Jodwasserstoff annimmt; die erstere gäbe dann mit dem KW-stoff das Jodhydrin und dieses unter Jodwasserstoffabspaltung das *α-Oxyd*:

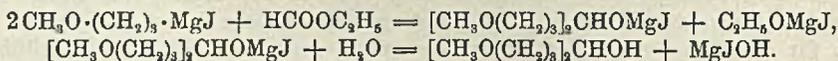




In beiden Fällen entstehen zwei Moleküle HJ auf ein Molekül Oxyd. Die ersteren geben Anlaß zur B. entsprechender MM. von tertiärem Jodid (Zwischenprod.) und weiterhin von tertiärem A. Derselbe muß also gegenüber dem  $\alpha$ -Oxyd in der Hauptmenge entstehen. Diese Überlegung wird durch die Erfahrung bestätigt. Man kann sogar die Einw. von Jod auf Isobutylen als gute Darstellungsmethode für Trimethylcarbinol benutzen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 814—18. 26/11. [Mai] 1905. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

Arthur William Crossley u. Nora Renouf, *Die vermeintliche Identität von Dihydrolaurolen und Dihydroisolaurolen mit 1,1-Dimethylhexahydrobenzol*. Die Vff. haben *Dihydrolaurolen* und *Dihydroisolaurolen* nach den Angaben von ZELINSKI und LEPESCHKIN (LIEBIGS Ann. 319. 303; C. 1902. I. 349) dargestellt und diese KW-stoffe genau mit *1,1-Dimethylhexahydrobenzol* verglichen (J. Chem. Soc. London 87. 1488; C. 1905. I. 244). Entgegen der Vermutung der genannten Forscher zeigt sich, daß diese Substanzen nicht identisch sind. Die Konstitution des *Dihydrolauroleus* ist noch zweifelhaft, während die des *Dihydroisolauroleus* als *1,1,2-Trimethylcyclopentan* nachgewiesen werden konnte. (Proceedings Chem. Soc. 21. 303. 4/1.) POSNER.

J. L. Hamonet, *Synthesen in der Reihe des symmetrischen Heptantriols-1,4,7*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 975; C. 1904. I. 1440.) Löst man tropfenweise 1 Mol. Ameisensäureäthylester auf 2 Mol. des Mg-Derivats des Jodmethoxypropans-1,3,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{MgJ}$ , einwirken, so erhält man neben unverändertem Jodmethoxypropan, etwas Hexandioldimethyläther-1,6,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{OCH}_3$ , u. einem Aldehyd, wahrscheinlich Methoxybutanal-1,4,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHO}$ , das *Dimethoxyheptanol-1,7,4*,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , dessen B. durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird:



Farblose, schwach riechende Fl. von sehr bitterem Geschmack, Kp. 246—248°, Kp<sub>21</sub>. 141—142°, D<sup>18</sup>. 0,969, erstarrt in einem Gemisch von fester CO<sub>2</sub> und Aceton nicht. — *Dimethoxychlorheptan-1,7,4*,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CHCl}$ , aus Dimethoxyheptanol u. PCl<sub>3</sub>, farblose, sehr bewegliche Fl. von ziemlich angenehmem Geruch, Kp<sub>16</sub>. 120°, erstarrt nicht in einem Gemisch von fester CO<sub>2</sub> und Aceton, D<sup>18</sup>. 1,001. — *Tribromheptan-1,4,7*,  $(\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CHBr}$ , durch Sättigen eines Gemisches von Dimethoxyheptanol u. Eg. mit HBr und Erhitzen der Fl. im Rohr im Wasserbade, ziemlich dickliche Fl., Kp<sub>19</sub>. 184—185° unter geringer Zers., D<sup>18</sup>. 1,775, erstarrt in einem Gemisch aus fester CO<sub>2</sub> und Aceton, ohne kristallinisch zu werden. — *Trijodheptan-1,4,7*,  $(\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CHJ}$ , aus Dimethoxyheptanol und HJ-Gas, schwach gefärbte, dickliche Fl., D<sup>18</sup>. 2,343, sd. im Vakuum nicht ohne Zers., kristallisiert selbst bei —80° nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1244—45. [26/12.\* 1905.]) DÜSTERBEHN.

P. Lemoult, *Über einige neue Derivate der fünfbasischen Phosphorsäure, P(OH)<sub>5</sub>*. Durch Einw. von organischen SS. auf die Verb. R'·O·P(NHR)<sub>4</sub> (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 409; C. 1904. II. 763) wird die Alkylgruppe R' durch eine Acidylgruppe, R''·CO, ersetzt. Die neuen Verb., R''·CO·O·P(NHR)<sub>4</sub>, welche in der Regel Kristallsäure enthalten, kristallisieren gut, sie sind swl. in A., unl. in Bzl. u.

Ä., verlieren bereits bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 100° ihre Kristallsäure, gehen in Berührung mit W. oder Alkalien unter Verlust von 1 Mol. S. u. 1 Mol. Amin in Acylaminoverbb. der Orthophosphorsäure, PO(NHR)<sub>3</sub>, über und liefern bei der Einw. von HCl die Chlorhydrate der Phosphoanilidoverbb. CIP(NHR)<sub>3</sub>.

*Verb.* CH<sub>3</sub>·COO·P(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>COOH, durch allmähliches Eintragen von 10 g der Äthoxy-o-toluidinbase, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O·P(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, F. 114°, in 35 ccm sd. Eg., Waschen der sich abscheidenden Kristalle mit absol. Ä. und Trocknen derselben im Vakuum, farblose Kristalle, F. 221°. — *Verb.* C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·COO·P(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH, aus der gleichen Base und Propionsäure, kleine Kristalle auf Zusatz von Ä., F. 203°. — *Verb.* CH<sub>2</sub>Cl·COO·P(NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, aus der gleichen Base und Monochloressigsäure und langes Waschen der Kristallmasse mit Ä. — *Verb.* CH<sub>3</sub>·COO·P[NHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> + 1,5 CH<sub>3</sub>COOH, aus der Methoxy- oder Äthoxy-a-m-xylylidinbase, F. 98°, bezw. 107°, und Eg., farblose Blättchen, F. 210°. — *Verb.* CH<sub>3</sub>·COO·P(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, durch Auflösen von 5 g der Base C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N:P(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1666; C. 1903. II. 427) in 10 g Eg., Koehen der Lsg. während einiger Augenblicke, Verdünnen der Fl. mit 50 ccm Bzl., Filtrieren und Versetzen des Filtrats mit 50 ccm Ä., Kristalle, F. 206—207°. — *Verb.* C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>·COO·P(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, F. 240°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1241—44. [26/12.\* 1905.])

DÜSTERBEHN.

**James Dewar u. Humphry Owen Jones, Physikalische und chemische Eigenschaften des Eisencarbonyls.** Die Unters. bildet die Fortsetzung einer Unters. über das *Nickelcarbonyl* (Proc. Royal Soc. London 71. 427; C. 1903. I. 1250). Nach den bisher angestellten Verss. bildet das *Eisencarbonyl* eine gefärbte Fl. mit sehr hohem Brechungsvermögen und magnetischer Rotation; auffälligerweise ist es diamagnetisch. Die Darst. größerer Mengen ist sehr mühsam. Seine Formel ist Fe(CO)<sub>5</sub>; durch Trocknung und Dest. gelingt es nicht, die Fl. farblos zu erhalten. Zur Analyse wurden kleine Mengen in zugeschmolzenen Glaskügelchen gewogen und diese unter alkoh. Kalilauge zerbrochen. Es entstanden zunächst farblose Kristalle, die sich an der Luft rasch zu einem rotbraunen Nd. oxydierten. Der CO-Gehalt wurde durch Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom bestimmt. Mehrere Analysen führten übereinstimmend zur Formel Fe(CO)<sub>5</sub>, die Dampfdichte ergab ebenfalls dieselbe Zus. *Eisencarbonyl* löst sich in Bzl. auf, mit der kryoskopischen Methode wurde in diesem Lösungsmittel das entsprechende Molekulargewicht erhalten. Doch war es niemals möglich, eine kleine Trübung der Lsg. durch die Einw. der Luftfeuchtigkeit zu verhüten. Die D. der Fl. wurde zwischen 0 und 80°, bezogen auf W. von 4°, bestimmt zu:

$t^{\circ}$	$d$	$t^{\circ}$	$d$
0	1,4937	60,0	1,3825
21,1	1,4565	80	1,351
40,0	1,4330		

Der Ausdehnungskoeffizient ist zwischen 0 und 21° 0,00121, zwischen 21 und 40° 0,00128, zwischen 40 und 60° 0,00142. Durch Extrapolation erhält man für die D. vom Kp. 102,5° 1,310, vom F. —20° 1,53. Der Brechungsindex für Na-Licht beträgt bei 22° 1,519, für TL-Licht 1,528. Für die Abhängigkeit des Dampfdruckes mit der Temperatur gilt folgende Tabelle:

—7°	14,0 mm	35,0°	52,0 mm
0°	16,0 "	57,0°	133,0 "
16,1°	25,9 "	78,0°	311,2 "
18,4°	28,2 "		

Der Kp. liegt bei 102,7° und 764 mm. Die kritische Temperatur beträgt 255 X. 1. 23

bis 288°; die Formel  $T = 0,66$  Terit. würde für Terit. 289,2° geben. Der kritische Druck beträgt 29,6 Atm., die kritische D. 0,49, die Verdampfungswärme 39,45 kal. pro Gramm. Dampfdichtebest. bei höheren Temperaturen zeigten schon bei 140° beträchtliche Dissociation an; gleichzeitig trat eine Abscheidung von Fe ein. Die Dissociation ist reversibel, doch geht die Vereinigung langsam vor sich.

Cl reagiert mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  unter Entw. von CO u. B. eines Gemisches von  $\text{FeCl}_2$  u.  $\text{FeCl}_3$ , Br reagiert ebenso, jedoch sehr langsam, ebenso J. HCl u. HBr wirken gasförmig nicht ein, HJ entwickelt jedoch CO und  $\text{H}_2$  und schlägt  $\text{FeJ}_2$  nieder, ebenso reagieren HCl u. HBr in Chlf.-Lsg. S, in  $\text{CS}_2$  gel., wirkt nicht ein, ebenso wenig NO; dies Verhalten steht im Gegensatz zu dem des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas ist ohne Einw., in A. gel. verhält es sich jedoch ähnlich wie HCl. In  $\text{CCl}_4$  oder Ä. gel.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  machen stürmisch CO und  $\text{H}_2$  frei. Im letzteren Falle tritt glatt die Rk. ein:  $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + 5\text{CO} + \text{H}_2$ . Dies ist die einzige Rk., welche mit Eisencarbonyl rascher vor sich geht als mit Nickelcarbonyl. Mit Bzl. entsteht ebenso wie bei  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  Benzaldehyd u. Anthracen. Im Sonnenlicht zers. sich Eisencarbonyl nach der Gleichung  $2\text{Fe}(\text{CO})_5 = \text{Fe}_2(\text{CO})_9 + \text{CO}$ , die entstehende Verb. ist ein fester Körper. Auch in Lsgg. von Ä. und PAe. tritt die Zers. durch Sonnenlicht ein; es kristallisieren schöne, rote Kristalle des festen Carbonyls aus. Ihren Fe-Gehalt kann man bestimmen durch Behandeln mit reiner  $\text{HNO}_3$ . Die Analyse ergab genau die Formel  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Beim Erhitzen im H-Strom auf 100° geht diese Verb. wieder über in das erste Carbonyl nach der Gleichung  $2\text{Fe}_2(\text{CO})_9 = 3\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Fe} + 3\text{CO}$ . Bei der Temperatur der fl. Luft geht die Zers. durch Licht nur sehr langsam vor sich, durch Druck bis 125 Atm. wird sie nicht verhindert. Das wirksamste Licht liegt im blauen Teil des Spektrums und nicht im ultravioletten. Sehr auffällig sind die Erscheinungen in Lsgg. von Eisencarbonyl in Nickelcarbonyl. Diese Lsgg. sind viel weniger intensiv gefärbt, als z. B. die in Ä. Eine 25%ige Lsg. wird durch Licht nicht zers., eine 50%ige gibt einen geringen Nd. Die Stabilität des Eisencarbonyls in einer Lsg. von Nickelcarbonyl kann durch folgende Hypothese erklärt werden. Reines  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  wird durch Licht primär zers. in CO und das hypothetische  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , das sich sofort mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  zu  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  vereinigt. Ist aber  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  vorhanden, so tritt sofort eine Vereinigung zu  $\text{NiFe}(\text{CO})_8$  ein, und diese Verb. ist gegen Licht beständig. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 558—77. 6/12. [16/11.\*] 1905.) SACKUR.

**B. Menschutkin, Über Ätherate von Halogenverbindungen des Magnesiums.**  
 II. *Einwirkung wasserfreier Alkohole auf Ätherate des  $\text{MgBr}_2$ ; Kristallalkoholate des  $\text{MgBr}_2$ .* Die vom Vf. beschriebenen Ätherate des  $\text{MgJ}_2$  u.  $\text{MgBr}_2$  (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35. 610; C. 1903. II. 1237) treten sehr leicht in Wechselwirkungen mit verschiedenen organischen Verb., wie z. B. Alkoholen, SS., Aldehyden und Ketonen ein. Löst man  $\text{MgBr}_2 + 2\text{Ä}$  in einem A. auf, so tritt, unter bedeutender Wärmeentw., Verdrängung des Ä. durch den betreffenden A. ein, indem sich ein „Kristallalkoholat“ von der Zus.  $\text{MgBr}_2 + 6\text{A}$  bildet. Man wende dabei stets einen kleinen Überschuss von A. an, verdampfe nach beendigter Einw. den Ä. auf einem Wasserbade und kristallisiere das Alkoholat mehrmals aus dem betreffenden A. um. Auf diese Weise werden vom Vf. die Kristallalkoholate des Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- u. Isoamylalkohols dargestellt. Sie bilden farblose, kristallinische, sehr hygroskopische, in W. sl. Verb. Ihr Kristallisationsvermögen nimmt, analog demjenigen der reinen Alkohole (vgl. CARRARA und COPPADORO, Gaz. chim. ital. 33. I. 329; C. 1903. II. 615), mit steigendem Molekulargewicht dieser letzteren stetig ab. Denselben Parallelismus weisen auch ihre FF. auf, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:

CH <sub>3</sub> OH . . . . .	F. — 94°	MgBr <sub>2</sub> ·6CH <sub>3</sub> OH . . . . .	F. +190°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·OH . . . . .	„ —112°	MgBr <sub>2</sub> ·6C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	„ +108,5°
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·OH . . . . .	„ —127°	MgBr <sub>2</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH . . . . .	„ + 52°
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	„ —108°	MgBr <sub>2</sub> ·6(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	„ + 80°
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	„ —117,2°	MgBr <sub>2</sub> ·6(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	„ + 46°

Der individuelle Charakter der einzelnen Alkohole bleibt also auch in den betreffenden Alkoholaten teilweise erhalten.

Weiter bestimmt Vf. die Löslichkeit der genannten Alkoholate in den entsprechenden wasserfreien Alkoholen. Die Ergebnisse dieser Messungen, ausgedrückt in Molekularprozenten, finden sich in folgenden Tabellen zusammengestellt:

Löslichkeit des MgBr<sub>2</sub>·6CH<sub>3</sub>OH in Methylalkohol.

Temperatur . . . . .	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Mol.-% Alkoholat . . . . .	6,0	6,2	6,4	6,6	6,9	7,2	7,5	7,85	8,25	8,8
Temperatur . . . . .	100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°	190°
Mol.-% Alkoholat . . . . .	9,6	10,5	11,6	12,9	14,6	16,7	19,5	23,8	31,4	100.

Löslichkeit des MgBr<sub>2</sub>·6C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH in Äthylalkohol.

Temperatur . . . . .	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
Mol.-% Alkoholat . . . . .	2,0	3,2	4,6	6,3	8,4	10,9	14,1	18,1
Temperatur . . . . .	80°	90°	100°	103°	106°	108°	108,5°	
Mol.-% Alkoholat . . . . .	22,1	28,1	38,6	46,3	62,7	88,0	100.	

Löslichkeit des MgBr<sub>2</sub>·6C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH in Propylalkohol.

Temperatur . . . . .	0°	10°	20°	30°	40°	46°	48°	50°	52°
Mol.-% Alkoholat . . . . .	28,5	32,7	38,0	45,8	55,9	64,5	71,8	83,1	100.

Löslichkeit des MgBr<sub>2</sub>·6(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH in Isobutylalkohol.

Temperatur . . . . .	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	71°	75°	80°
Mol.-% Alkoholat . . . . .	12,9	15,3	18,0	21,4	25,3	30,1	35,5	46,3	57,5	100.

Löslichkeit des MgBr<sub>2</sub>·6(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH in Isoamylalkohol.

Temperatur . . . . .	0°	10°	20°	30°	40°	42°	44°	(46°)
Mol.-% Alkoholat . . . . .	23,1	27,7	33,7	40,3	52,6	58,6	66,3	100.

(Iswiestja d. Petersburger Polytechn. 1905. 3. 315—43. [25/5. 1905.] Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechn.; Sep. v. Vf.) V. ZAWIDZKI.

B. Menschutkin, Über Ätherate von Halogenverbindungen des Magnesiums.

III. Einwirkung wasserfreier Alkohole auf Ätherate des MgJ<sub>2</sub>; Kristallalkoholate des MgJ<sub>2</sub>. Analog dem MgBr<sub>2</sub> (siehe vorstehendes Referat) bildet auch MgJ<sub>2</sub> Kristallalkoholate von der Zus. MgJ<sub>2</sub> + 6A., die aber im allgemeinen schwer beständig und schlechter kristallisierbar als die ersteren sind. Besonders schön kristallisiert nur MgJ<sub>2</sub>·6C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH in großen, sechsseitigen Tafeln. Im übrigen sind diese Verbb. sehr hygroskopisch und zerfließlich. Ihr Kristallisationsvermögen nimmt mit steigendem Molekulargewicht der betreffenden Alkohole stetig ab. Ihre FF. liegen im allgemeinen ca. 20—40° niedriger als diejenigen der Alkoholate des MgBr<sub>2</sub> und zeigen denselben Parallelismus mit den FF. der reinen Alkohole, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist:

MgJ <sub>2</sub> ·6CH <sub>3</sub> OH . . . . .	F. >210°	MgJ <sub>2</sub> ·6C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	F. 146,5°
MgJ <sub>2</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·OH . . . . .	„ 65—70°	MgJ <sub>2</sub> ·6(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	„ 95—100°

Die Löslichkeit des Methyl- u. Äthylalkoholats in Methyl-, resp. Äthylalkohol ist folgende:

Löslichkeit des  $MgJ_2 \cdot 6CH_3OH$  in Methylalkohol.

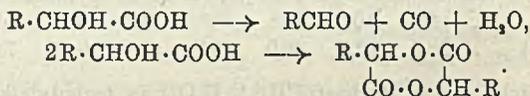
Temperatur . . . . .	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Mol.-% Alkoholat . . .	6,3	6,6	7,0	7,4	7,8	8,2	8,6	9,0	9,5	9,95	10,5
Temperatur . . . . .	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°	190°	200°	
Mol.-% Alkoholat . . .	11,1	11,8	12,5	13,4	14,5	15,7	17,1	18,7	20,7	23,1.	

Löslichkeit des  $MgJ_2 \cdot 6C_2H_5OH$  in Äthylalkohol.

Temperatur . . . . .	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Mol.-% Alkoholat . . .	2,3	3,1	4,0	5,0	6,2	7,6	9,3	11,2	13,5
Temperatur . . . . .	90°	100°	110°	120°	130°	135°	140°	145°	146,5°
Mol.-% Alkoholat . . .	16,4	19,7	23,5	28,2	36,1	42,8	53,6	80,3	100.

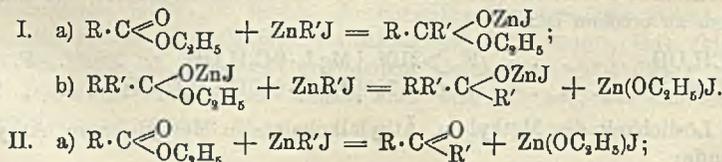
(Iswiestja d. Petersburger Polytechn. 1905. 3. 345—56. [25/5. 1905.] Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechn.; Sep. v. Vf.) V. ZAWIDZKI.

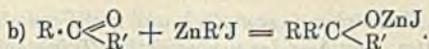
Henry Rondel Le Sueur, *Die Einwirkung von Hitze auf  $\alpha$ -Hydroxycarbon-säuren*. II. Teil.  *$\alpha$ -Hydroxymargarinsäure,  $\alpha$ -Hydroxypalmitinsäure,  $\alpha$ -Hydroxy-pentadecylsäure u.  $\alpha$ -Hydroxymyristinsäure*. Wenn die genannten  $\alpha$ -Hydroxysäuren auf 270—275° erhitzt werden, so zers. sie sich unter B. des Laktids der Hydroxy-säure und eines Aldehyds, der ein C-Atom weniger enthält. Die Ausbeute an Aldehyd schwankt zwischen 35 u. 50% der Theorie. Die Zers. ist analog der früher (J. Chem. Soc. London 85. 827; C. 1904. II. 509) für die  $\alpha$ -Hydroxy-stearinsäure beobachteten:



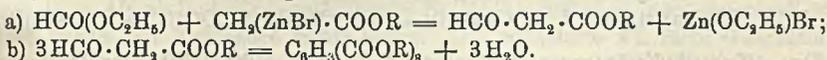
Die Aldehyde sind weisse, ll. Substanzen, die alle charakteristischen Eigen-schaften der aliphatischen Aldehyde zeigen. Die Rk. bietet eine gute Methode zur Darst. der Aldehyde, also auch zur Überführung einer S. zur nächst niedrigeren derselben Reihe. (Proceedings Chem. Soc. 21. 285. 15/12. 1905.) POSNER.

S. Reformatski, *Über die Ersetzung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen durch Radikale. Synthese von mehrbasischen Säuren*. In einer ganzen Reihe von synthe-tischen Rkk. mit Zink und magnesiumorganischen Verb. erleidet die Methoxyl-oder Äthoxylgruppe einen Ersatz durch Radikale (FRANKLAND, LIEBIGS Ann. 126. 109; GRIGNARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 336; C. 1901. I. 612 u. a.). Diese Rk. erhielt durch die Arbeiten des Vfs. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30. 280. 453; 34. 357; C. 98. II. 472. 886; 1902. II. 107; J. f. pr. Chem. 1896. 469) eine wesent-liche Erweiterung; indem er die halogensubstituierten KW-stoffe durch die Ester der  $\alpha$ -halogensubstituierten SS. ersetzte, gelang ihm die Synthese von Oxyglutar-säuren u. a. m. Diese Rk. verläuft ohne Zweifel in zwei Phasen; in einer Phase reagiert die Carbonylgruppe, in der anderen die OR-Gruppe (R =  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  etc.). Hierbei kann zunächst die CO-Gruppe und dann die OR-Gruppe reagieren oder umgekehrt:





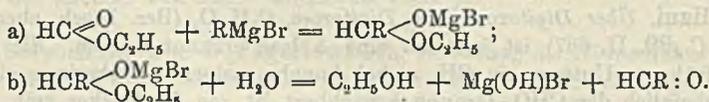
Die erste Erklärungsweise ist gegenwärtig die allgemein angenommene. In dessen gibt es auch Fälle, in denen die zweite Erklärungsweise richtiger ist. So ist bei der B. von Trimesinsäure aus einem Gemisch von Chloressigsäure- und Ameisensäureester und Zink (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30. 289; C. 98. II. 472) als Zwischenprod., entgegen der früheren Erklärungsweise, die B. des Esters einer Aldehydsäure anzunehmen (vgl. auch PUTTI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 537):



Bei den entsprechenden Rkk. mit Ameisensäureester reagiert also zunächst die  $(OC_2H_5)$ -Gruppe und sodann das Carbonyl:



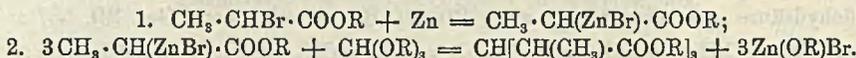
GATTERMANN und MAFFEZZOLI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 4152; C. 1904. I. 273) erhielten derart neben sekundären Alkoholen auch Aldehyde, aus  $CH_3MgJ$  und Oxalester Diacetyl (vgl. auch BLAISE und COURTOT, C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 370; C. 1905. I. 727). Diese einfache Erklärung des Ersatzes der Äthoxylgruppe durch ein Radikal findet sich bei den Forschern jedoch nicht. Gewöhnlich wird auch hier angenommen, daß zunächst die Carbonylgruppe in Rk. tritt:



Welche von diesen Erklärungen die richtige ist, kann man durch Isolierung von etwaigen Zwischenprodd. entscheiden. Dahinzielende Verss. sind vom Vf. bereits unternommen, aber noch nicht beendet worden. Ferner kann man die Frage dadurch zum Teil entscheiden, daß man die Ersetzbarkeit der OR-Gruppe durch Radikale (bei Abwesenheit von Carbonyl) studiert. Bisher sind zwei Verss. mit einfachen Äthern, mit Anisol und Phenetol, mit negativem Resultat unternommen worden. Bei der Einw. von Brompropionester und Zink resultierten nicht die erwarteten Reaktionsprodd., sondern man erhielt die beiden Äther zum großen Teil zurück. — Ein günstigeres Resultat gaben die Äther mehrwertiger Alkohole, bei denen die Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom sitzen, die Acetale u. Orthoester. So erhält man bei der Einw. von Zink auf ein Gemisch von Orthoameisensäureester und  $\alpha$ -Brompropionsäureester, unter Ersatz aller drei Äthoxylgruppen durch Propionsäureradikale den Ester der *s*-Trimethylisobutanocarbonsäure,  $CH[CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5]_3$ , vom Kp. 200°, und nach der Verseifung eine kristallinische Estersäure. Die weitere Bearbeitung dieser Synthese hat der Vf. S. SSOKOLOWSKI überlassen (s. das folgende Ref.). — Die Einw. von Zink auf ein Gemisch von Orthoameisensäureester und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester hat einen Ester vom Kp. 211—212° geliefert. — Schliesslich konnte bei der Einw. von Zn auf ein Gemisch von Orthokohlensäureester u.  $\alpha$ -Brompropionsäureester eine S. vom Äquivalent 107,7 erhalten werden. Anscheinend sind auch im Orthokohlensäureester alle Äthoxylgruppen durch Propionsäurereste ersetzt. — Diese Unterss. werden fortgesetzt.

Bereits früher hat man in einigen Fällen konstatieren können, daß eine der Äthoxylgruppen des Orthoameisensäureesters u. des Orthokohlensäureesters unmittelbar durch ein Kohlenwasserstoffradikal ersetzbar ist; z. B. TSCHITSCHIBABIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 186; C. 1904. I. 638). Der Ersatz mehrerer  $O \cdot C_2H_5$ -Gruppen war bisher nicht gelungen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 881—89. 26/11. [8/4.] 1905. Kiew. Univ.-Lab.)

**S. Sskolowski**, *Über die Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Orthoameisen- und Brompropionsäureester. Synthese der symmetrischen Trimethylisobutancarbonsäure.* Ein Gemisch von Orthoameisenester (1 Mol.) u.  $\alpha$ -Brompropionsäureester (3 Mol.) wird auf trockenes gekörntes Zink gegossen; man erhitzt kurze Zeit und läßt einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man zers. das Reaktionsprod. mit W. und extrahiert mit Ä. Ausbeute an Rohprod.: fast theoretisch. Die Rk. verläuft nach den Gleichungen:



Der *s*-Trimethylisobutancarbonsäureester hat den Kp. 200–201°; farblose, eigenartig duftende Fl. Beim Verseifen erhält man den *Monothylester der Trimethylisobutantricarbonsäure*,  $\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ [\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}]_2 \end{array} \right.$ , vom F. 109°; glänzende Nadeln oder Blättchen, ll. in W., Ä., Bzl., Chlf., Alle Verss. zur Verseifung der letzten Estergruppe scheiterten bisher. Es sind folgende Salze der Estersäure dargestellt worden:  $\text{Na}_2 \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6) + 2\text{H}_2\text{O}$ , aus der Säure und einer Lsg. von NaOH. —  $\text{Ca} \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6) + 4\text{H}_2\text{O}$ , durch Sättigen der Säure mit  $\text{CaCO}_3$  dargestellt; seiden-glänzende Nadelchen. —  $\text{Ba} \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6) + 4\text{H}_2\text{O}$ ; weißfe Nadelchen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 889–96. 26/11. [9/5.] 1905. Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

**H. Kiliani**, *Über Digitoxose.* Die *Digitoxose*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$  (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2197; C. 99. II. 667) ist jetzt als eine Aldose erkannt worden. Sie enthält nach den früheren Unterss. ein  $\text{CH}_2$  u. bei Annahme einer n. Verkettung ein  $\text{CH}_2$ , das wahrscheinlich der CHO-Gruppe benachbart ist, da der Zucker kein Osazon (Arch. der Pharm. 234. 487; C. 96. II. 790) bildet. Die drei OH-Gruppen müssen demnach die  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Stellung einnehmen. Hieraus ergibt sich die Konstitutionsformel der Digitoxose:  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ . Für die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung je eines Hydroxyls spricht die leichte Laktombildung der Digitoxosecarbonsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2456; C. 98. II. 1133) und der Digitoxonsäure; die  $\delta$ -Stellung des dritten Hydroxyls ist durch den jetzt erfolgten Abbau der Digitoxose zu einer Dioxyglutarsäure bewiesen. — Die Lsg. von 1 Teil Digitoxose in 5 Teilen W. wird mit 1 Teil Brom oxydiert. Nach Entfernung des HBr durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  wird die Lsg., welche das *Lakton der Digitoxonsäure* enthält, 1 Stunde mit  $\text{CaCO}_3$  gekocht und dann zum Sirup eingedampft. Durch Lösen desselben in absol. A. und Fällen mit absol. Ä. wird das *Ca-Salz der Digitoxonsäure*,  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2$ , als dicker, klebriger Nd. gewonnen. — Die B. der *Digitoxonsäure* aus Digitoxose beweist den Aldehydcharakter des Zuckers. — 1 Teil des Ca-Salzes wird mit 2 Teilen eiskalter, konz.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) übergossen, zunächst auf 30° und schliesslich 12–18 Stunden auf 35–37° erwärmt. Die mit W. verd. und mit  $\text{CaCO}_3$  neutralisierte Lsg. scheidet beim Einengen auf  $\frac{1}{3}$  seines Volumens und Versetzen mit A. das *Ca-Salz einer Dioxyglutarsäure*,  $\text{Ca} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , amorph ab. Aus diesem wird das *Lakton einer  $\alpha, \beta$ -Dioxyglutarsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5$ , in gelblichen, sehr schwach rechts drehenden Kristallen erhalten, die bei ca. 115° erweichen, bei 120° schm. und in W. ll. sind. Das Lakton unterscheidet sich von allen bisher untersuchten Dioxyglutarsäuren (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2674. 3624; C. 1905. II. 1087. 1725) wesentlich dadurch, daß es beim Erkalten sofort wieder kristallinisch erstarrt und dann scharf bei 120° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4040–43. 29/12. [5/12.] 1905. Freiburg i. B. Med. Abt. des Univ.-Lab.) SCHMIDT.

**G. Kassner**, *Über ein neues Doppelsaccharat.* Der Inhalt dieses Vortrages vor der Gesellschaft deutscher Naturforscher u. Ärzte zu Breslau ist im Ref. über das

DRP. 163 443 C. 1905. II. 1400 enthalten. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 189—90. [19/9.\* 1904.] Münster.)  
 BLOCH.

P. Petit, *Über einige saccharifizierende und verflüssigende Wirkungen auf Stärkekleister*. Malzinfus verhält sich der Guajak tinktur gegenüber wie Lösungen von Ferro- u. Ferri- oder Mangan- u. Manganverbindungen. — Durch Hitze koagulierte Flocken von 1 l 10%ig. Malzinfus enthielten 0,5 mg Fe, nur Spuren Mn. — Ferro- und Manganoverbb. von Malzinfus werden in einer H-Atmosphäre reduziert, indem man Aluminiumspäne enthaltende NaOH hinzufügt u. nach kurzer Zeit die Lauge genau mit Essigsäure neutralisiert. Die reduzierte Fl. färbt Guajak tinktur gar nicht, erst nach Hinzufügen eines Tropfens  $H_2O_2$  tritt eine lebhaft Blaufärbung auf. Sie hat weder verflüssigende, noch verzuckernde Wrkg. — Umgekehrt erhält man eine starke Guajakrk., wenn man durch den schwach alkal. gemachten Malzinfus Luft durchleitet und dann ansäuert. Bei Anwendung von Milchsäure wirkt die Fl. noch verflüssigend, aber nicht verzuckernd auf Kleister, bei der von HCl ist die verflüssigende Wrkg. sehr vermindert, bei Citronensäure ganz aufgehoben. — Vf. prüfte ferner die Wrkg. von Eisen- oder Manganoxiden in Ggw. von Eiweiß und Pflanzeninfuse, die an und für sich keine verflüssigende oder saccharifizierende Kraft besitzen. In allen untersuchten Fällen war eine mehr oder minder starke verflüssigende u. verzuckernde Wrkg. auf Stärkekleister zu konstatieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1247—49. [26/12. 1905.\*])  
 RONA.

A. Ssaposhnikow u. W. Jagellowitsch, *Zersetzung der Nitrozellulose bei Temperaturen unterhalb ihrer Entflammungstemperatur*. Es wurden Zersetzungsgeschwindigkeiten eines gewöhnlichen Pyroxylin von der angenährten Zus.  $C_{24}H_{19}(NO_2)_{11}O_8$  bei sieben verschiedenen Temperaturen in dem Intervall von 120—150° bestimmt. Das Untersuchungsverf., das eingehend bereits früher beschrieben wurde (Journ. russ. phys.-chem.-Ges. 36. 836; C. 1904. II. 1030; vergl. MITTASCH, Z. f. angew. Ch. 16. 929; C. 1903. II. 926) bestand in der Messung der Gasvolumina, welche in bestimmten Zeitintervallen von einer abgewogenen Menge des Pyroxylin bei konstanter Temperatur entwickelt wurden. Auf solche Weise ermittelte Zersetzungskurven [Volumen ( $v$ )-Zeit ( $t$ )-Kurven] wiesen deutliche Wendepunkte auf, die den autokatalytischen Charakter der betreffenden Rk. kennzeichnen. Diesen Wendepunkten entsprechende maximale Zersetzungsgeschwindigkeiten  $\left(\frac{dv}{dt}\right)$  ließen sich in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch zwei Gerade darstellen:

$$\text{zwischen } 120\text{—}135^\circ \left(\frac{dv}{dt}\right)_{max} = -2,22 + 0,0192 t,$$

$$\text{zwischen } 135\text{—}150^\circ \left(\frac{dv}{dt}\right)_{max} = -64,22 + 0,48 t,$$

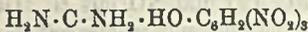
deren Schnittpunkt bei 135° lag. Ebenso zeigten auch die Zersetzungsgrade der angewandten Pyroxylinmengen eine plötzliche Änderung bei derselben Temperatur. Die Zersetzungsgase stellten ein Gemisch von  $CO_2$ , CO und NO mit N. Die relativen Mengen der einzelnen Komponenten änderten sich nur wenig mit der Temperatur. Der feste Rückstand enthielt unterhalb 135° keinen H und oberhalb 135° auch fast keinen N mehr. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 822—28. 26/11. 1905. Petersburg. Lab. d. Artillerie-Akad.)  
 v. ZAWIDZKI.

Samuel Chadwick, John Edwin Ramsbottom und David Leonard Chapman, *Wirkung von ultravioletem Licht auf feuchte und trockene Mischungen von*

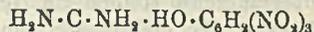
*Kohlenoxyd und Sauerstoff.* Mittels einer Quecksilberquarzlampe, mit deren Hilfe 3% Ozon aus reinem Sauerstoff erzeugt wurden, wurden Kohlenoxydsauerstoffgemische mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Ein mit  $H_2SO_4$  getrocknetes, aus gleichen Anteilen bestehendes Gemisch kontrahierte sich erst langsam, dann rasch, und schließlic wieder langsam. Die Rk. kam zum Stillstand, als 22,95% des CO in  $CO_2$  verwandelt waren, 39,63% des ursprünglichen  $O_2$  in  $O_3$ . Gleiche Volumina mit  $P_2O_5$  getrockneter Gase vereinigen sich etwa ebenso rasch. Es wurden 13,52% CO in  $CO_2$  und 37,48%  $O_2$  in  $O_3$  verwandelt. In W.-Dampf von  $16^\circ$  gesättigtem Gemisch war die Geschwindigkeit ziemlich gleichförmig. Als die Kontraktion denselben Wert erreicht hatte, wie bei den ersten Verss., hatten sich 53,2% CO und 2,6%  $O_2$  umgesetzt. Die Wrkg. des ultravioletten Lichtes scheint in einer Spaltung der  $O_3$ -Molekeln zu Atomen zu bestehen. In trockenem Zustande vereinigen sich diese rasch mit den  $O_2$ -Molekeln zu  $O_3$ , in feuchtem dagegen mit den  $CO$ -Molekeln zu  $CO_2$ . (Proceedings Chem. Soc. 21. 287—88. [7/12.\*] 1905.) SACKUR.

Norman Smith, *Die langsame Verbrennung von Schwefelkohlenstoff.* Vf. untersucht den rötlichbraunen Nd., der entsteht, wenn man  $CS_2$  u. O durch ein erhitztes Rohr leitet (vgl. DIXON, RUSSELL, J. Chem. Soc. London 75. 603; C. 99. II. 86). Der Nd. besteht hauptsächlich aus einer sauren Verb.  $C_{16}H_8O_4S_8$ . Außerdem wurde noch eine andere saure Verb., sowie Verbb. mit weniger C und mehr S und sehr kleine Mengen von freier Kohle und Schwefel gefunden. Die Verb.  $C_{16}H_8O_4S_8$  bildet ein Ag- u.  $NH_4$ -Salz. Die gasförmigen Prodd. sind hauptsächlich  $SO_2$  und wenig  $CO_2$ . (Proceedings Chem. Soc. 21. 311—12. 4/1.) POSNER.

V. v. Cordier, *Über eine wahrscheinliche Stereoisomerie des Stickstoffs beim Guanidinpikrat.* Guanidinpikrat wird zumeist in Form von hakenförmigen, durch fortgesetzte Zwillingsbildung zu Stände gekommenen sattgelben Platten erhalten; nur wenn das Guanidin durch Spaltung von Methylguanidinsulfat mittels Ätzbaryts dargestellt wurde, liefert es ein hell eigelbes, in rosettenförmig angeordneten Nadeln kristallisierendes Pikrat. Zus., Zersetzungspunkt, spez. Gew., elektr. Leitfähigkeit sind bei beiden Modifikationen dieselben, nur die Löslichkeit zeigt Differenzen. 100 Tle. W. lösen von den Platten bei  $0^\circ$  0,037, bei  $20^\circ$  0,061, bei  $80^\circ$  0,574 Tle., von den Nadeln bei  $0^\circ$  0,043, bei  $20^\circ$  0,060, bei  $80^\circ$  0,800 Tle. Es ist nicht möglich, durch Kristallisation eine Form in die andere überzuführen. Werden die beiden Pikrate in die Carbonate oder in andere Guanidinsalze oder auch in Derivate des Guanidins, z. B. in Glykoeyamin, Guanidinsarkosinchlorhydrat etc. verwandelt und daraus die Guanidinpikrate regeneriert, so erhält man im allgemeinen die ursprüngliche Form wieder. Nur unter ganz bestimmten Bedingungen gelang es, aus dem Carbonat u. der Glycinverb. eines Guanidins, das aus Pikratnadeln stammte, nach mehrwöchigem Stehen die Platten zu erhalten. Die entgegengesetzte Umwandlung, nämlich Platten in Nadeln, konnte nie beobachtet werden. Die Platten sind die stabile, die Nadeln die labile Form des Guanidinpikrats. Die Lsgg. beider Formen sind gegen polarisiertes Licht inaktiv. Vf. erklärt die Verschiedenheit der Pikrate durch Cis-Trans-Isomerie im Sinne der Formeln:



Stabile syn-Form (Platten).



Labile anti-Form (Nadeln).

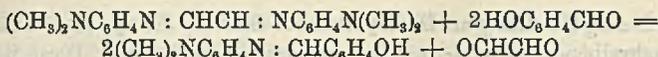
Auffallend bleibt dabei, dafs bisher aufser bei dem Pikrat bei keinem Guanidinsalz eine ähnliche Isomerie gefunden worden ist. Die Unters. wird fortgesetzt. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 105—8. [21/9.\* 1904.] Vortrag, gehalten auf der 76. Versammlung zu Breslau.) PRAGER.

Leonard Angelo Levy u. Henry Arnott Sisson, *Einige neue Platincyanide*. Die Vf. beschreiben *Hydrazin-* u. *Hydroxylaminplatincyanide*. Diese Salze bilden unbeständige Hydrate, die leicht durch Temperaturwechsel gebildet werden. Der Wechsel im Hydratzustand zeigt sich in starken Farbenumschlägen. (Proceedings Chem. Soc. 21. 305. 4/1.)  
POSNER.

L. Grebe, *Absorption der Dämpfe des Benzols und einiger seiner Derivate im Ultraviolett*. Als Lichtquelle diente eine Funkenstrecke zwischen Al-Spitzen, die unter W. in einer mit einem Quarzfenster versehenen Flasche überschlug. Infolge der Zerstäubung des Al mußte das W. oft erneuert werden. Als Spektralapp. benutzte Vf. ein ROWLANDSches Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und 630 Linien pro mm. Das Licht wurde mit einer Quarzlinse auf den Spalt des Gitters geworfen und das Absorptionsgefäß — eine mit Quarzplatten verschlossene Glasröhre — zwischen Linse und Spalt untergebracht. Der zu untersuchende Dampf wurde mittels eines Kautschukgebläses bei Zimmertemperatur oder 30° in das Absorptionsgefäß geblasen. Die Messung der Photogramme wurde mit der KAYSERSchen Teilmaschine ausgeführt. Zur Unters. kam der Dampf von *Benzol*, *Toluol*, *Äthylbenzol*, *Paraxylol*, *Metaxylol*, *Orthoxylol*, *Chlor-*, *Brom-* und *Jodbenzol*, *Anilin*. Die Resultate sind in Tabellenform wiedergegeben. Für Bzl. wurde eine gesetzmäßige Anordnung des Spektrums gefunden, die jedoch bei den übrigen Stoffen nur angedeutet erscheint. Zwischen den Spektren von Äthylbenzol, Toluol, Chlor- und Brombenzol ergaben sich Beziehungen. Bei isomeren Verbindungen scheint die Entfernung von der Orthostellung eine Verschiebung der Absorption nach Rot und eine Verstärkung derselben hervorzurufen. Die bei den Fl. gefundenen Banden finden sich im Spektrum des Dampfes nach Violett verschoben wieder. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 3. 376—94. Dez. [22/10.] 1905. Bonn. Physik. Inst.)  
SACKUR.

Henry A. Torrey, *Die Einwirkung von Äthylendibromid auf p-Nitrosodialkylaniline*. II. Vf. hat früher (Amer. Chem J. 28. 107; C. 1902. II. 790) gezeigt, daß beim Erwärmen von p-Nitrosodimethylanilin und Äthylendibromid auf 80 bis 90° neben 2 Mol. p-Nitrosodimethylanilinhydrobromid eine Verb. entsteht, welche 2 Mol. p-Nitrosodimethylanilin, durch die Acetylengruppe vereinigt, enthält. Es hat sich herausgestellt, daß von den l. c. als möglich angenommenen Strukturformeln die Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}\cdot\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{N}}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$  die richtige ist.

Die Verb. ist identisch mit dem von v. PECHMANN u. SCHMITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 293; C. 98. I. 728) durch Einw. von Diazomethan auf p-Nitrosodimethylanilin erhaltenen *Tetramethyldiaminoglyoxim-N-phenyläther*. Da Acetylen selbst auf p-Nitrosodimethylanilin nicht einwirkt, so entsteht wahrscheinlich zunächst ein Additionsprod. aus 2 Mol. p-Nitrosodimethylanilin und 1 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ , das durch Abspaltung von HBr in den Glyoximäther übergeht. Isoliert konnte ein solches Zwischenprod. nicht werden. Wirkt Äthylendibromid in alkoh. Lsg. auf p-Nitrosodimethylanilin ein, so entsteht *Tetramethyldiaminoazoxybenzol*, das auch in wechselnder Menge neben dem Glyoximäther gebildet wird, wenn beide Substanzen allein auf höhere Temperaturen erhitzt werden. Der Glyoximphenyläther ist gegen Mineralsäuren sehr unbeständig. Bei Einw. von verd.  $\text{HNO}_3$  auf denselben wurde neben p-Nitrosodimethylanilinnitrat *Tetramethyldiaminoglyoxaldianil*,  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{CHCH}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (vgl. v. PECHMANN u. SCHMITZ, l. c.), erhalten. Gelbe Platten (aus Toluol), F. 256—257°, wird durch Zn und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu p-Aminodimethylanilin reduziert. Das Dianil kann sehr leicht hydrolysiert werden. Beim Kochen mit Salicylaldehyd in alkoh. Lsg. entsteht entsprechend der Gleichung:



fast quantitativ *o*-Oxybenzyliden-*p*-aminodimethylanilin, das schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 593) direkt aus *p*-Aminodimethylanilin und Salicylaldehyd erhalten worden ist (orangefarbige Platten, F. 134—135°). Bei Einw. von Benzoylchlorid u. verd. NaOH auf das Dianil wird *Benzoyl-p*-aminodimethylanilin,  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ , gebildet, das zuerst von BÖRNSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1482; C. 96. II. 156) durch direkte Einw. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  auf *p*-Aminodimethylanilin dargestellt worden ist. Seidenglänzende Nadeln (aus Bzl.), F. 223—224° (bleibt beim Umkristallisieren konstant, BÖRNSTEIN gibt F. 228° an). Bei Einw. von Pikrinsäure auf eine Lsg. des Dianils in Chlf. entsteht ein bronzefarbiges Pikrat, mit alkoh.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. wird ein blauer Nd. erhalten.

Die Einw. von Äthylendibromid auf *p*-Nitrosodiäthylanilin (mit A. L. Kelley) verläuft in der Wärme mit großer Energie. *Tetraäthyldiaminoglyoxim-N*-phenyläther,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}]_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$  (Zersetzungspunkt ca. 207°) (vgl. v. PECMANN und SCHMITZ, l. c.), wird erhalten, wenn 1 Teil *p*-Nitrosodiäthylanilin und 4 Tle. Äthylendibromid 1—2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen werden. (Amer. Chem. J. 34. 475—81. Dezember 1905. Chem. Lab. of HARVARD College.) ALEXANDER.

A. Uschakow, *Über die Nitrate des Diphenylamins*. Gibt man 15,2 g Salpetersäure vom D. 1,381 unter stetem Rühren zur h. alkoh. Lsg. von 25 g Diphenylamin — molekulare Mengen —, so erhält man ein *basisches Salz*,  $3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot 2\text{HNO}_3$ , und nicht das zu erwartende Neutralsalz; Kristalle; F. 102—103°; l. in A., Ä., Anilin u. h. 80% ig. Essigsäure; das Salz wird durch kochendes W. zers. u. wird an der Luft blau. — Nimmt man zur Salzdarst. solche Mengen von  $\text{HNO}_3$  u. Diphenylamin, welche dem obigen basischen Salz entsprechen, so erhält man ein noch mehr Base enthaltendes *Salz*,  $4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HNO}_3$ ; F. 54° (F. des reinen Diphenylamins 54°). — Bei Verwendung von S. und Base im Verhältnis des letzten Prod. erhält man nicht dieses Salz, sondern freies Diphenylamin. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 911—12. 26/11. 1905. Moskau. Techn. Lab. d. Univ.) LUTZ.

A. Uschakow, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf eine Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure*. Zu einer gekühlten Lsg. von 400 g Diphenylamin in konz. Schwefelsäure gießt man die molekulare Menge von 20% ig., wss.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nach dem Verdünnen mit W. erhält man 424 g eines schwarzen, amorphen Nd. Etwa 30% desselben lösen sich in 5% ig. Kalilauge und werden aus dieser Lsg. durch SS. wieder ausgefällt. Ein weiterer Teil des schwarzen Nd. (etwa 50%) ist dagegen in Alkalien vollständig unl., in A. wl. Beide Prodd. sind amorph. Die in Kalilauge l. *Verbindung* kann durch wiederholtes Lösen in Alkalien und Ausfällen durch Salzsäure gereinigt werden und entspricht der Formel:  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2 = 2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} - 2\text{H} + 2\text{O}$ ; F. 51°; schwarzes Pulver; ist sehr hygroskopisch und löst sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit blauer, in A. und Bzl. mit violetter, in Ä. mit roter Farbe. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg., oder mit A. u. Natrium erhält man das Diphenylamin nicht zurück; es resultieren schwachgelbe Lsgg., welche bei Luftzutritt ihre frühere Farbe zurück erhalten.

Das zweite, in wss. Alkali unl. *Produkt*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 = 5[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}] - 6\text{H} + 2\text{O}$ , kann durch Behandeln mit W. u. A. rein erhalten werden; violettes, amorphes Pulver vom F. < 100°; zeigt die gleichen Farbenreaktionen, wie das erste Prod. Die Verb. zerfällt beim Glühen mit Zinkstaub in ein kristallinisches Prod. vom F. 240° (10%), etwas Diphenylamin und tearartige Nebenprodd. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 913—15. 26/11. 1905. Moskau. Techn. Lab. d. Univ.) LUTZ.

Arthur Hantzsch, *Die Konstitution und Farbe der Diazo- u. Azoverbindungen*. Vf. wendet sich in einer ausführlichen Entgegnung gegen die von ARMSTRONG u. ROBERTSON (J. Chem. Soc. London 87. 1272; C. 1905. II. 1339) an seiner Theorie der Stereochemie der Diazoverb. geübten Kritik. Die genannten Forscher gehen von der Ansicht aus, daß alle Verb. vom Typus Ph·N : NX gefärbt sein müßten, und daß daher die sogen. normalen und Isodiazotate, da sie farblos sind, nicht der Formel Ph·N : NOK entsprechen könnten. Dieser Annahme widersprechen z. B. die Unterss. THIELES (LIEBIGS Ann. 290. 1), nach denen in der aliphatischen Reihe gefärbte und ungefärbte Diazoverb. existieren. Ebenso ist der Nitrodiazooester  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$  (v. PECHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 672) farblos. Entweder müssen also für alle diese Körper andere Formeln bewiesen werden, oder die Schlusfolgerung von ARMSTRONG und ROBERTSON ist falsch. Die Annahme, daß die *normalen Diazotate* Diazoniumverb. sind, ist selbst von BAMBERGER fallen gelassen worden (LIEBIGS Ann. 313. 98; Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 4054; 37. 1084). Die für die *Isodiazotate* vorgeschlagenen Nitrosoformeln sind ebenfalls längst widerlegt. Bezüglich der übrigen Erörterungen, in denen der Vf. den beiden englischen Forschern auf Grund seiner früheren Experimentalunterss. entgegentritt, muß auf das Original verwiesen werden. (Proceedings Chem. Soc. 21. 289—95. 15/12. 1905.)

POSNER.

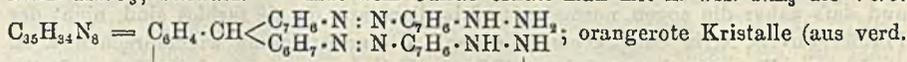
John Cannell Cain und George Marshall Norman, *Die Einwirkung von Wasser auf Diazosalze*. Die Vff. haben ihre Unterss. (Proceedings Chem. Soc. 21. 206; C. 1905. II. 617) fortgesetzt und die Diazosalze des 2,4-Dibromanilins u. des Dibrom-*p*-toluidins ( $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{Br} = 1,4,3,5$ ) geprüft. In beiden Fällen entstanden die entsprechend substituierten Phenole. (Proceedings Chem. Soc. 21. 308. 4/1.)

POSNER.

J. Tröger, W. Hille und P. Vasterling, *Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazo-*m*-toluolchlorid sowie Diazobenzolsulfat*. Die Vff. beschreiben die Fortsetzung ihrer früheren Verss. über die aus Diazo-*m*-toluolchlorid mit  $\text{SO}_2$  entstehende Verb. (J. f. pr. Chem. [2] 68. 297; C. 1903. II. 1142), ferner eine analoge Verb. aus Diazobenzolsulfat. — Beim  $\frac{1}{2}$ —1-tägigen Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine gekühlte Diazo-*m*-toluolchloridlg. entsteht die *Sulfosäure*  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4\text{S} = \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (?), als blutroter, voluminöser, amorpher Nd., die man durch Zers. ihres mit K-Acetat erhältlichen K-Salzes kristallinisch erhält. Fast unl. in W., zers. sich beim Erwärmen auf 80—100°. Mit konz. salzsaurer  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. entstehen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , *m*-Toluidin u. ein Toluylendiamin. — Durch Einw. von  $\text{HgO}$  auf das K-Salz in h. wss. Lsg. entsteht das K-Salz der *Sulfosäure*  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (?), die keinen Farbcharakter besitzt u. in W. u. Ä. l. ist. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_4\text{SK}$ : rotgelbe, federartige Kristalle, l. in W. mit gelber Farbe. Gibt mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  wieder das K-Salz  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_4\text{SK}$ . —  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_4\text{SAg}$ : ockerfarbige, feine Nadelchen (aus h. W.); zers. sich beim Erhitzen. —  $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_4\text{S})_2\text{Ba}$ : goldgelbe Nadelchen (aus W.). —  $(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_4\text{S})_2\text{Ca}$ : mkr. hellgelbe Nadelchen (aus W.). — Mit ammoniakal. Ag-Lsg. gibt die Sulfosäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$  einen Silberspiegel unter B. eines ockergelben Prod., das, umkristallisiert, dunkelgelbe Kristalle bildet; analog scheinen FEHLINGsche Lsg. und ammoniakal. Cu-Lsg. zu wirken. — Bei Übergießen der Sulfosäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$  mit A., Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Eintragen von  $\text{NaNO}_2$  entsteht wahrscheinlich die Verb.  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_6 = \text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{N} \cdot \text{N}$  (?); dunkelrote Prismen oder kleine, orangefarbene Kristalle (aus A.), F. 65°.

Mit Aldehyden gibt die Sulfosäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$  unter Abspaltung der Sulfo-Gruppe keine Hydrate, sondern andere Kondensationsprod. Mit *Salicylaldehyd* in A. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht das Sulfat, mit  $\text{HCl}$  das Chlorhydrat der Verb.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2)_2$ . — *Sulfat*,  $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{N}_8 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , dunkel-

schwarze Nadeln mit grünlichem Oberflächenschimmer, l. in wasserfreien Lösungsmitteln mit violettblauer Farbe; färbt sich mit  $\text{NH}_3$ -Dampf oder -Lsg. orangerot. — *Chlorhydrat*,  $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{ON}_8 \cdot \text{HCl}$ , dunkelschwarz mit grünem Oberflächenschimmer. — *Nitrat*,  $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{ON}_8 \cdot \text{HNO}_3$ , aus der aus dem Sulfat mit  $\text{NH}_3$  entstehenden Verb. u. konz.  $\text{HNO}_3$ ; schwarz. — Aus dem Sulfat erhält man mit k. wss.  $\text{NH}_3$  die *Verb.*



A.), F.  $130^\circ$ ; ist sehr empfindlich gegen Säuredämpfe u. gibt mit anorganischen u. starken organischen SS. dem obigen Sulfat entsprechende, dunkel gefärbte Salze. — Mit *Benzaldehyd* und *Nitrobenzaldehyden* reagiert die Sulfosäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$  analog wie mit *Salicylaldehyd*. — Alkoh. HCl spaltet beim Erwärmen anscheinend die Sulfogruppe ab.

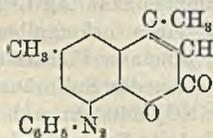
Eine der obigen roten Sulfosäure anloge *Verb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (?) entsteht neben wenig Sulfazid beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine Lsg. von Diazobenzolchlorid oder besser -sulfat in schlechterer Ausbeute als beim Diazotoluolchlorid. Durch Zers. des mit K-Acetat entstehenden K-Salzes mit HCl erhält man sie in dunkel- oder blauroten Nadeln, wahrscheinlich mit  $1\text{H}_2\text{O}$ . Sie zers. sich schon unter  $100^\circ$  zum Teil und ist in W. anscheinend leichter l. als die entsprechende Toluolverb. Mit salzsaurer  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. entstehen  $\text{NH}_3$ , Anilin, m-Phenylendiamin und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . —  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_4\text{SK}$ : rotgelbe Kristalle, wahrscheinlich kristallwasserhaltig; ist wie die Toluolverb. als Indikator verwendbar und färbt sich in wss. Lsg. mit Mineralsäuren intensiv blutrot unter Abscheidung der freien S.;  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  sind ohne Einw. Die h., wss. Lsg. gibt mit  $\text{HgO}$  das K-Salz der *Sulfosäure*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , die in W. und Ä. l. und nicht gefärbt ist. —  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_4\text{SK}$ : rotgelbe Kristalle; die wss. Lsg. gibt mit SS. keine Rotfärbung, mit  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$  die entsprechenden Salze, mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  das K-Salz der Sulfosäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$ . —  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_4\text{SAg}$ : gelbbrauner, wolliger, mikrokristallinischer Nd., viel schwerer l. als die entsprechende Toluolverb. — Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaNO}_2$  gibt die Sulfosäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$  in A. die *Verb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N}$  (?); bronzefarbige Blättchen (aus A.), F.  $90-91^\circ$ . — Mit ammoniakal.

N

Ag.-Lsg. liefert die S. einen Silberspiegel, mit *Salicylaldehyd* u. anderen Aldehyden Kondensationsprodd. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 511—35. 18/11. 1905. Braunschweig. Pharmaceut.-chem. Lab der techn. Hochschule.)

BLOCH.

**John Theodore Hewitt u. Herbert Victor Mitchell**, *Die Konstitution der o-Hydroxyazoverbindungen. Darstellung des Benzolazodimethylcumarins*. Die Vff. haben *4,6-Dimethylcumarin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2118) hydrolysiert und das so erhaltene Alkalicumarinat mit Benzoldiazoniumchlorid und den drei Nitrobenzoldiazoniumsalzen gekuppelt. Die so entstehenden Alkaliazocumarinate sind stark



gefärbt und variieren zwischen rot und violett. Beim Ansäuern fallen hellfarbige Anhydride von nebenstehendem Typus aus. Diese momentane Anhydrierung beweist die Existenz einer Hydroxylgruppe auch in den o-Hydroxyazoverbb. — *Benzolazo-4,6-dimethylcumarin*, F.  $199-200^\circ$ . — *o-, m-, p-Nitrobenzolazo-4,6-dimethylcumarine*, FF.  $240-250^\circ$  unter Zers.,  $212^\circ$  und  $229^\circ$  bezw. Die FF. sind korrigiert. (Proceedings Chem. Soc. 21. 298. 15/12. 1905.)

POSNER.

**Hugo Kühl**, *Mitteilungen über das Phenol (Acidum carboicum)*. Bei der Dest. von durch längeres Stehen rot gefärbtem Phenol und Erwärmung des Rückstandes

zur Vertreibung des Phenols entsteht ein fester, violetter, in W. und  $\text{NH}_3$  unl. Körper. Die ammoniakal. Phenollsg. färbt sich mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach einiger Zeit grün. Die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  färbt sich mit  $\text{NaNO}_2$  nicht charakteristisch. Beim Erwärmen mit Eisenchloridlsg. entsteht nach dem Abdunsten auf dem Wasserbad ein anfangs schwach rötlich gefärbter Rückstand. (Pharm. Zeitung 50. 1001. 29/11. 1905.)

BLOCH.

Léon Brunel, *Hydrierungsprodukte der Carvakrols*. Wird Carvakrol bei  $160^\circ$  in Ggw. von Ni hydriert, so entsteht bekanntlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 1268; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 268; C. 1904. I. 453; 1905. I. 1017) ein Gemisch von 2 stereoisomeren Carvakromentholen. Arbeitet man dagegen bei  $120^\circ$  (1 g Carvakrol pro Stunde, 60 ccm H pro Minute), so bildet sich nur ein Isomeres, Kp.  $222^\circ$ . Bei  $160^\circ$  tritt also eine Nebenrk. auf, die in der intermediären B. des korrespondierenden Ketons, des Carvakromenthons, besteht. Durch die darauf folgende Reduktion des Ketons entsteht dann ein Gemisch der 2 stereoisomeren Carvakromenthole. —  $\alpha$ -Carvakromenthol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ , gewonnen, jedoch nicht völlig rein, durch häufiges Fraktionieren des erwähnten Gemisches, farbloses Öl, Kp. gegen  $219^\circ$ , Geruch thymian- und safrölarig. —  $\beta$ -Carvakromenthol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ , farbloses Öl von angenehmem Minzen- und Safrölggeruch (aus dem Phtalsäureester regeneriert), Kp.  $222^\circ$ , D $^\circ$  0,918, erstarrt bei  $-10^\circ$  noch nicht. *Formiat*,  $\text{HCOO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19}$ , farblose, bewegliche Fl. von angenehmem, etwas kampferartigem Geruch, Kp.  $229^\circ$ , D $^\circ$  0,954. *Acetat*,  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19}$ , farblose, bewegliche Fl. von starkem Geruch, Kp.  $231,5^\circ$ , D $^\circ$  0,933, erstarrt bei  $-10^\circ$  noch nicht. *Saures Succinat*,  $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19}$ , farblose, geruchlose Nadeln aus PAe., F.  $74^\circ$ . *Saures Phtalat*,  $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19}$ , farblose, geruchlose Kristalle aus A., F.  $136^\circ$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1245—47. [26/12.\* 1905.])

DÜSTERBEHN.

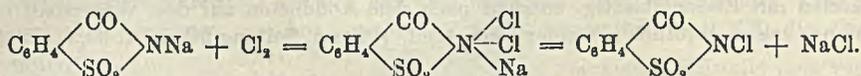
Ed. Lücker, *Zur Kenntnis des Benzaldehyds*. Vf. hat beobachtet, daß 250 g Benzaldehyd, die sich in einer verschlossenen, halbgefüllten Glasstöpselflasche befanden, sich innerhalb einiger Monate in Benzoesäure verwandelten, eine Erscheinung, die ED. SCHAER damit erklärte, daß der Benzaldehyd vermutlich mit ozonisiertem O beladen gewesen sei. (Apoth.-Ztg. 20. 1044—45. 30/12. 1905. Berga.)

DÜSTERBEHN.

Francis Ernest Francis, *Darstellung und Reaktionen des Benzoylnitrats*. Nach früheren Angaben (LACHOWICZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1281) reagiert Benzoylchlorid und andere Chloride ein- und zweibasischer SS. mit Metallnitraten unter Zers. in Stickoxyde und die entsprechenden organischen Anhydride. Läßt man jedoch Benzoylchlorid mit Silbernitrat bei viel niedrigerer Temperatur reagieren, so entstehen keine Stickoxyde, sondern *Benzoylnitrat*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COONO}_2$ . Hellgelbes Öl. Zerfällt beim vorsichtigen Erwärmen quantitativ in Stickoxyde und Benzoesäureanhydrid. Bei schnellem Erhitzen erfolgt heftige Explosion. Von Feuchtigkeit wird Benzoylnitrat heftig zers. unter B. von  $\text{HNO}_3$  u. Benzoesäure. Bei niedriger Temperatur findet bei der reinen Substanz oder in einem indifferenten Lösungsmittel allmählich Umsetzung in m-Nitrobenzoesäure statt. Bei 0 bis  $-15^\circ$  entsteht mit A. Äthylnitrat, mit Bzl., Toluol, Phenetol und Phenol entstehen deren Mononitroverbb. Aus Methylanilin entsteht Phenylmethylnitramin; aus Anilin dagegen Anilinnitrat u. Benzanilid. (Proceedings Chem. Soc. 21. 302—3. 4/1.) POSNER.

Frederick Daniel Chattaway, *Ein Beitrag zur Chemie des Benzoesäuresulfimids*. Wenn man Chlor in eine Lsg. von Benzoesäuresulfimid (*Saccharin*) in wss. KOH oder NaOH einleitet, so scheidet sich bei Ggw. der äquivalenten Menge Alkali ein wl., festes, substituiertes Stickstoffchlorid aus, während bei Ggw. überschüssigen Alkalis die Lsg. klar bleibt. In letzterem Falle scheidet sich bei Zusatz einer

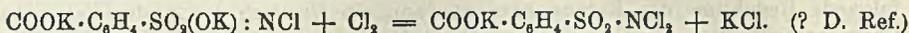
Mineralsäure eine Verb. aus, die je nach der Menge des eingeleiteten Chlors eine *Sulfodichloramino-* oder eine *Sulfomonochloraminosäure* ist. Leitet man Chlor in eine Lsg. von Saccharinnatrium, so fällt *o-Benzoesäure-N-chlorsulfimid* aus:



Diese Verb. ist ll. in überschüssigem Alkali und liefert dabei ein Salz der *o-Sulfochloraminobenzoesäure*:



Letzteres gibt mit überschüssigem Chlor das Salz der *o-Sulfodichloraminobenzoesäure*:



Beide SS. können durch Zusatz von Mineralsäuren in Freiheit gesetzt werden u. sind wl. kristallinische Verb. (Proceedings Chem. Soc. 21. 284—85. 15/12. 1905.)

POSNER.

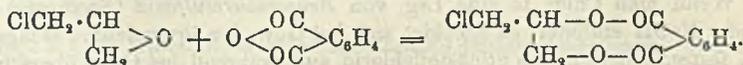
**Arthur Walsh Titherley**, *Benzoylderivate des Salicylamids*. Die von TITHERLEY u. HICKS (J. Chem. Soc. London 87. 1207; C. 1905. II. 1335) für das beständige *Benzoylsalicylamid* vom F. 208° aufgestellte Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NH}$  ist von EINHORN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2792. 3628; C. 1905. II. 1248 u. 1728) u. AUWERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3256; C. 1905. II. 1588) bezweifelt worden. Beide Forscher sehen die Verb. als N-Benzoylverb.,  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , an. Wenn letztere Annahme richtig wäre, müßte die Verb. anomale Eigenschaften besitzen. Die Verb. gibt keine Eisenchloridrk., wird nicht von  $\text{NH}_3$  zersetzt, wie Benzoylbenzamid, und verhält sich auch in anderer Beziehung nicht wie eine N-Benzoylverb. Beim Erhitzen mit  $\text{POCl}_3$  liefert die Verb. Benzoylsalicylnitril, was ebenfalls für die O-Benzoylformel spricht. Weitere Unterss. sind im Gange. (Proceedings Chem. Soc. 21. 288—89. 15/12. 1905.)

POSNER.

**William Henry Perkin jun. u. Robert Robinson**, *Piperonylessigsäureäthylester*. Behandelt man *Piperonylsäure*,  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH}$ , mit  $\text{PCl}_2$ , so erhält man *Piperonylchlorid*,  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COCl}$ . Farblose, kristallinische Substanz, F. 80°,  $\text{Kp}_{25}$ . 155°. Das Säurechlorid reagiert mit 2 Mol. Natriumacetessigester und liefert die hellgelbe, kristallinische Natriumverb. des *Piperonylacetessigesters*,  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CNa}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ . Die entsprechende Cu-Verb.,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6)_2\text{Cu}$ , kristallisiert aus Toluol in blaugrünen Platten. Der Ester selbst ist ein farbloser Sirup, der l. in Sodalg. ist und mit alkoh.  $\text{FeCl}_3$  rotviolette Färbung gibt. Behandelt man die Na-Verb. mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (vgl. CLAISEN, LIEBIGS Ann. 291. 70), so wird sie zers. unter B. von *Piperonylessigsäureäthylester*,  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , einer festen, kristallinischen Verb. vom F. 41°, die ebenfalls mit  $\text{FeCl}_3$  eine rotviolette Färbung gibt und eine Kupferverb.,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6)_2\text{Cu}$ , liefert (Proceedings Chem. Soc. 21. 287. 15/12. 1905.)

POSNER.

**Arthur Weinschenk**, *Kondensation von Epichlorhydrin mit Phtalsäureanhydrid unter dem Einfluß tertiärer Basen*. Werden äquimolekulare Mengen von *Epichlorhydrin* und *Phtalsäureanhydrid* in Ggw. von etwas Dimethylanilin auf dem Wasserbade erhitzt, so vollzieht sich folgende Rk.:

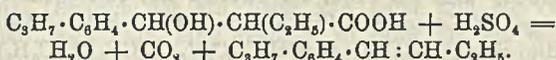


Das Dimethylanilin, welches nur eine katalytische Wrkg. ausübt, entfernt man

mit verd. HCl. Das Reaktionsprod., *Chlormethylglykolphitalsäureester*, bildet unterhalb 20° eine feste M., zwischen 20 und 30° wird sie fettartig weich; in W. ist sie unl., wl. in A., Ä., ll. in Epichlorhydrin. (Chem.-Ztg. **29**. 1311. 23/12. 1905.)

PRAGER.

**A. Kalischew**, *Über die Darstellung und die Eigenschaften der  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -cumenyläthylenmilchsäure*. Zur Ausführung der Synthese werden molekulare Mengen von Cuminol und Brombuttersäureester auf Zink gegossen; das abgekühlte Gemisch wird zur Beendigung der Rk. 10 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Man zers. hierauf mit W., behandelt mit  $H_2SO_4$  (1:10) und extrahiert mit A. Ausbeute an rohem Oxyester 75—91%. Eine Reinigung durch Dest. gelingt nicht. Zur reinen  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -cumenyläthylenmilchsäure,  $C_8H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$ , gelangt man, indem man den rohen Ester mit wss. NaOH (1:5) verseift und das kristallinische Natriumsalz weiter reinigt. Mit Hilfe von Mineralsäuren erhält man aus diesem die freie S. Durch fraktionierte Kristallisation aus PAe. kann man das anfängliche Prod. in zwei isomere (?) SS. zerlegen, von denen die eine, in Nadeln kristallisierende, in dem Lösungsmittel l., die zweite, in Würzchen kristallisierende, in ihm unl. ist. Nur das zweite Prod. wurde bislang näher untersucht; F. 124,5 bis 125,5° (aus Bzl.); l. in A., Ä., Bzl., Aceton, Chlf., Essigester; ist schwierig im Wasserdampfstrom destillierbar. —  $NaC_{14}H_{19}O_3$ ; feine Nadelchen; l. in h., wl. in k. W. —  $Ba(C_{14}H_{19}O_3)_2 + 4H_2O$ ; gruppenständige Nadelchen; l. in h., wl. in k. W. —  $Ca(C_{14}H_{19}O_3)_2 + 4H_2O$ ; dem Bariumsalz sehr ähnlich. —  $AgC_{14}H_{19}O_3$ ; in h. W. ll., in k. wl.; beim Kochen zersetzlich. Destilliert man die S. mit 10% ig. Schwefelsäure, so erhält man unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung das *Isopropylbutylbenzol*,  $C_{13}H_{18}$ , von PERKIN (J. Chem. Soc. London **35**. 141):

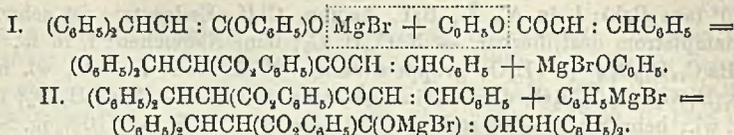


Dasselbe gibt mit Brom das Dibromid,  $C_{13}H_{18}Br_2$ , vom F. 77°. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 905—10. 26/11. [9/5.] 1905. Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

**L. Hugouenq u. A. Morel**, *Über die synthetische Vereinigung der sich von den Albuminen ableitenden Aminosäuren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 859; C. 1905. I. 1225.) Leitet man einen langsamen Strom von  $COCl_2$  in eine wss. Lsg. von je 2 Mol. Tyrosin und NaOH ein, so scheidet sich *symm. Tyrosinharnstoff*,  $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , als weißer, flockiger Nd. ab, der durch Auflösen in A. und Fällen dieser Lsg. mit W. gereinigt wird. Der Körper bräunt sich gegen 150° u. schm. unter Zers. bei 240°; er ist swl. in W., leichter in A. und färbt sich mit MILLONS Reagens rot. — Trägt man in eine eiskalte wss. Lsg. von je 1 Mol. Tyrosin und NaOH tropfenweise 1 Mol. Phenylisocyanat ein, so entsteht neben Diphenylharnstoff der gemischte *Tyrosinphenylharnstoff*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , der durch Auflösen in verd. Alkalilauge und Fällen der Lsg. durch SS., zum Schluss durch Kristallisation aus A. gereinigt wird. Weißes Kristallpulver, F. 194° unter Zers., swl. in W., leichter in A., gibt mit MILLONS Reagens Rotfärbung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 48—49. [2/1.\*]) DÜSTERBEHN.

**E. P. Kohler und Gertrude Heritage**, *Die Reaktion zwischen organischen Magnesiumverbindungen und ungesättigten Verbindungen. VII. Komplexe Produkte aus Zimtsäureestern*. Wie in den früheren Abhandlungen wiederholt ausgeführt worden ist, können bei der Rk. zwischen GRIGNARDS Reagens und ungesättigten Estern komplexe Prodd. entstehen, die sich von 2 Mol. des ungesättigten Esters ableiten. In der Regel werden mehrere solcher dimolekularer Prodd. gleichzeitig

gebildet, so daß es sehr schwierig ist, reine Substanzen zu isolieren. Bei den Zimtsäureestern gelang es jedoch, eine Trennung der verschiedenen Prodd. durchzuführen und den Reaktionsverlauf aufzuklären. Da Phenol leicht quantitativ bestimmt werden kann, wurden für diesen Zweck die Phenylester gewählt. Zunächst wurde durch Unters. der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Zimtsäurephenylester festgestellt, daß die Phenylester in der Hauptsache ebenso wie die Alkylester reagieren. Dementsprechend entstehen beim Zusatz von Zimtsäurephenylester zu einer im Überschuss vorhandenen äth., gut gekühlten Phenylmagnesiumbromidlsg. als Prodd. der Rk. die Mg-Derivate des Diphenylpropionsäurephenylesters u. des Diphenylpropiophenons. Diese sind es demnach, die mit weiteren Mengen des ungesättigten Esters unter B. komplexer Verbb. reagieren. Als umgekehrt äth. Phenylmagnesiumbromidlsg. gut gekühltem, überschüss. Ester zugefügt wurde, wurde eine Verb.  $C_{38}H_{30}O_3$  erhalten. Diese Verb. ist der  $\beta$ -Ketoester,  $(C_6H_5)_2CHCH(CO_2C_6H_5)COCH_2CH(C_6H_5)_2$ . Daraus geht hervor, daß die Rk. zwischen Mg-Derivaten und ungesättigten Estern durchaus verschieden von der Rk. ist, die zwischen Na-Derivaten und denselben Estern erfolgt. Sie entspricht wahrscheinlich den Gleichungen:



Das ungesättigte Keton, das das Prod. der ersten Rk. bilden würde, konnte nicht isoliert werden. Das als Prod. der zweiten Rk. entstehende Mg-Derivat geht mit W. den obigen  $\beta$ -Ketoester. Ein zweites dimolekulares Prod. hat die Zus.  $C_{80}H_{50}O_2$  und die Struktur  $(C_6H_5)_2CHCH(COC_6H_5)COCH_2CH(C_6H_5)_2$ . Dieses  $\beta$ -Diketon entsteht wahrscheinlich aus dem Mg-Derivat des Diphenylpropiophenons auf dieselbe Weise, wie der  $\beta$ -Ketoester aus dem Mg-Derivat des Diphenylpropionsäurephenylesters. Bei weiterer Einw. von Phenylmagnesiumbromid gibt dieses Keton neben anderen Substanzen das Mg-Derivat des tertiären Alkohols  $(C_6H_5)_2 \cdot CHCH[C(OH)(C_6H_5)_2]COCH_2CH(C_6H_5)_2$ .

Experimentelles. I. Verss. mit  $\alpha$ -Phenylzimtsäureester.  $\alpha$ -Phenylzimtsäurephenylester,  $C_{31}H_{18}O_2$ . B. Das durch Einw. von  $PCl_5$  auf Phenylzimtsäure oder deren Na-Salz entstehende rohe Chlorid wird mit viel überschüssigem Phenol erwärmt, bis keine HCl mehr entweicht, und die entstandene Fl. in h. A. gegossen. Gedrungene Nadeln (aus A. + Chlf.), F.  $142^\circ$ , swl. in A. u. Ä., l. in Aceton und Bzl., ll. in Chlf. — *Triphenylpropiophenon*,  $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)COC_6H_5$ , entsteht, wenn eine Lsg. von Phenylzimtsäurephenylester einer überschüssigen äth. Phenylmagnesiumbromidlsg. zugefügt u. das Gemisch nach kurzem Kochen in der üblichen Weise weiter behandelt wird. Kleine, farblose Nadeln (aus Chlf. durch absol. A. gefällt), F.  $182^\circ$ , ll. in Chlf., l. in Bzl., sd. Aceton, swl. in A., Ä. Gibt, wie Benzpinakon u. andere Ketone, bei denen die CO-Gruppe von einer Anzahl komplexer Gruppen umgeben ist, weder ein Hydrazon, noch ein Oxim. Ein ähnlicher „sterischer“ Einfluß macht sich bei den Rkk. des Mg-Derivats geltend. Im Gegensatz zu anderen Mg-Derivaten reagiert es mit Halogenen u. Säurechloriden nicht, und Substanzen, die einen Ersatz von Mg durch H veranlassen, wirken nur langsam ein.

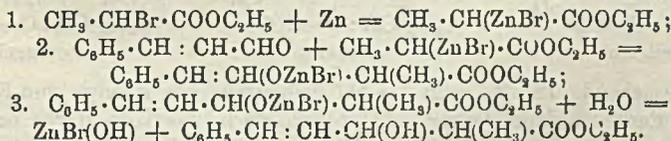
II. Zimtsäurephenylester und Phenylmagnesiumbromid. *Verbindung*  $C_{38}H_{30}O_3$  (s. Einleitung), lange Nadeln (aus Chlf. + absol. A.), F.  $180-182^\circ$ , ll. in Chlf., Bzl., l. in Essigester u. sd. Aceton, swl. in A., Ä. Wird durch alkoh. KOH leicht verseift. Dabei entsteht neben Phenol und  $CO_2$  eine Verb.  $C_{29}H_{28}O$ , die ein gesättigtes Keton darstellt. Nadeln (aus absol. A.), F.  $130^\circ$ . Durch Kochen mit

Hydroxylamin in alkoh. Lsg. wird sie in das Oxim  $C_{29}H_{27}ON$  (Nadeln, aus A., F. 115 bis 116°, ll. in A. u. Ä., unl. in W.) übergeführt, das durch die BECKMANNsche Umlagerung in ein substituiertes Säureanilid,  $C_{29}H_{27}O$ , umgewandelt wird. Das letztere wird beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr in  $\beta, \beta$ -Diphenylpropionsäure und  $\beta, \beta$ -Diphenyläthylaminhydrochlorid gespalten. Das Keton  $C_{36}H_{33}O$  ist demnach *Tetraphenylpentanon*,  $[(C_6H_5)_2CHCH_2]_2CO$ . Für das ursprüngliche Prod.  $C_{36}H_{33}O_8$  kann dann nur die Formel  $(C_6H_5)_2CHCH(CO_2C_6H_5)COCH_2CH(C_6H_5)_2$  in Betracht kommen.

III. Zimtsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid. Der Reaktionsverlauf bei Einw. des Esters auf überschüssige Mg-Verb. ist früher (Amer. Chem. J. 33. 35; C. 1905. I. 522) beschrieben worden. Als umgekehrt die Mg-Verb. auf überschüssigen Ester einwirken gelassen wurde, wurde ein *Methylester*,  $C_{31}H_{29}O_8 = (C_6H_5)_2CHCH(CO_2CH_3)COCH_2CH(C_6H_5)_2$  (feine Nadeln, aus Chlf. + A., F. 211—213°, ll. in Chlf., Bzl., swl. in A., Ä.) erhalten, der dem unter analogen Bedingungen aus Zimtsäurephenylester erhaltenen Phenylester entspricht. Beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr wird derselbe in 2 Mol. Diphenylpropionsäure,  $CH_3OH$  u.  $CO_2$ , gespalten. — *Benzoyltetraphenylpentanon*,  $(C_6H_5)_2CHCH(COC_6H_5)COCH_2CH(C_6H_5)_2$ , wurde nahezu bei allen Vers. mit Zimtsäureestern erhalten. Er scheidet sich in beträchtlicher Menge aus, wenn die Mutterlauge des zuletzt beschriebenen Esters mit A. verd. wird, oder wenn der Methylester in eine sd. Lag. der Mg-Verb. eintropfen gelassen wird. Nadeln (aus Aceton + A.), F. 166°, ll. in Chlf., Aceton, l. in A., wl. in Ä. Beim Kochen mit alkoh. KOH wird hauptsächlich Tetraphenylpentanon und Kaliumbenzoat erhalten, während beim Kochen mit konz. wss. KOH hauptsächlich Diphenylpropiophenon und diphenylpropionsaures K entstehen. Beide Rkk. treten ein, wenn das Keton mit konz. HCl im Rohr erhitzt wird. — Wird das Gemisch der äth. Lsgg. von Ester und Mg-Verb. vor der Behandlung mit Eisw. 3—4 Stdn. lang gekocht, so kann aus den Reaktionsprodd. in geringer Menge der tertiäre Alkohol  $C_{43}H_{39}O_2 = (C_6H_5)_2CHCH[(C_6H_5)_2OH]COCH_2CH(C_6H_5)_2$ , isoliert werden. F. 153°, ll. in Aceton, Chlf., l. in A. Wird beim Erhitzen auf 270—300°, sowie beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 200° in Benzophenon und Tetraphenylpentanon gespalten. (Amer. Chem. J. 34. 568—80. Dez. [Juni] 1905. BRYN MAWR Coll. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

L. Baidakowski, *Über die Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Zimtaldehyd und  $\alpha$ -Brompropionsäureester*. 25 g Zimtaldehyd u. 34,5 g  $\alpha$ -Brompropionsäureester werden im Kohlensäurestrom auf ein frisch bereitetes Kupferzinkpaar gegossen. Nach Beendigung der Rk. zers. man das Prod. derselben mit schwefelsäurehaltigem W. u. extrahiert mit Ä. Ausbeute an rohem Oxyester: 95—100%. Die B. des Oxyesters vollzieht sich folgendermaßen:

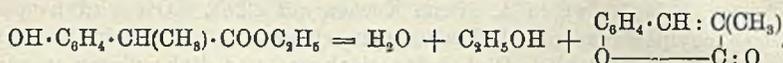


Der Oxyester kann unzers. weder bei normalem Druck, noch im Vakuum destilliert werden. In gleicher Weise wird zerfällt der rohe Oxyester unter Wasserabspaltung bei der Verseifung mit 10% ig. Kalilauge oder 10% ig. Schwefelsäure. Stets wird die *Cinnamylglyceronsäure*,  $C_6H_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ , PERKINS gebildet. Verseift man den Oxyester mit 5% ig. Barytwasser in der Kälte, so erhält man das Bariumsalz der Oxyssäure,  $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , in Form von silberglänzenden Blättchen. Die aus diesem Salz dargestellte *Oxyssäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , ist ein sirupöses Öl. Beim Kochen desselben mit 10% ig. Schwefelsäure entsteht

ebenfalls, wie aus dem rohen Ester, Cinnamenylcrotonsäure. Aus der rohen Oxy- säure entstehen nebenher beim Destillieren mit 10% ig. Schwefelsäure ein Laktone und ein ungesättigter Kohlenwasserstoff,  $C_8H_8 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CH_3$ , vom Kp. 240 bis 260°, den MARKOWNIKOW (LIEBIGS Ann. 234. 113—14; C. 86. 720) aus der kaukasischen Naphtha isoliert hat. Der KW-stoff addiert 4 Atome Brom unter B. eines Tetrabromids,  $C_{11}H_{12}Br_4$ , vom F. 152—156° (unter Zers.); glänzende, kleine Blättchen (aus Eg.); ll. in Ä., Bzl., l. in A., wl. in Lg., PAe., k. Eg.

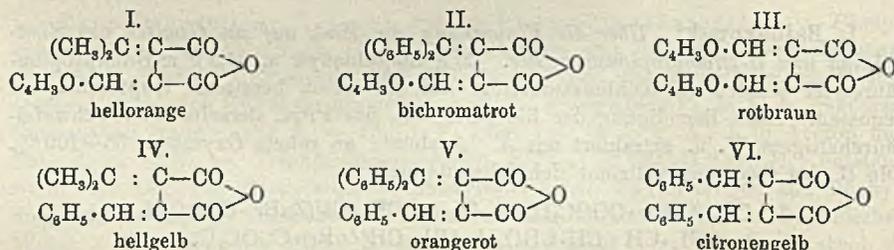
Die oben beschriebene Cinnamenylcrotonsäure addiert ebenfalls leicht 4 Atome Brom u. liefert ein Prod. vom F. 130° (unter Zers.); ll. in A., Ä., Bzl.; wl. in Lg., PAe.; unl. in W. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 896—902. 26/11. [9/5. 1905.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

L. Baidakowski, *Über die Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Salicylaldehyd und  $\alpha$ -Brompropionsäureester; Synthese des  $\alpha$ -Methylcumarins*. Bei der Einw. von Zink oder einem Zinkcupferpaar auf ein Gemisch von Salicylaldehyd und  $\alpha$ -Brompropionsäureester läßt sich nach der Synthese REFORMATSKIS eine Oxyssäure,  $HO \cdot C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ , oder genauer deren Ester, erwarten. In der Tat geben 40 g Salicylaldehyd und 60 g Brompropionsäureester 58 g rohen Oxy- säureester (ca. 80%). Denselben durch Dest. zu reinigen gelang indessen nicht; es entstehen hierbei Salicylaldehyd (50%) und  $\alpha$ -Methylcumarin (16%) vom F. 90°:



(Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 902—5. 26/11. [9/5.] 1905. Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

Hans Stobbe u. Richard Eckert, *Eine Parallele farbiger Furyl- und Phenylfulgide. (II. Abhandlung über Butadienverbindungen.)* Die chromophoren Eigen- schaften des Furylrestes sind stärker als diejenigen des Phenylrestes. Diese Regel bestätigt sich auch bei den Fulgiden. Die Vf. haben drei verschiedene furyl- substituierte Fulgide dargestellt und mit den entsprechenden Phenylfulgiden ver- glichen:



Die vorstehende Tabelle zeigt die bei Anhäufung von Phenyl- und Furylresten eintretende Farbvertiefung, ferner die Unterschiede in der Körperfarbe bei den mit- einander vergleichbaren Fulgiden I. u. IV., II. u. V., III. u. VI. Ähnliche Unter- schiede zeigen sich im Absorptionsspektrum der Lagg., wofür im Original zahlen- mäßige Angaben gemacht sind. Auch die drei furylierten Fulgensäuren sind ge- färbt (gelb), zum Teil im Gegensatz zu den analogen phenylierten Verbb.

$\alpha$ -Furyl- $\delta, \delta$ -dimethylfulgensäure,  $HO_2C \cdot C[ : C(CH_3)_2 ] \cdot C( : CH \cdot C_4H_5O ) \cdot CO_2H$ . B. Aus Furool, Dimethylitakonsäureester und Na in A. Gelblichweise, rhombenförmige Gebilde aus 20% ig. Essigsäure; erweicht bei 204°, schmilzt unter Zers. bei 218°. Liefert mit Acetylchlorid im Kältgemisch  $\alpha$ -Furyl- $\delta, \delta$ -dimethylfulgid,  $C_{12}H_{10}O_4$  (I.), hellorange, monokline Prismen (aus PAe.), F. 63°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., CS<sub>2</sub>, l. in

konz.  $H_2SO_4$  mit gelber, dann grünbrauner, schliesslich rotbrauner Lsg. —  $\alpha$ -Furyl- $\delta, \delta$ -diphenylfulgensäure,  $HO_2C \cdot C[:C(C_6H_5)_2] \cdot C(:CH \cdot C_4H_3O) \cdot CO_2H$ . B. Aus Diphenylitakonsäureester, Furol und Na in A. Gelblich schimmernde Blättchen aus Bzl. mit 1 Mol. Bzl.; die benzolfreie Verb. färbt sich bei  $187^\circ$  dunkler und schm. unter Zers. bei  $202^\circ$ ; ll. in Ä., A., Chlf., wl. in Bzl. Na-Salz, weisse Tafeln (aus 70%<sub>ig</sub> A.) mit Kristallalkohol oder Kristallwasser. —  $\alpha$ -Furyl- $\delta, \delta$ -diphenylfulgid,  $C_{22}H_{14}O_4$  (II.), dunkelrote Prismen aus  $CS_2$  mit 1 Mol.  $CS_2$ ; die  $CS_2$ -freie Verb. ist dichromatrot, F.  $156^\circ$ , ll. in Chlf., Bzl., etwas schwerer in Ä., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit grüner, dann brauner Farbe. —  $\alpha, \delta$ -Difurylfulgensäure,  $HO_2C \cdot C(:CH \cdot C_4H_3O) \cdot C(:CH \cdot C_4H_3O) \cdot CO_2H$ . B. Aus 3 Mol.-Gew. Furol u. 2 Mol.-Gew. Bernsteinsäureester mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat. Hellgelb, färbt sich bei  $180^\circ$  dunkler, schm. bei  $227$ – $228^\circ$  unter Zers., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit grüner, dann roter, schliesslich braunroter Farbe u. grünlicher Fluoreszenz. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht Difurylfulgid,  $C_{14}H_8O_6$  (III.), braunrote, rhombische Kristalle (aus Chlf.), erweicht bei  $197^\circ$ , schmilzt bei  $204^\circ$ , zl. in Chlf., Bzl., schwerer in Ä.,  $CS_2$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4075–81. 23/11. [29/12.] 1905. Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

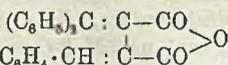
Hans Stobbe und Albert Küllenberg, Gelbe Nitrotriphenylfulgensäuren und ihre roten Fulgide (12. Abhandlung über Butadienverbindungen). *o*-, *m*- u. *p*-Nitrotriphenylfulgensäure,  $HO_2C \cdot C[:C(C_6H_5)_2] \cdot C(:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$ , erhält man durch Kondensation von *o*-, *m*- oder *p*-Nitrobenzaldehyd mit Diphenylitakonsäureester. Alle drei SS. lassen sich durch Acetylchlorid leicht anhydrieren.  $KMnO_4$  in Ggw. von Soda oxydiert unter B. von Benzophenon u. Nitrobenzaldehyd, bezw. Nitrobenzoesäure. Reduktion mit  $FeSO_4 + NH_3$  führt zu den entsprechenden Aminotriphenylfulgensäuren. Sowohl die drei Nitrosäuren wie auch ihre Salze sind gelb, die Fulgide sind rot, und zwar ist die Körperfarbe des *o*-nitrierten Fulgids dunkelrubinrot bis orangefarben, des *m*-nitrierten dunkelorange, des *p*-nitrierten orange; alle drei Fulgide kristallisieren im monoklinen System und zeigen Pleochroismus der Kristalle. Entgegen der Körperfarbe verstärkt sich die Lösungsfarbe der drei Fulgide (in Chlf.) von der *o*- zur *p*-Reihe, so dass das *p*-nitrierte Fulgid in Lsg. die tiefste Nuance zeigt.

$\alpha$ -*o*-Nitrophenyl- $\delta, \delta$ -diphenylfulgensäure,  $C_{24}H_{17}O_6N$ , hellgelbe Nadeln (aus 50%<sub>igem</sub> A.) mit 1 Mol. A., F.  $223$ – $224^\circ$  (Zers.), ll. in A., Eg., wl. in Ä. Na-Salz,  $Na_3 \cdot C_{24}H_{15}O_6N$ , gelbe Blättchen (aus W), gelbe, monokline Prismen (aus 50%<sub>igem</sub> A.). Piperidinsalz,  $C_{24}H_{17}O_6N \cdot (C_5H_{11}N)_2$ , hellgelbe Nadeln, F.  $201$ – $202^\circ$  (Zers.). —  $\alpha$ -*o*-Nitrophenyl- $\delta, \delta$ -diphenylfulgid,  $C_{24}H_{16}O_6N$ , rubinrote, monokline Kristalle aus Acetylchlorid, F.  $207$ – $208^\circ$ ; aus Chlf. blutrote Kristalle oder gelbe, chloroformhaltige Nadeln. Wl. in A., Ä., l. in 60 Tln. Bzl. und in 20 Tln. Chlf. —  $\alpha, m$ -Nitrophenyl- $\delta, \delta$ -diphenylfulgensäure,  $C_{24}H_{17}O_6N$ , weisse, ätherhaltige Blättchen oder Prismen aus Ä. + PAe., wird bei  $120^\circ$  gelb und trübe, schm. bei  $221$ – $222^\circ$  unter Zers.; aus verd. Essigsäure kristallisieren direkt gelbe Blättchen, ll. in A., Eg., zll. in Ä. Na-Salz,  $Na_3 \cdot C_{24}H_{15}O_6N$ , schwachgelbe Blättchen mit Kristallwasser (aus 50%<sub>igem</sub> A.). Piperidinsalz,  $C_{24}H_{17}O_6N(C_5H_{11}N)_2$ , schwachgelbe Nadeln, F.  $177$  bis  $178^\circ$  unter Zers. — *m*-Nitrophenyldiphenylfulgid,  $C_{24}H_{15}O_6N$ , orangefarbene Nadeln aus Chlf. + A., monokline Prismen aus Bzl., F.  $194$ – $195^\circ$ ; zwl. in A., Ä., l. in 6 Tln. Chlf. und in 8 Tln. Bzl. —  $\alpha$ -*p*-Nitrophenyl- $\delta, \delta$ -diphenylfulgensäure,  $C_{24}H_{17}O_6N$ , gelbe Prismen aus Eg. + W., F.  $238^\circ$  unter Zers., zl. in A., Eg., sonst wl. Na-Salz,  $Na_2 \cdot C_{24}H_{15}O_6N$ , hellgelbe Prismen mit wechselndem Wassergehalt (aus 80%<sub>igem</sub> A.). Piperidinsalz,  $C_{24}H_{17}O_6N(C_5H_{11}N)_2$ , gelbe Nadeln, F.  $181$ – $182^\circ$  unter Zers. —  $\alpha$ -*p*-Nitrophenyl- $\delta, \delta$ -diphenylfulgid,  $C_{24}H_{15}O_6N$ , orangefarbene, monokline Tafeln (aus Acetylchlorid), F.  $228^\circ$ ; die aus Chlf. kristallisierte Substanz schm. bei  $224^\circ$ . L. in

95 Tln. Bzl. und in 65 Tln. Chlf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4081—87. 29/12. [25/11.] 1905. Leipzig. Univ.-Lab.)

PRAGER.

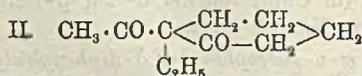
Hans Stobbe und Albert Küllenberg, *Aminotriphenylfulgensäuren* (13. Abhandlung über Butadienverbindungen). *o*-, *m*- und *p*-Aminotriphenylfulgensäure,  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\cdot\text{C}(\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , werden durch Reduktion der entsprechenden Nitrosäuren (vgl. das vorstehende Ref.) mit ammoniakal. Eisenvitriolsg. dargestellt. Sie haben gelbe Farbe, lösen sich in Salzsäure und geben gut kristallisierende Piperidinsalze, deren Zus. die Bibasizität der SS. bestätigt. Durch Acetylchlorid werden die Aminotriphenylfulgensäuren anhydriert unter B. von Acetaminotriphenylfulgiden (siehe nebenstehende Formel).



*α-o*-Aminophenyl-*δ,δ*-diphenylfulgensäure,  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ , hellgelbe, amorphe Masse, F. 175—177° unter Zers.  $\text{Ag}_3\cdot\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ , weiße Flocken. Piperidinsalz,  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N})_3$ , gelbe Nadeln (aus A.), F. 192—193° unter Zers. — *α-m*-Aminophenyl-*δ,δ*-diphenylfulgensäure,  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ , schwachgelbe, monokline Prismen, F. 224° (Zers.). Piperidinsalz,  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N})_3$ , schmutziggelbe Nadeln, F. 177—178° (Zers.). — *α-p*-Aminophenyl-*δ,δ*-diphenylfulgensäure,  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ , amorph, ll. in A., Ä., wl. in W. Piperidinsalz,  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N})_3$ , dunkelgelbe Kristalle, F. 182—183° (Zers.). Cu-Salz,  $\text{Cu}\cdot\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ , hellbrauner, amorpher Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4087 bis 4090. 29/12. [25/11.] 1905. Leipzig. Univ.-Lab.)

PRAGER.

Georges Leser, *Über das Acetylcyclohexanon*. Durch Kondensation von Cyclohexanon mit Essigester in Ggw. von Na entsteht in ziemlich mässiiger Ausbeute das Acetylcyclohexanon (I), Fl. von starkem, durchdringendem Geruch,  $\text{Kp}_{15}$ . 111—112°,  $\text{D}^0$ . 1,0782,  $\text{n}_D^{20} = 1,51384$ , Mol.-Refr. = 39,09, berechnet für die Ketoenolform = 39,1. Gereinigt wird das Acetylcyclohexanon auf dem Wege über die Kupferverb. ( $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2$ )<sub>2</sub>Cu, stahlgraue Blättchen aus A. Das Acetylcyclohexanon ist l. in Alkalien; es bildet ein Monosemicyklobazon von F. 159° u. ein Dioxim. Wird die alkal.



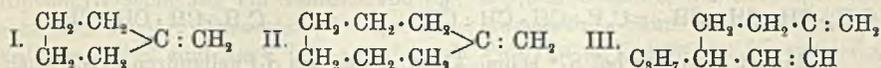
Lsg. mit der äquimolekularen Menge Alkali bereitet, so gelingt es leicht, die K- und Na-Salze zu isolieren; dieselben sind an der Luft äußerst veränderlich und zers. sich in der Hitze sofort unter Sprengung des Hexamethylenringes. SS. fällen dann aus der alkal. Lsg. Acetylcapronsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$ , F. 30°,  $\text{Kp}_{15}$ . 184—185°, liefert bei der Oxydation mittels Natriumhypobromit in der Kälte Bromoform und Pimelinsäure vom F. 103°.

Das Acetylcyclohexanon besitzt ein bewegliches H-Atom, welches durch KW-stoffreste ersetzt werden kann. Das Acetyläthylcyclohexanon (II.),  $\text{Kp}$ . 238—240°, besitzt keine der für die  $\gamma$ -Diketone charakteristischen Eigenschaften mehr. Bei der Einw. von h. Alkalilauge tritt einerseits Abspaltung der Acetylgruppe und B. von Äthylcyclohexanon-2,  $\text{Kp}$ . 182—183°, andererseits Hydrolyse unter B. einer äthylierten Ketonsäure ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1032—33. [11/12.\* 1905.]

DÜSTERBEHN.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 73. Abhandlung. 1. Über Methenverbindungen. Im Laufe der Zeit ist eine ganze Anzahl hydroaromatischer u. analoger Verb. bekannt geworden, die eine Methylengruppe in semicyklischer Bindung enthalten. Terpene mit semicyklischer  $\text{CH}_2$ -Gruppe hat

SEMMLER vorgeschlagen als Pseudoterpene zu bezeichnen; da aber diese KW-stoffe nicht unechte, sondern besonders charakteristische Terpene sind, und da bei analogen Verbb., die anderen Reihen angehören, die Nomenklatur versagt, so bezeichnet Vf. die ungesättigte  $\text{CH}_2$ -Gruppe, wie sie z. B. im Limonen, Carvon, Citronellal, Isopulegon, in den von AUWERS und ZINCKE untersuchten Phenolderivaten etc. vorkommt, zumal sie sich anders verhält wie Methylen in einer Kohlenstoffkette, als *Methen*. Die Verb. I. wäre somit als *Methencyklopentan* (*Methencyklopentamethylen*), II. als *Methencykloheptan* etc., das  $\beta$ -Phellandren III. als  *$\Delta^2$ -Methen-(1)-isopropyl-(4)-cyklohexen* oder *Methen-(1)-isopropyl-(4)-tetrahydrobenzol* zu bezeichnen.

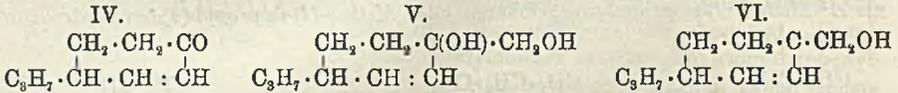


2. Über  $\beta$ -Phellandren. Oxydiert man  $\beta$ -Phellandren aus Wasserfenchelöl mit  $\text{KMnO}_4$ , so erhält man einen Glykol, der durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung leicht in Tetrahydrocuminaldehyd übergeht (LIEBIGS Ann. 340. 12; C. 1905. II. 550). Da sich dieser Aldehyd im Wasserfenchelöl findet, so fragt es sich, ob er natürlich darin enthalten ist, oder ob er sich erst aus dem oxydablen  $\beta$ -Phellandren bei der Gewinnung des Öles bildet.

Schüttelt man, um diese Frage zu entscheiden, 50 g  $\beta$ -Phellandren u. 50 ccm W. in einer etwa 3 l haltenden, mit Sauerstoff gefüllten Flasche bei Sommer-temperatur im Sonnenlichte, so wird der O schnell verbraucht und muß dement-sprechend ersetzt werden; nach etwa dreitägigem Schütteln läßt die Absorption nach, das Öl ist dann dickflüssig u. manchmal schwerer als W. geworden. Destil-liert man nun mit Wasserdampf, so enthalten die zuerst übergehenden Anteile hauptsächlich unverändertes Phellandren (35—36%), trotzdem geben sie, wie auch die nachfolgenden, mit Semicarbazidlg. ein Semicarbazon (Gesamtausbeute etwa 5%; sie steigt bis auf etwa 10%, wenn jedesmal nur 10 g Kohlenwasserstoff oxydiert werden). In dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen Reaktionsprod. ist ein Glykol nicht enthalten. Aus dem der Zus.  $\text{C}_9\text{H}_{14} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , entsprechenden *Semi-carbazon*, F. 183—184°, läßt sich durch Oxalsäure oder auch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein *ungesättigtes Keton*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ , Kp. 220—224°,  $\text{Kp}_{15}$ , 103—106°,  $\text{D}^{20}$ , 0,9387,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4788$ , regenerieren, das im Geruch dem Tetrahydrocuminaldehyd sehr ähnlich ist. Dieses Keton verbindet sich leicht mit  $\text{NaHSO}_3$ , bleibt beim Behandeln mit Na-Hypobromit fast unverändert und gibt mit  $\text{H}_2\text{S}$  in alkoh.-ammoniakal. Lsg. fast quantitativ eine (aus Chlf. + A.) undeutlich kristallisierende *Schwefelverb.*, F. 121—122°. Bei der Reduktion mit Na in feuchter äth. oder alkoh. Lsg. entsteht aus ihm zu etwa 10% ein gesättigter, wie Terpeneol riechender A., der sich in Eisessiglg. durch  $\text{CrO}_3$  glatt zu einem cuminaldehydartig riechenden *gesättigten Keton*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ , F. des Semicarbazons 188°, oxydieren läßt; dieses liefert beim oxydativen Abbau mit  $\text{CrO}_3$  in schwefelsaurer Lsg.  *$\beta$ -Isopropyladipinsäure*, so daß also das durch Oxydation des  $\beta$ -Phellandrens mit freiem Sauerstoff entstehende ungesättigte Keton,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ ,  *$\Delta^2$ -Isopropyl-(1)-hexenon-(4)* ist (IV.). Daraus ergibt sich einmal, daß der im Wasserfenchelöl aufgefundene Tetrahydrocuminaldehyd ein ursprünglicher Bestandteil dieses äth. Oles ist, und ferner, daß die Oxydation einer ungesättigten Verb. mit  $\text{KMnO}_4$  ganz anders verläuft wie die bei Ggw. von W. durch freien O eingeleitete. Auch beweist der Oxydationsverlauf die Richtigkeit der Anschauung, daß bei Autoxydation von Äthylenverbb. sich zunächst unter Lsg. der Doppelbindung freier Sauerstoff anlagert, während die  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation mit der Anlagerung zweier OH-Gruppen einsetzt.  $\beta$ -Phellandren verhält sich somit gegen Luftsauerstoff ganz analog, wie es die von HARRIES studierten ungesättigten Verbb. gegen Ozon tun.

Bemerkenswert ist übrigens, wie der Geruch der cyclischen Ketone durch die Stellung des CO zum Isopropyl beeinflusst wird; so scheint o-Stellung Menthongeruch, m-Stellung Carvongeruch und p-Stellung cuminartigen Geruch hervorzu- bringen.

Das Isopropyl-(1)-hexanon-(4) läßt sich noch auf einem anderen Wege, nämlich durch Oxydation des  $\beta$ -Phellandrenglykols (V.) mittels  $\text{CrO}_3$  in schwefelsaurer Lsg. erhalten; dabei wurde ferner beobachtet, daß der Glykol beim Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neben Tetrahydrocuminaldehyd wahrscheinlich *Dihydrocuminalkohol* VI. liefert.



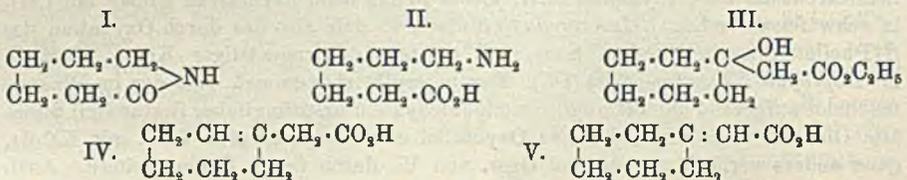
Reduziert man das bei  $87^\circ$  schm. Aldoxim des aus  $\beta$ -Phellandrenglykol erhältlichen Tetrahydrocuminaldehyds in alkoh. Lsg. mit Na, so erhält man geringe Mengen einer Base, deren Caramid bei  $160^\circ$  schm.; dieses unterscheidet sich nicht von jener Verb., die neben Cuminylaminharnstoff aus Nitro- $\beta$ -phellandren gewonnen wird (LIEBIGS Ann. 340. 8; C. 1905. II. 549), so daß anzunehmen ist, daß die auf letzterem Wege erhaltene Verb. sich auch vom tetrahydrierten Cuminylammin ableitet. Damit ist ein wenn auch nicht absolut beweisendes Argument für die früher angegebene Formel des Nitro- $\beta$ -phellandrens gewonnen.

Die Frage, ob im äth. Öle von *Eucalyptus amygdalina* neben  $\alpha$ -Phellandren auch das  $\beta$ -Isomere vorkomme, hat sich unter Benutzung der neu gewonnenen Hilfsmittel — Oxydation des KW-stoffes mit  $\text{KMnO}_4$  und Verhalten des dabei entstehenden Glykols gegen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sowie Verhalten des KW-stoffes gegen O — vorläufig dahin entscheiden lassen, daß das zu den Verss. benutzte Öl höchstens ganz geringe Mengen  $\beta$ -Phellandren enthalten haben kann. Die Verss. sollen jedoch gelegentlich mit neuem Material wiederholt werden. (LIEBIGS Ann. 343. 28 bis 40. 29/11. [9/8.] 1905. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

HELLE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 74. Abhandlung. *Zur Kenntnis des Cyklohexanons*. 1. Bromsubstitutionsprodukte des Cyklohexanons. Vgl. hierüber das Ref. nach Nachr. k. Ges. Wiss. Götting.; C. 1905. II. 676.

2. Über Cyklohexanonisoxim. Daß dem *Hexanonisoxim* und der durch Hydrolyse daraus entstehenden  $\epsilon$ -Amino-*n*-capronsäure die Formeln I. und II. zukommen, hat Vf. schon früher nachgewiesen, den Beweis jedoch nunmehr durch Aboxydation der Amidocapronsäure mittels  $\text{KMnO}_4$  in alkal. Lsg. zur normalen *Adipinsäure* vervollständigt. In gleicher Weise läßt sich die durch Aufspaltung des *Suberonisoxims* entstehende  $\zeta$ -Amino-*n*-heptylsäure schon in der Kälte zu normaler *Pimelinsäure* oxydieren.



Reduziert man Hexanonisoxim in amylalkoh. Lsg. mit Na, so wird ein großer Teil des Isoxims hydrolytisch bis zur ungesättigten Fettsäure aufgespalten, der niedriger sd. Anteil (Kp.  $120$ — $150^\circ$ ) der entstehenden flüchtigen Basen enthält aber nicht, wie früher angenommen (LIEBIGS Ann. 324. 292; C. 1902. II. 1507), Hexa-

methylenimin, sondern das gesättigte *Cyklohexylamin*,  $C_6H_{11}NH_2$ , Kp. 135—138°,  $D^{24}_4$  0,863,  $n_D^{24} = 1,4575$ ; Chlorhydrat, F. 203—204°; Benzoylverb., F. 149°; Harnstoff, aus dem Chlorhydrat mittels  $KCNO$  darstellbar, F. 195—196°; Jodmethyladditionsprod.  $C_6H_{11}N(CH_3)_2J$ , F. 260°. Die Base könnte wohl während der Reduktion infolge von Ringsprengung und darauffolgender Ringschließung entstanden sein. Demnach müßte das Hexamethylenimin in den niedriger als 140° sd. Anteilen enthalten sein.

3. Hexensäuren aus  $\epsilon$ -Leucin. Die durch Umsetzung von  $\epsilon$ -Aminocapronsäure aus Hexanonisoxim mittels  $HNO_3$  entstehende  $\epsilon$ -Oxycapronsäure (LIEBIGS Ann. 312. 190; C. 1900. II. 632) liefert bei der Wasserabspaltung infolge partieller Bindungsverschiebung ein Gemisch von  $\delta, \epsilon$ - u.  $\gamma, \delta$ -Hexensäure, was daraus hervorgeht, daß die mit Wasserdampf abgeblasene ungesättigte Säure kein einheitliches Kalksalz liefert und auch höher siedet, als FICHTER u. LANGGUTH für reine  $\delta, \epsilon$ -Hexensäure angegeben haben.

4. Über Cyklohexen-(Tetrahydrobenzol-)nitrosochlorid. Tetrahydrobenzol addiert sich solches  $NOCl$ , wenn man eine Mischung aus 1 ccm des KW-stoffs mit 2 ccm Eg. und 1,25 ccm Äthylnitrit unter guter Kühlung allmählich mit 0,8 ccm konz.  $HCl$  versetzt. Die Anlagerung erfolgt weit langsamer als z. B. bei Verb. vom Typus  $R \cdot C(CH_3) : CH \cdot R$ ; die einmal entstandene Verb. erweist sich aber als bedeutend beständiger, als es Nitrosochloride sonst zu sein pflegen.

5. Über die synthetische Darstellung von 1,2-Methylcyklohexanon. Das aus Methyl-(1)-cyklohexanon-(3) darstellbare  $\Delta^1$ -Tetrahydrotoluol läßt sich bequemer u. in reinerem Zustande erhalten, wenn man nach GRIGNARD aus Hexanon und Jodmethyl das Methyl-(1)-cyklohexanol-(1) aufbaut und diesem Wasser entzieht (vgl. SABATIER, C. 1904. II. 219); auf dem früher angegebenen Wege (LIEBIGS Ann. 329. 368; C. 1904. I. 516) läßt sich der KW-stoff dann in das Methyl-(1)-cyklohexanon-(2) überführen.

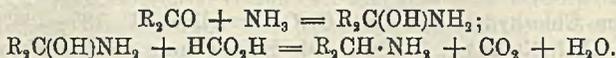
6. Über Cyklohexenessigsäure, mitbearbeitet von Eduard Isaac. Cyklohexanon läßt sich bei Ggw. von Zn oder Mg mit Bromessigester zum Hexanolessigester III. kondensieren; dieser Ester geht unter Wasserabspaltung leicht in Hexenessigester über, aus dem sich durch Verseifen Cyklohexenessigsäure IV. oder V., F. 37—38°,  $Kp_{12}$  140°, erhalten läßt, die fettsäureartig riecht und beim Stehen im offenen Gefäße sich allmählich verflüchtigt. Die S. nimmt in äth. Lsg. Brom auf und liefert als Hauptprod. eine jedenfalls zweifach gebromte Cyklohexenessigsäure,  $C_6H_{12}O_2Br_2$ , farblose Prismen (aus Ä. + Lg.), F. 119—120°, die sich beim Erwärmen mit Alkalicarbonat unter Abscheidung eines schweren, mit Wasserdampf flüchtigen Öles zersetzt.

Bei der Oxydation der Hexenessigsäure in der Kälte (0°) mittels  $KMnO_4$  in schwach alkal. Lsg. bildet sich nicht Hexanon, sondern eine Verb. mit 7 C-Atomen, die aber nicht die Eigenschaften eines Aldehyds besitzt; danach dürfte Formel V. für die Hexenessigsäure ausgeschlossen sein. (LIEBIGS Ann. 343. 40—53. 29/11. [9/8.] 1905. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

HELLE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 75. Abhandlung. *Über die Überführung von Ketonen und Aldehyden in Basen*, mitbearbeitet von Karl Hüttner und Johannes Altenburg. Die LEUCKARTSche Rk., die Umsetzung von Ketonen und Aldehyden mit  $NH_4$ -Formiat zu Basen bezw. deren Formylverb. (J. f. pr. Chem. II. 44. 330; C. 90. I. 902) läßt sich in ihrem Verlaufe so deuten, daß zunächst das  $NH_4$ -Salz dissociiert und  $NH_3$  sich an die CO-Gruppe anlagert, dann tritt die nunmehr freie Ameisensäure als Reduktionsmittel

in Wrkg., u. die durch Anlagerung von  $\text{NH}_3$  an CO entstandene OH-Gruppe wird durch H ersetzt:



Bei dieser Annahme ist es ohne weiteres verständlich, warum sich im Laufe der Rk. neben primären auch sekundäre und tertiäre Basen bilden können; das wird dann der Fall sein, wenn einmal entstandene primäre oder sekundäre Base Gelegenheit findet, an Stelle von  $\text{NH}_3$  mit noch vorhandenem Aldehyd oder Keton in Rk. zu treten.

Die durch die beiden Gleichungen veranschaulichte Rk. wird bei der Temperatur einsetzen, bei der  $\text{NH}_4$ -Formiat genügend in  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCO}_2\text{H}$  dissociiert ist, und wird vollständig dann verlaufen, wenn die als Reaktionsprod. auftretende Base bei ihrem Entstehen dem Reaktionsgemisch entzogen wird. Ist das im Reaktionsgemisch entstandene Salz der zuerst gebildeten primären Base bei der herrschenden Temperatur auch dissociiert, u. vermag die Base, bevor sie durch B. einer Formylverb. unwirksam wird, ihrerseits mit CO zu reagieren, so entsteht sekundäre, und schliesslich, wenn die angenommenen Voraussetzungen auch für diese erfüllt sind, tertiäre Base. Danach sollte also die Anwesenheit freier S. den einheitlichen Verlauf der  $\text{NH}_4$ -Formiatrk. begünstigen, u. ferner würde sich eine neue Darstellungsmethode für sekundäre u. tertiäre Basen ergeben, wenn sich anstatt des  $\text{NH}_3$  selbst substituierte primäre oder sekundäre Basen bei Ggw. freier Ameisensäure mit Aldehyden und Ketonen umsetzen lassen.

Experimentell ist Vf. zu folgenden Ergebnissen gekommen: 1. Die Rk. zwischen Aldehyden und Ketonen und  $\text{NH}_4$ -Formiat kann durch Hinzufügen wasserfreier Ameisensäure oder Essigsäure zum Reaktionsgemisch im wesentlichen einheitlich geleitet werden. 2. Die zur Umsetzung nötige Temperatur läßt sich meist ziemlich niedrig halten, infolgedessen ergeben sich als Endprod. überwiegend die Salze der entstandenen Basen statt der viel schwieriger zerlegbaren Formylverb.; letztere bilden sich allerdings bei Anwendung aromatischer Basen so leicht, daß sie den Reaktionsverlauf beeinträchtigen können, und ebensowenig läßt sich bei der Umsetzung von Menthon mit  $\text{NH}_4$ -Formiat infolge der hohen Reaktionstemperatur die B. der Formylverb. vermeiden. 3. Das Anwendungsgebiet der Rk. wird ein sehr großes, denn es lassen sich auch aliphatische Aldehyde und Ketone einerseits, substituierte Ammoniakverbindungen andererseits in dasselbe hineinziehen, man kann somit leicht zu sekundären und tertiären Basen von gemischtem Typus gelangen.

Vor der Methode, die Einführung von Radikalen an den Stickstoff mit Hilfe von Halogenalkylen zu vollziehen, hat das neue Verf. den Vorteil, daß die B. von Salzen quaternärer Basen ganz ausgeschlossen ist.

Experimenteller Teil. 1. Umsetzung von Ketonen mit Ameisensäuren Salzen von Basen. Diäthylketon (9 g) liefert bei 4—5-stdg. Erhitzen bis zum Sieden mit dem doppelten Gewichte  $\text{NH}_4$ -Formiat, sowie etwas freier Essigsäure (10 ccm) die auch durch Reduktion von Diäthylketoxim erhaltbare primäre Base  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ .

Acetophenon (10 g) und  $\text{NH}_4$ -Formiat (20 g) geben bei 5-stdg. Erhitzen bis auf  $155^\circ$  ohne Säurezusatz fast in der Gesamtmenge die Formylverbindung des  $\alpha$ -Phenyläthylamins,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{COH})\text{CH}_3$ , Kp.  $200^\circ$ , mit Zusatz von Essigsäure (5 ccm) dagegen das  $\alpha$ -Phenyläthylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ , selbst.

Aus Cyklohexanon (10 g),  $\text{NH}_4$ -Formiat (20 g) und Eg. (10 ccm) entsteht bei 3-stdg. Erhitzen auf  $120$ — $130^\circ$  hauptsächlich *Cyklohexylamin*,  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}$ , farblose, beim Abkühlen nicht erstarrende Fl., Kp.  $251$ — $252^\circ$ ,  $D^{18}$  0,925,  $n_D^{18} = 1,4861$ ; es zeichnet sich durch sein wl. Nitrat, Oxalat und besonders Rhodanat, sowie das

sehr charakteristische, aus Methylalkohol gut kristallisierende *Nitrosamin*,  $(C_6H_{11})_2N \cdot NO$ , F. 105—106°, aus.

Cyklohexanon (10 g), Benzylamin (10 g) u. Ameisensäure (15 g) liefern, 4 Stdn. lang auf 150° erhitzt, neben wenig Formylverb. *Benzylcyklohexylamin*,  $C_6H_{11}NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , farblose Fl., Kp. 281—282°, das ebenfalls ein gut kristallisiertes, aber leichter l. Rhodanat liefert.

1,3-Cyklo-methylhexanon (80 g), getrocknetes  $NH_4$ -Formiat (100 g) und Ameisensäure (D. 1,2), oder Essigsäure (10 ccm) ergeben bei 2—3-stdg. Erhitzen auf 120° bis höchstens 130° die Salze der sekundären Base, aus denen sich diese selbst, das *Dicyklomethylhexylamin*,  $(C_6H_{10} \cdot CH_2)_2NH$ , Kp. 273° (in H-Atmosphäre),  $Kp_{1,2-14}$ . 134—135°,  $D^{21}$ . 0,8878,  $n_D^{21} = 1,4756$ , leicht abscheiden läßt. Die auf diesem Wege gewonnene Base ist aber ein Gemisch stereoisomerer Verb.

Dasselbe Gemisch isomerer Dicyklomethylhexylamine erhält man durch 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 1,3-Methylhexanon (10 g), Methylhexylaminformiat (20 g) und Ameisensäure (etwa 5 ccm) auf 110°, dagegen bildet sich bei der gleichen Temperatur aus Methylhexanon (7 g), Amylamin (5 g) und wasserfreier Ameisensäure (10 ccm) *Amylcyklomethylhexylamin*,  $C_6H_{11}(C_7H_{13})NH$ , Kp. 234°, und aus Methylhexanon (10 g), Benzylamin (10 g) und Ameisensäure (15 ccm) *Benzylmethylhexylamin*,  $C_6H_5 \cdot CH_2(C_7H_{13})NH$ ,  $Kp_{1,2}$ . 165—170°,  $D^{22}$ . 0,946,  $n_D^{22} = 1,5182$ .

Wie schon vorher erwähnt, tritt bei der Umsetzung von Menthon mit  $NH_4$ -Formiat in Ggw. von S. die Rk. erst bei einer Temperatur ein, bei welcher aus primär gebildetem Formiat schon die Formylverb. entsteht, die infolgedessen auch hierbei als Endprod. auftritt.

2. Umsetzung von Aldehyden mit ameisen-sauren Salzen von Basen. Valeraldehyd (20 g),  $NH_4$ -Formiat (30 g) u. Ameisensäure (D. 1,2; 10 ccm) liefern bei 3-stdg. Erhitzen auf 130° *Triisoamylamin*.

Aus Benzaldehyd (20 g),  $NH_4$ -Formiat (25 g) und Ameisensäure (10 ccm), resp. Essigsäure (40 ccm) bildet sich bei 135° *Tribenzylamin*.

Valeraldehyd (20 g) ergibt bei 2-stdg. Erhitzen mit Anilinformiat (30 g) und Ameisensäure (15 ccm) auf 105—110° neben Formanilid *Diamylanilin*,  $(C_6H_{11})_2N \cdot C_6H_5$ , Kp. 264—265°, beim Erhitzen mit ameisen-saurem Methylanilin dagegen *Methylamylanilin*.

Aus Benzaldehyd (10 g), ameisen-saurem Anilin (15 g) und Ameisensäure (10 ccm) entsteht bei 3-stdg. Erhitzen auf 120—125° neben Formanilid (und bei unzureichender Menge S. auch Benzylidenanilin) *Monobenzylanilin*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , F. 32°, Nitrosamin, F. 57°, während *Formylbenzylanilin*, F. 48°, dann und gegebenen Falles sogar ausschliesslich auftritt, wenn bei der Umsetzung die Temperatur zu hoch steigt.

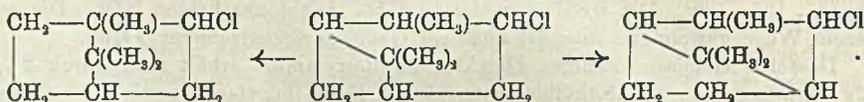
Aus Benzaldehyd (10 g), ameisen-saurem Cyklomethylhexylamin (25 g) und Ameisensäure (5 ccm) erhält man durch 3—4-stdg. Erhitzen auf 160° dasselbe *Benzylmethylhexylamin*, das durch Umsetzung von Methylhexanon mit Benzylamin gewonnen wird.

In gleicher Weise liefert der genannte Aldehyd mit ameisen-saurem Äthylamin in Ggw. von wasserfreier Ameisensäure bei 3—4-stdg. Erhitzen auf 150° *Monoäthylbenzylamin*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ , u. mit ameisen-saurem Piperidin bei 180° in vorzüglicher Ausbeute *Benzylpiperidin*, Kp. 248°. (LIEBIGS Ann. 343. 54—74. 29/11. [9/8.] 1905. Göttingen, Chem. Inst. d. Univ.)

HELLE.

J. Kondakow, *Zur Chemie des Pinens*. Die Frage nach dem Bau des Pinens ist entschieden, aber seine Umwandlungen sind gegenwärtig noch nicht aufgeklärt. So dürfte seine Oxydation zu Sobrerol, entgegen der bisherigen Annahme, an der Äthylenbindung erfolgen und über das Glykol gehen, derart, daß eine Abspaltung

des tertiären Hydroxyls und der Isopropylgruppe in Ggw. von SS. möglich ist. Für die B. eines Glykols mit solcher Stereolage spricht der Umstand, dafs das sogenannte Pinenglykol bei der Dehydratation Pinol gibt, welches wahrscheinlich aus diesem Glykol entsteht. — Auch die Terpeneoderivate in der Natur entstehen wahrscheinlich aus dem Pinen durch Addition an der Doppelbindung; ferner ist es möglich, dafs sich Halogenwasserstoffsäuren an der Doppelbindung addieren, wobei nicht ausgeschlossen ist, dafs die Addition, auch von anderen SS., auch in entgegengesetzter Richtung unter B. von *Pinanol* (Pinokampfeol) erfolgt. Dieses kann, abhängig von der Stereolage, sich leicht in Bornylchlorid oder in Fenchylchlorid oder in ein Gemenge beider umwandeln:



Das sogen. *Pinenbromid* hat wahrscheinlich, abhängig von den Bedingungen, unter denen es erhalten wurde, eine nicht einheitliche Zus. Aus Pinen u. Br oder HBrO dargestellt, besteht es nur teilweise aus festem Pinenbromid (Cyklenbromid); zweifellos entsteht aus Pinen + Brom zuerst das eigentliche Pinenbromid, welches sich zum Cyklenbromid umlagert, ähnlich wie das hypothetische tertiäre Chlorid von REYCHLER zu künstlichem Kampfer.

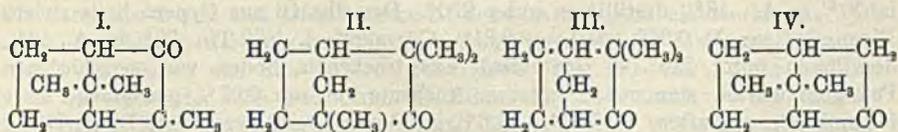
Demnach ist die Annahme möglich, dafs alle chemischen Eigenschaften des Pinens durch seine räumliche Konfiguration und durch die in ihm enthaltene Doppelbindung bestimmt werden. Auf Kosten der Diagonallbindung, welche in den weiteren Umwandlungsphasen des Pinens teilnimmt, bilden sich neue Verbb. (Chem.-Ztg. 29. 1225—27. 29/11. 1905.) BLOCH.

**Robert Howson Pickard, William Oswald Littlebury u. Allen Neville,** *Studien über optisch aktive Carbimide. II. Teil. Die Reaktion zwischen l-Menthylcarbimid und Alkoholen.* *l-Menthylcarbimid* reagiert leicht mit Alkoholen unter B. von *l-Menthylcarbamaten*. Die Molekularrotationen dieser Verbb. haben für jedes Lösungsmittel einen nahezu konstanten Wert. Der Verlauf der Rk. zwischen Carbimid u. einem A. kann leicht im Polarimeter verfolgt werden. Die Rk. mit Äthylalkohol ist bimolekular, und die Geschwindigkeit wird stark vom Lösungsmittel beeinflusst. Benutzt man Äthylalkohol als Lösungsmittel, so wird die Rk. unimolekular, und die Geschwindigkeitskonstante ist annähernd proportional der Temperatur. (Proceedings Chem. Soc. 21. 286. 15/12. 1905.) POSNER.

**Julius Berend Cohen und Israel Hyman Zortman,** *Die Beziehung der Stellungsisomerie zur optischen Aktivität. V. Die Drehung der Menthylester der isomeren Dibrombenzoesäuren.* Die Untera. bildet die Fortsetzung früherer Arbeiten (J. Chem. Soc. London 87. 1190; C. 1905. H. 768). Mit Ausnahme des 2,6-Esters ist der Einfluss, den die Substitution zweier Bromatome auf die Drehung ausübt, geringer als derjenige zweier Chloratome, oder eines Chloratoms und eines Bromatoms. Die Größe der Abweichung, beginnend mit dem Ester kleinster Drehung, ist 2,6; 2,3; 2,5; 2,4; 3,5; 3,4; die Reihenfolge ist dieselbe, wie bei den Dichlor- und Chlorbromestern, mit Ausnahme der 3,4- und 3-5-Ester, deren Stellung hier vertauscht ist. Der drehungsvermindernde Einfluss des o-Bromatoms zeigt sich überall deutlich, am stärksten aber bei dem 2,6-Ester mit  $[M]_D^{20} = -19,5^\circ$ , gegenüber dem 2,3-Ester mit  $[M]_D^{20} = -173,2^\circ$  und dem unsubstituierten Benzoesäureester mit  $[M]_D^{20} = -236,3^\circ$ . (Proceedings Chem. Soc. 21. 306—7. 4/1.) POSNER.

F. W. Semmler, *Konstitution des Fenchons und seiner Derivate.* Im Laufe

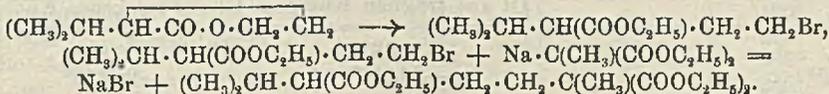
seiner Unterss. über das Fenchon ist Vf. zu der Überzeugung gekommen, daß die von WALLACH aufgestellte Formel I. für dieses Keton nicht richtig sein kann. Er erhielt, wie vor ihm GARDNER und COCKBURN, unter den Abbauprodd. des Fenchons Isokampforon- und Dimethyltricarballylsäure. Diese Verb. entstehen nicht nur bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$ , wie GARDNER und COCKBURN fanden, sondern auch in neutraler oder alkal. Lsg., wobei eine Umlagerung ausgeschlossen ist; ihre B. läßt sich aus Formel I. nicht herleiten. Vf. hat letztere daher durch Formel II. ersetzt. Mit Hilfe dieser Formel lassen sich alle Umsetzungen des Fenchons, seine Umwandlung in m-Cymol und in semicyclische Fenchene erklären; ferner wird durch sie die große Ähnlichkeit, die Kampfer und Fenchon zeigen, erst ins rechte Licht gerückt, denn die meisten Kampferkk. sind nach Vfs. Meinung bedingt durch ein eigentümliches Pentoceansystem, in welchem neben der CO-Gruppe ein mit einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe behaftetes tertiäres C-Atom steht, u. die gleiche Anordnung findet sich im Fenchon. Auch die Verschiedenheiten im Verhalten beider Ketone treten jetzt mehr hervor, da im Kampfer neben dem CO eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe, im Fenchon dagegen ein dimethyliertes C-Atom steht.



Aber auch die physikalischen Eigenschaften des Fenchons stehen besser, als mit der WALLACHSchen, mit der neuen Formel im Einklange. Nach dieser erscheint Fenchon als in  $\alpha$ -Stellung zum CO methyliertes Kampfenilon (III.); in gleicher Beziehung steht Kampfer zu dem durch Oxydation eines der semicyclischen Fenchene erhaltbaren Fenchokampforon (IV.), und die Kpp. dieser Verb. lassen sich gut mit dieser Annahme vereinigen. (Chem.-Ztg. 29. 1313—15. 27/12. 1905.)

HELLE.

G. Blanc, *Synthese der Dihydrokampfersäure*. Beim Schmelzen von Kampfersäure mit KOH entsteht neben anderen Prodd. Dihydrokampfersäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , welcher PERKIN u. CROSSLEY die Konstitution einer Tetramethyladipinsäure zuertheilten. Nach den Unterss. von MARTINE ist diese S. jedoch  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyladipinsäure. Um die letztere Auffassung sicher zu stellen, hat Vf. die  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyladipinsäure auf synthetischem Wege darzustellen versucht. — Isopropylbernsteinsäureanhydrid liefert bei der Reduktion mittels Na und A. (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 1213; C. 1905. I. 347) ein Gemisch von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Isopropylbutyrolakton, Kp. 228—230°. Wird dieses nacheinander mit  $\text{PBr}_3$  und A. behandelt, so entstehen die korrespondierenden  $\gamma$ -Bromester. Beim Erhitzen dieses Estergemisches mit der Na-Verb. des Methylmalonsäureesters kondensiert sich nur das  $\alpha$ -Isopropyl-derivat, während das  $\beta$ -Derivat unter Verlust von HBr in einen ungesättigten Ester übergeht (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 203; C. 1905. II. 756):



Dieser Tricarbonsäureester wird durch Kalilauge verseift; die freie S., Kristalle aus Ameisensäure, F. 158°, verliert bei ihrem F.  $\text{CO}_2$  und geht dabei in die erwartete  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyladipinsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ , F. 103°, über. Diese Säure ist jedoch mit der Dihydrokampfersäure nicht identisch, da diese optisch-aktiv — der Dimethylester besitzt nach MARTINE das

$[\alpha]_D$  von ca.  $8^{\circ}30'$  — die synthetische S. aber rac. ist. — Wird das oben erwähnte  $\gamma$ -Bromestergemisch mit Malonester kondensiert, so erhält man im weiteren Verlauf des Verf.  $\alpha$ -Isopropyladipinsäure, F.  $63^{\circ}$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1030 bis 1032. [11/12.\* 1905.]) DÜSTERBEHN.

**John C. Umney und C. T. Bennett**, Bericht über sizilianische ätherische Öle. Vff. vergleichen drei sizilianische Pfefferminzöle, I. vom Juli 1904, II. vom Dez. 1904, III. vom Juli 1905.  $D^{15}$ . I. 0,908, II. 0,920, III. 0,906.  $[\alpha]_D$  im 100 mm-Rohr = I.  $-14$ , II.  $-23$ , III.  $-21^{\circ}$ . Gesamtmenthol: I. 40, II. 70,5, III. 41,6%. Freies Menthol: I. 36,4, II. 47,8, III. 36,9%. Ester: I. 4,8, II. 29,4, III. 6,0%. Löslichkeit: I. in 4 Teilen 70, II. in 2 Teilen 80, III. in 3 Teilen 70%igem A., wobei sich eine große Ähnlichkeit der Juli 1904 und 1905 destillierten Öle ergibt u. zugleich den Schlufs nahelegt, daß die Menge des Esters im Öl in Beziehung steht zu der Entw. der Blätter u. zu der Schnelligkeit des Wachstums der Pflanze. — *Origanumöl*, wahrscheinlich von *Origanum creticum*. D. 0,920.  $[\alpha]_D = 0$  oder sehr schwach links. 44% Phenole, hauptsächlich Carvacrol. Löslich in 2 Tln. 80%ig. A., unl. in 70%ig. A. 48% destillieren unter  $220^{\circ}$ . Dasselbe Öl aus Cypern hatte andere Eigenschaften: D. 0,963.  $[\alpha]_D = 0,81\%$  Carvacrol; l. in 2 Tln. 70%ig. A., 12% destillieren unter  $220^{\circ}$ . — *Geraniumöl* aus trockenem Boden von verschiedenen Pelargoniumarten stammend, in einer Ausbeute von nur 0,07% gewonnen, hatte folgende Eigenschaften: D. 0,894. 35,6% als Geranyltylgat berechnete Ester, 71,9% Gesamtgeraniol. Löslich in 2 Tln. 80%ig., unl. in 70%ig. A.  $[\alpha]_D$  für die zuerst destillierenden 80% des Öles =  $-11^{\circ}$ . Die grüne Färbung des Öles stammt von einem hochsd. Bestandteil. — *Pennyroyalöl* als Sizilien, von *Mentha pulegium*, D. 0,927.  $[\alpha]_D = +35^{\circ}$ , 75% Pulegon. Löslich in 2 Tln. 70%ig. A. — *Öl von Citronenblättern*, als „petitgrain citronnier“ versandt, D. 0,873.  $[\alpha]_D = +26^{\circ}$ . 9,4% Ester, 38,9% gesamt acetylierbare Bestandteile, 29% Aldehyde, hauptsächlich Citral. Es beginnt bei  $175^{\circ}$  zu destillieren, zwischen  $175$  u.  $180^{\circ}$  gehen 30%, wahrscheinlich Limonen, über. — *Nepetaöl*. D. 0,927.  $[\alpha]_D = +12^{\circ}$ . Löslich in 2 Teilen 70%ig. A. 22,2% Gesamtalkohol als Menthol berechnet, 3,3% Ester als Menthylacetat berechnet, eine kleine Menge Keton, Menthon oder Pulegon. Mit einem bis jetzt bekannten Nepetaöl hat das untersuchte keine Ähnlichkeit und stammt vielleicht von *Mentha requieni*, das im Geruch dem Pulegium sehr nahe steht. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 860—61. 23/12. [20/12.\*] 1905. Edinburgh.)

LEIMBACH.

**E. Belloni**, Über das ätherische Öl der Knospen von *Pinus Maritima* Mill. Bei der Dest. von in Südfrankreich gesammelter *Pinus Maritima* Mill. erhielt Vf. aus frischen, wie aus trockenen Knospen in einer Ausbeute von 0,681, bezw. 0,517% hellgrüne, äth. Öle von frischem aromatischem Geschmack und charakteristischem Fichtennadelgeruch. Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. gefundenen Konstanten:

	Öl aus frischen Knospen	Öl aus trockenen Knospen
$D^{15}$ . . . . .	0,8810	0,8963
$[\alpha]_D^{16}$ . . . . .	$-26,518^{\circ}$	$-22,355^{\circ}$
Säurezahl . . . . .	0	5,43
Esterzahl . . . . .	7,90	8,27
Verseifungszahl . . . . .	7,90	13,70
Ester . . . . .	2,77%	2,92%
Ungebundener A. . . . .	—	11,90 „
Gebundener A. . . . .	2,13%	2,28 „
Gesamt-A. . . . .	—	14,18 „

Wie andere Koniferenöle, ist auch das vorliegende mit 95—100%ig. A. mischbar, in 10 Tln. 90%ig. A. l. und in wss. A., schon in 80%ig. A., unl. Es ist frei von Aldehyden; seine freien SS. bestehen vorwiegend aus *Caprylsäure*, von der das Öl 1,396% enthält. Die Ester sind wahrscheinlich alle Derivate niederer Fettsäuren, die nach ihrer Zus. der *Essig-, Propion-, Capryl- und Laurinsäure* anzugehören scheinen. Die Hauptmasse des Öles besteht aus *l-Pinen*, dessen Konstanten zu  $D^{15}$ . 0,86186,  $[\alpha]_D^{15} = -29,30^\circ$  und Kp. 155—157° bestimmt, und das noch durch sein *Nitroschlorid*, F. 103°, und sein *Nitrolpiperidinderivat*, F. 118°, identifiziert wurde. Vf. machte übrigens die Beobachtung, daß, wenn man etwas längere Zeit die alkoh. Lsg. des Nitroschlorids mit Piperidin auf dem Wasserbade erhitzt, statt des Pinennitrolpiperidins sich nach einigen Tagen nadelförmige Kriställchen des *Nitrosopinens*, F. 131—132°, absetzen. Piperidin wirkt also bei längerem Erhitzen wie KOH oder Diäthylamin, welche das Nitroschlorid in das Nitrosopinen verwandeln. In der Fraktion 170—190° liefs sich weder Phellandren, noch Silvestren nachweisen, dagegen fand sich anscheinend *Limonen* entweder ia einer der zwei optisch-aktiven Modifikationen oder aber in der inaktiven Form als Dipenten. Die Natur des freien und esterifizierten A. des Öles liefs sich nicht erkennen. Obgleich der Geruch des Öles auf die Ggw. von *Borneoläthern* hindeutet, liefs sich diese Verb. bisher aus den höheren Fraktionen, Kp. 190—260°, nicht isolieren. (Estr. aus *Annuario della Soc. Chim. di Milano* II. 4/11.\* 1905. 19 SS. Mailand. Analytisches Lab. des Etablissement CARLO ERBA; Sep. v. Vf.) ROTH-Breslau.

Bottler, *Über physikalische und chemische Eigenschaften der Kopale*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der physikalischen u. chemischen Eigenschaften aller wichtigeren Handelskopalsorten, an der es bisher in der Literatur noch fehlt. Die physikalische Charakteristik — Beschaffenheit der Oberfläche, Farbe, Durchsichtigkeit, Glanz u. Bruch, Härte der Kopale u. s. f. — stützt sich zumeist auf eigene Beobachtungen des Vfs., hinsichtlich der chemischen Eigenschaften der Kopale zieht Vf. auch die Ergebnisse anderer Forscher heran. Die vom Vf. gefundenen Konstanten finden sich in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Kopal	D <sup>15</sup> .		F.
	der ursprünglichen Probe	der von Luft-einschlüssen befreiten Probe	
1. Weiß-Angola . . . . .	1,035	—	245°
2. Kaurie . . . . .	1,0456	1,1096	126° <sup>1)</sup>
3. Kongo . . . . .	1,0480	—	180°
4. Weiß-Benguela . . . . .	1,0593	—	175°
5. Sansibar . . . . .	1,0621	1,0636	259° <sup>2)</sup>
6. Sierra-Leone . . . . .	1,064	—	185°
7. Kamerun . . . . .	1,065	1,080	108°
8. Gelb-Benguela . . . . .	1,065	—	170°
9. Kiesel (von Sierra-Leone) . .	1,067	—	220°
10. Rot-Angola . . . . .	1,068	1,082	305°
11. Lindi . . . . .	1,0685	1,0695	246°
12. Manila . . . . .	1,069	1,128	112° <sup>3)</sup>
13. Brasil . . . . .	1,069	1,083	—
14. Hymenaea (Südamerikan.) . .	1,069—1,070	1,131	95°

<sup>1)</sup> Eine andere Probe zeigte F. 140°. — <sup>2)</sup> Eine zweite Probe zeigte F. 265°. —

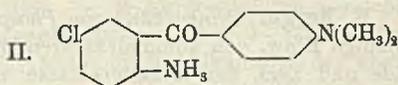
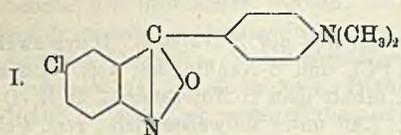
<sup>3)</sup> Eine zweite Probe (gelb, hart) zeigte F. 135°.

Ein Kopal ist um so wertvoller, je weniger Luft er enthält, während die Annahme, daß die Güte eines Kopals mit der Zunahme der D. abnimmt, unzutreffend ist. Am härtesten ist der *Sansibarkopal*, am weichsten der *Hymenaea-Kopal*, während die mit 3, 4, 7, 8, 9, 10 und 11 bezeichneten noch den harten Kopalen zuzurechnen sind. Als F. galt der Temperaturgrad, bei dem sich eben das betreffende Harz (noch ohne Zers.) verflüssigte. Zur Herst. einwandsfreier Lsgg. empfiehlt es sich, die Kopale zunächst 48 Stdn. bei etwa 100° zu erhitzen, dann zu pulvern, mit trockenem Sand, Quarz oder Glaspulver zu mengen, 24 Stdn. mit wasserfreiem Ä. quellen zu lassen und schliesslich mit einer entsprechenden Menge w. A. zu versetzen. Weichere Kopale sind schon in 96%ig. A. meist l., Kiesel- und Kamerunkopal in Amylalkohol, Hymenaeakopale in einem Gemisch gleicher Teile von absolutem A. und Amylalkohol. Für geröstete Kopale ist kampherhaltiger Ä. (1 Tl. Kampher auf 12 Tle. Ä.) ein gutes Lösungsmittel, ebenso Aceton (D. 0,814, wasserfrei) und Chlf., weniger gut Terpentinöl. Unter Hinweis auf eine von ihm früher (DINGL. Pol. J. 288. Heft 1) aufgestellte Löslichkeitsskala bezeichnet der Vf. den Weifs-Angola-Kopal als den löslichsten in den üblichen Solvenzien, den Sansibarkopal als den am schwersten löslichen; zwischen ihnen stehen mit abnehmender Löslichkeit 12, 2, 3, 6, 8, 10, 4, 9, 7 u. 11. Bei der Unterscheidung von Kopalen ist auch ihr Geruch zu berücksichtigen, während ihre Struktur, ihr Lichtbrechungsvermögen, ihr Strich u. s. w. keine besonderen Anhaltspunkte bieten. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 1—5. Januar. Würzburg.) ROTH-Breslau.

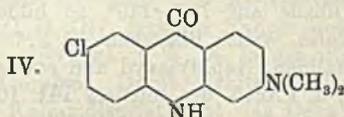
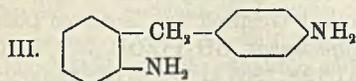
C. Schwalbe, *Über die Zersetzungstemperatur des amerikanischen Kolophoniums*. (Vgl. TSCHIRCH u. STUDER, Arch. der Pharm. 241. 495; C. 1903. II. 1178; EASTFIELD u. BAGLEY, J. Chem. Soc. London 85. 1239; C. 1904. II. 107. 1308). Zur Beobachtung der Zersetzungstemperatur des Kolophoniums u. der Abietinsäure ist die Erhitzung des Kolophoniums unter Bedingungen zu studieren, wie sie bei der Fabrikation und Verwendung des Harzes vorkommen. Zur Herst. wird das rohe Fichtenharz mit Wasserdampf destilliert, bis Terpentinöl nicht mehr übergeht, und das zurückbleibende Harz wird durch Schmelzen von W. befreit. Wird dieses Schmelzen über freiem Feuer vorgenommen, so ist eine Erhitzung über die Schmelztemperatur des Harzes (nach verschiedenen Angaben 50—70° und 85—130°) kaum zu vermeiden, bei Heizung mit gespanntem Dampf oder beim Schmelzen behufs Bereitung von Harzleim ist eine Überhitzung möglich. — Vf. erhitzte deshalb Kolophonium in einem Glaskolben in einem CO<sub>2</sub>-freien Luftstrom auf 160°; bei 135° Innentemperatur (150° Außentemperatur) stiegen aus dem geschmolzenen Harz Gasblasen auf (CO<sub>2</sub>); bei Zumischung von Eisenfeilspänen vor der Erhitzung entwickelte sich schon bei 120° (resp. 140°) Gas. Das ist eine für die Zers. einer Carbonsäure (*Abietinsäure*) sehr niedrige Temperatur. — Die Abspaltung von CO<sub>2</sub> muß wegen der B. von fl. Abieten den Schmelzpunkt und die Verseifungszahl des Harzes beeinflussen. Vielleicht rührt die Verschiedenheit der Harzsorten von dem ungleichen Gehalt an Abieten infolge längeren oder kürzeren Erhitzens bei der Darst. her. (Z. f. angew. Ch. 18. 1852. 24/11. [26/10.] 1905. Darmstadt.) BLOCH.

Th. Zincke und W. Prenntzell, *Über die Einwirkung von o-Nitrobenzaldehyd auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Salzsäure*. Wenn man *o-Nitrobenzaldehyd* und *Dimethylanilin* mittels konz. HCl kondensiert, so entsteht nicht wie bei der Kondensation mittels ZnCl<sub>2</sub> ein Triphenylmethanderivat, sondern es bildet sich (in 30—35% Ausbeute) eine Verb. C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Cl, deren Verhalten am besten durch die Konstitutionsformel I. zum Ausdruck gelangt. Das Chlor ist in der Verb. nicht austauschbar, also im Kern fixiert; die Verb. ist schwach basisch u. zeigt in verd. alkoh. oder äth. Lsg. starke Fluoreszenz. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in

saurer Lsg. werden 2 H-Atome addiert unter B. von 2-Amino-5-chlor-10-dimethylaminobenzophenon (II.), welches durch Erhitzen mit HJ in das Diaminodiphenyl-



methan der Formel III. verwandelt wird; hieraus läßt sich mit Hilfe der Diazoverb., bezw. der Hydrazinsulfosäure Diphenylmethan erhalten. Für die Verb.  $C_{12}H_{13}ON_2Cl$  käme allenfalls noch die Konstitutionsformel IV. in Frage; doch würde sich ein



solches Akridonderivat nicht so leicht aufspalten und in ein Benzophenonderivat überführen lassen.

Verb.  $C_{16}H_{13}ON_2Cl$  (I.), gelbe Nadeln (aus A.), F. 162—163°, bei höherer Temperatur unter teilweiser Zers. flüchtig, II. in Ä., Aceton, Eg., Bzl., h. A.; sehr beständig gegen konz. NaOH. Die Salze werden durch W. und A. zerlegt. Chlorhydrat, weißse Blättchen; Nitrat u. Sulfat, weißse Nadeln.  $(C_{16}H_{13}ON_2Cl \cdot HCl) \cdot PtCl_4$ , gelbe Schuppen, zers. sich oberhalb 200°. Jodmethylat,  $C_{16}H_{13}ON_2Cl \cdot CH_3J$ , gelbliche Nadeln (aus W.), F. 184° (unter Zers.), zwl. in A., leichter in h. W. — 2-Amino-5-chlor-10-dimethylaminobenzophenon,  $C_{16}H_{13}ON_2Cl$  (II.), gelbliche Nadeln (aus verd. Essigsäure), F. 185°, II. in Bzl., Eg., weniger in A., Ä. Chlorhydrat, farblose Tafeln, wird von W. und A. zerlegt; liefert mit Nitrit + HCl eine Diazoverb. Acetylderivat,  $C_{17}H_{15}O_2N_2Cl$ , mit Anhydrid + Na-Acetat darstellbar, gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 132°, II. in A., Eg. — 2,10-Diaminodiphenylmethan,  $C_{18}H_{14}N_2$  (III.). B. aus der Verb.  $C_{16}H_{13}ON_2Cl$  oder der Verb.  $C_{15}H_{11}ON_2Cl$  beim Erhitzen mit rotem P und HJ (D. 1,7) auf 190—200°. Farblose Blättchen oder Tafeln (aus Ä.), F. 88—89°, II. in A., Ä., wl. in W. Chlorhydrat,  $C_{18}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ , Nadeln, II. in W., wl. in HCl. Beim Kochen von 2,10-Diaminodiphenylmethan mit Essigsäureanhydrid bildet sich die Acetylverb. in zwei Modifikationen, Tafeln vom F. 203° und Nadeln vom F. 218°; durch Schmelzen geht erstere in letztere über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4116—22. 29/12. [9/12.] 1905. Marburg. Chem. Inst.)

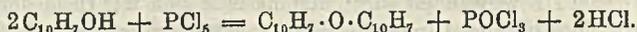
PRAGER.

Gilbert Thomas Morgan u. Frances Mary Gore Micklethwait, Die Diazoderivate der 1,5- und 1,8-Benzolsulfonylnaphtylendiamine. Die Vf. haben das Verhalten der Benzolsulfonylderivate der 1,5- u. 1,8-Naphtylendiamine gegen salpetrige S. untersucht, um festzustellen, ob diese acylierten, heteronuklearen Diamine im Stande sind, Diazoimide zu liefern, und die eventuellen Prodd. mit den reaktionsfähigen gelben Arylsulfonyl-p-diazoimiden und den trägen, farblosen Acyl-o-diazoimiden zu vergleichen.

Benzolsulfonyl-1,8-naphtylendiamin (F. 166°) entsteht durch Reduktion aus Benzolsulfonyl-8-nitro- $\alpha$ -naphtylamin (F. 194°). Es liefert ein l. Diazoniumsalz, das mit wss. Natriumacetat in Benzolsulfonyl-1,8-naphtylendiazoimid,  $C_{16}H_8 \cdot (N_2) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , übergeht. Gelbe, kristallinische Verb., die sich in jeder Beziehung den p-Diazoimiden analog verhält. Die gefärbten Diazoimide entstehen also nicht nur aus p-Diaminen, u. ihre charakteristischen Eigenschaften erklären sich nicht aus einer p-chinoiden Konfiguration. *as*-Benzolsulfonyl-N-methyl-1,8-naphtylendiamin u. Benzol-

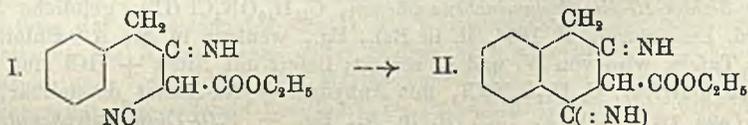
*sulfonyl-1,5-naphtylendiamin* liefern Diazoniumsalze, die durch Natriumacetat nicht verändert werden. (Proceedings Chem. Soc. 21. 303—4. 4/1.) POSNER.

**E. Berger**, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf  $\beta$ -Naphtol*. Durch zwei-stündige Einw. von äquimolekularen Mengen  $\text{PCl}_5$  und  $\beta$ -Naphtol auf dem Wasser-bade und Zers. der Reaktionsmasse mit W. erhält man  $\beta$ -*Naphtyloxyd*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ , weiße Kristalle aus A., F.  $105^\circ$ ,  $\text{Kp}_{19}$ .  $250^\circ$  unter teilweiser Zers., zers. sich gegen  $380^\circ$  größtenteils unter teilweiser Sublimation:



Erhitzt man 3 Mol.  $\text{PCl}_5$  mit 2 Mol.  $\beta$ -Naphtol 24 Stunden am Rückflusskühler im Ölbad auf  $135\text{--}140^\circ$ , so bildet sich in einer Ausbeute von 30%  $\beta$ -*Chlor-naphtalin*, weiße Blättchen A., F.  $56^\circ$ , neben einem Gemisch von isomeren Dichlor-naphtalinen, Naphtyloxyd und etwas *Dinaphtylphosphat*,  $\text{OH} \cdot \text{PO}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_2$ , F.  $143^\circ$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1027—28. [11/12.\* 1905.]) DÜSTERBEHN.

**Ernest Francis Joseph Atkinson und Jocelyn Field Thorpe**, *Bildung von Naphtalinderivaten durch intramolekulare Umlagerung*. Natriumcyanessigester kondensiert sich mit Benzylcyanid unter B. von  $\alpha$ -*Cyan- $\beta$ -imino- $\gamma$ -phenyl-n-buttersäure-ester*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ . Farblose Prismen aus A. F.  $125^\circ$ . Seine Konstitution ergibt sich aus der B. von Phenylessigsäure und Malonsäure bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH. Der neue Iminoester (I.) gibt bei der Behandlung mit dem gleichen Gewicht k., konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine intensiv grüne Lsg., die beim Verdünnen und Zusetzen von  $\text{NH}_3$  *1,3-Diaminonaphtalin-2-carbonsäureäthylester* (II.)



ausscheidet. Intensiv gelbe Prismen. F.  $104^\circ$ . — Chlorhydrat. Farblose Nadeln. Durch Verseifen mit methylalkoh. KOH erhält man aus dem Ester die *1,3-Diaminonaphtalin-2-carbonsäure*. Nadeln aus W. Zers. sich bei ca.  $85^\circ$  unter B. von *1,3-Naphtylendiamin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$ . Platten aus verd. A. F.  $96^\circ$ . — *Diacetylverb.* Nadeln aus Eg. F.  $263^\circ$ . (Proceedings Chem. Soc. 21. 305—6. 4/1.) POSNER.

**Jan Quiller Orchardson und Charles Weizmann**, *Einige Derivate der Naphtoylbenzoesäure und des Naphtacenchinons*. Die Vf. haben eine Reihe von Kondensationen studiert, die bei der Darst. von Substitutionsprodd. der *Naphtoylbenzoesäure* eintreten, und aus diesen durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die entsprechenden *Naphtacenchinone* erhalten. (Proceedings Chem. Soc. 21. 307. 4/1.) POSNER.

**Charles Weizmann u. Ernest Basil Falkner**,  $\beta$ -*Naphtoylessigsäureäthylester*. Man führt  $\beta$ -Naphtoesäure mit  $\text{PCl}_5$  in das  $\beta$ -*Naphtoylchlorid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{COCl}$ , über und läßt dieses auf die Na-Verb. des Acetessigesters einwirken. Der entstehende  $\beta$ -*Naphtoylacetessigester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{CO}) \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  (F.  $57^\circ$ ), liefert beim Erwärmen mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $\beta$ -*Naphtoylessigester*, F.  $34^\circ$ . — *Hydrazon* (F.  $95^\circ$ ). (Proceedings Chem. Soc. 21. 307. 4/1.) POSNER.

**John Theodore Hewitt und Herbert Victor Mitchell**, *Azoverbindungen aus Methyl- $\alpha$ -naphtocumarin*. Löst man *Methyl- $\alpha$ -naphtocumarin*, das durch Kondensation von  $\alpha$ -Naphtol und Acetessigester entsteht, in h. Alkali, so entstehen Alkali-

cumarate, deren Lsg. nach dem Abkühlen mit Diazoniumsalzen kuppelt. Beim Ansäuern fällt das entsprechende *Azocumarin* aus. Die B. einer Azocumarsäure konnte nie beobachtet werden. — *Benzolazomethylnaphthocumarin*. F. 207°. — *o-Nitrobenzolazomethylnaphthocumarin*. F. 268°. — *m-Nitrobenzolazomethylnaphthocumarin*. F. 239°. — *p-Nitrobenzolazomethylnaphthocumarin*. F. 270—271°. Letztere Verb. gibt mit Alkali intensive Blaufärbung, während die Alkalisalze der übrigen Verbb. in wss. Lsg. orangefarben oder rot aussehen. (Proceedings Chem. Soc. 21. 302. 4/1.)

POSNER.

**Henri Leroux**, *Über das Dekahydro- $\alpha$ -naphthol und das A-Oktohydronaphthalin*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 590; C. 1905. I. 1024.) Wird  $\alpha$ -Naphthol in der gleichen Weise wie  $\beta$ -Naphthol unterhalb 200° nach dem Kontaktverfahren reduziert, so entsteht *Dekahydro- $\alpha$ -naphthol*,  $C_{10}H_{17}OH$ , farblose Nadeln aus PAE. oder Aceton, F. 62°, Kp. 230° ohne Zers.,  $K_{P_{18}}$ . 109°, wl. in W., ll. in den üblichen Lösungsmitteln, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Durch Erhitzen mit  $P_2O_5$ , wasserfreier Oxalsäure oder geschmolzenem Kaliumdisulfat geht das Dekahydro- $\alpha$ -naphthol in A-Oktohydronaphthalin über. *Acetat*,  $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$ , farblose Fl. von ziemlich angenehmem Fruchtgeruch,  $K_{P_{18}}$ . 127°. *Benzoat*,  $C_{10}H_{17}O \cdot COC_6H_5$ , durch 12-stdg. Erhitzen von Dekahydro- $\alpha$ -naphthol und Benzoesäureanhydrid im Rohr auf 175°, farblose Blättchen aus A., F. 68°, ll. in Ä., A. und Bzl. *Phenylurethan*,  $C_{10}H_{17}O \cdot CONHC_6H_5$ , Nadeln aus A., 110°. — *A-Oktohydronaphthalin*,  $C_{10}H_{18}$ , farblose Fl., Kp. 190—191°, D<sup>0</sup>. 0,931, D<sup>17</sup>. 0,914,  $n_D^{17} = 1,4993$ , bildet eine unl. N-Verb., durch die es gereinigt werden kann. *Dibromderivat*,  $C_{10}H_{16}Br_2$ , aus den Komponenten in Chlf.-Lsg. bei 0°, farblose Prismen aus Chlf., F. 145°, beginnen bei 120° zu sublimieren. — Das aus dem Dekahydro- $\beta$ -naphthol erhaltliche Oktohydronaphthalin (l. c.) wird vorläufig *B-Oktohydronaphthalin* genannt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 953—54. [4/12.\* 1905.])

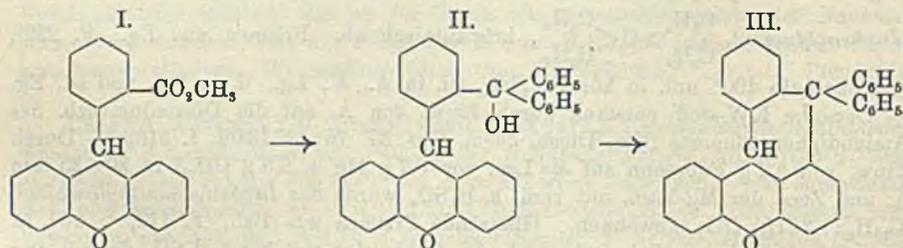
DÜSTERBEHN.

**Fritz Ullmann und B. von Wurstemberger**, *Untersuchungen in der Fluoreneihe*. Vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 73; C. 1904. I. 518) haben die Vf. durch Einw. von primären oder tertiären aromatischen Aminen auf Biphenylenphenylcarbinol Derivate des Biphenyldiphenylmethans erhalten. Es werden jetzt dieser KW-stoff und einige Carbinole beschrieben, die aus dem Fluorenon nach der GRIGNARDSchen Rk. entstehen. — Bei 1-stdg. Kochen einer äth. Lsg. von 10 g Biphenyl-o-carbonsäuremethylester (LIEBIGs Ann. 279. 260; C. 1894. II. 475) mit einer Lsg. von 2,7 g Mg u. 22 g  $C_6H_5Br$  in 25 ccm Ä. wurde das *Biphenyldiphenylcarbinol*,  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ , als gelbes Öl erhalten. Bei 2-stdg. Erhitzen seiner Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade schied sich das *Biphenyldiphenylmethan* (*Diphenylfluoren*),  $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 > C < C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$ , kristallinisch ab. Prismen aus Eg., F. 222°,

Kp. oberhalb 400°, unl. in konz.  $H_2SO_4$ , wl. in A., Ä., Lg., ll. in Bzl. und sd. Eg. — Derselbe KW-stoff entstand durch Einw. von A. auf die Diazoniumverb. des Aminodiphenylfluorens (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 76; C. 1904. I. 518). — Durch Einw. von 5,2 g Fluorenon auf die Lsg. von 0,7 g Mg u. 8,5 g  $CH_3J$  in 20—25 ccm Ä. und Zers. der Mg-Verb. mit verd. k.  $H_2SO_4$  wurde das *Biphenylenmethylcarbinol*,  $(C_{10}H_9 : C(CH_3)) \cdot OH$ , gewonnen. Glänzende Prismen aus Bzl., F. 174,5°; swl. in Ä. und Lg.; ll. in sd. Bzl. und sd. A.; es färbte sich mit konz.  $H_2SO_4$  dunkel und löste sich darin teilweise mit brauner Farbe. — Das aus 0,53 g Mg, 5,2 g  $C_2H_5J$ , 15 ccm Ä. u. 2 g Fluorenon dargestellte *Biphenylenäthylcarbinol*,  $C_{10}H_{14}O$ , schmolz nach der Kristallisation aus Ligroin bei 101° und ist leichter löslich als das Methylderivat. — Nach kurzem Kochen der Eg.-Lösung des Äthylcarbinols mit

konzentriertem HCl schied sich das *Biphenylenpropen*,  $(C_{12}H_8 : )C : CH \cdot CH_3$ , ab; Blättchen aus Eg.; F. 104°, unl. in konz.  $H_2SO_4$ ; l. in sd. A., Ä. und Bzl.; wl. in Lg.; zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck und färbte sich beim Aufbewahren gelb. — Das *Biphenylen dibrompropen*,  $C_{12}H_8Br_2$ , aus dem KW-stoff u. Br in  $CCl_4$ -Lsg. gewonnen, kristallisierte aus Lg. in fast farblosen Prismen vom F. 93,5°; ll. in A., Bzl. und Ä. — Durch Zers. der aus 0,54 g Mg, 4,24 g  $C_7H_7Cl$ , 20 ccm Ä. und 8 g Fluorenon erhaltenen Mg-Verb. mit stark verd. HCl entstand das *Biphenylenbenzylcarbinol*,  $(C_{12}H_8 : )C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$ ; Kristalle aus Bzl. + Lg.; F. 139°; sl. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg. — Das Carbinol gab beim Versuche, es mit Anilinchlorhydrat zu kondensieren, sowie in sd. Eg.-Lsg. mit rauchender HCl das von THIELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 852; C. 1900. I. 976) dargestellte *Biphenylenphenyläthen (Benzalfluoren)*,  $(C_{12}H_8 : )C : CH \cdot C_6H_5$ ; F. 76°; ll. in h. A., Bzl. und Eg. mit gelber Farbe. — Das aus 1,1 g Mg, 14 g  $\alpha$ -Bromnaphthalin, 25 ccm Ä. und 4 g Fluorenon erhaltene *Biphenylen- $\alpha$ -naphtylcarbinol*,  $(C_{12}H_8 : )C(C_{10}H_7) \cdot OH$ , bildete eine gelbbraune, krümelige M., die nach dem Kristallisieren aus Bzl.-Lg. bei 151,5° schm.; ll. in A., Bzl., Ä.; l. in sd. Lg.; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist grün gefärbt. — Die sd. Eg.-Lsg. des Naphtylcarbinols gab mit Zn in Ggw. geringer Mengen HCl das *Biphenylen- $\alpha$ -naphtylmethan*,  $C_{23}H_{16}$ ; Nadeln aus A.; F. 103,5°; ll. in Bzl., Ä., sd. A. und sd. Lg.; unl. in konz.  $H_2SO_4$ . — Bei 4-stdg. Kochen der Eg.-Lsg. des Naphtylcarbinols mit Anilinchlorhydrat wurde das *Biphenylen-4'-aminophenyl- $\alpha$ -naphtylmethan*,  $(C_{12}H_8 : )C(C_{10}H_7) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , erhalten; Kristalle aus A.; F. 145°, ll. in Bzl. und Ä.; wl. in sd. Lg. —  $C_{20}H_{21}N \cdot HCl$ . Kristallpulver, schm. zwischen 225° und 230° unter Zers., l. in A. und Eg., unl. in Bzl. und W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4105—10. 29/12. [2/12.] 1905. Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)  
SCHMIDT.

Fritz Ullmann und Jacob Tscherniack, *Über Diphenyl-o-phenoxyldihydroanthracen*. Bei 2-stünd. Kochen einer Lsg. von 10 g Fluoran in 100 ccm Eg. und 5 ccm konz. HCl mit 10 g Zinkstaub unter Zusatz einiger Tropfen  $PtCl_4$ -Lsg. entstand die *Hydrofluoransäure* vom F. 227°,  $C_{20}H_{14}O_3$ . Die Reduktion verläuft in saurer Lsg. schneller, als nach dem von v. BAEYER (LIEBIGS Ann. 212. 350), sowie R. MEYER und HOFFMEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1388) angegebenen alkal. Verf. — Der *Methylester (Phenolphthalinanhidrid)* (I.; v. BAEYER, l. c., MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 432; C. 95. I. 835) wurde aus Dimethylsulfat in 10%ig. Sodalslg. dargestellt; F. 124°. — Aus 6 g Methylester, in 25 ccm Ä. gel., und einer Lsg. von 1,2 g Mg in 9 g  $C_6H_5Br$  und 25 ccm Ä. wurde nach 2-stünd. Sd. u. Zerlegen der Mg-Verb. durch Eis und verd.  $H_2SO_4$  das *Hydrofluorandiphenylcarbinol* (II.) erhalten. Kristalle aus Bzl., F. 196°; ll. in Ä., swl. in k. Bzl., Eg. und A.,



reichlicher beim Erwärmen; es wird durch konz.  $H_2SO_4$  orangegelb gefärbt. — Beim Kochen der Eg.-Lsg. des Carbinols mit einigen Tropfen konz.  $H_2SO_4$  schied sich das *Diphenyl-o-phenoxyldihydroanthracen (Diphenyl-o-benzylxanthen, III.)* in Kristallen vom F. 325° ab; kaum l. in k. A., Ä. und Eg.; l. in sd. Bzl. oder

Toluol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4110—11. 29/12. [2/12.] 1905. Berlin. Techn.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

**Marcel Godchot**, *Über einige Derivate des Oktohydroanthracens und über das Perhydroanthracen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 250; C. **1905**. I. 679.) *Hexahydroanthronoxim*,  $C_{14}H_{16}NOH$ , farblose Nadeln aus A., F.  $143^{\circ}$ , ll. in A., Ä., Lg. — *Oktohydroanthramin*,  $C_{14}H_{17}NH_2$ , durch Reduktion von 10 g Hexahydroanthronoxim mittels 20 g Na in Ggw. von 150 g absol. A., schwach gelbliche Fl., Kp<sub>12</sub>.  $182^{\circ}$ , zieht begierig  $CO_2$  aus der Luft an.  $C_{14}H_{17}NH_2 \cdot HCl$ , farblose Prismen, zers. sich bei  $188^{\circ}$  vor dem Schmelzen, zl. in W. und A. Pikrat, gelbe Nadeln, F.  $212^{\circ}$ , ll. in A., weit weniger in Pae. Acetylderivat,  $C_{14}H_{17}NH \cdot COCH_3$ , farblose Nadeln aus A., F.  $183^{\circ}$ , l. in Bzl., Ä., Chlf. — Wird Oktohydroanthracen 12 Stunden mit 4 Teilen HJ, D. 1,7, und 1 Teil rotem P im Rohr auf  $250^{\circ}$  erhitzt oder nach dem Kontaktverf. in Ggw. von stark aktivem Ni bei etwa  $180^{\circ}$  reduziert, so entsteht ein Gemisch von 2 KW-stoffen, einem fl. und einem kristallinischen. Der fl. KW-stoff war nicht völlig rein zu erhalten; die Fraktion vom Kp<sub>15</sub>.  $140-150^{\circ}$  zeigte die Zus. eines *Dodekahydroanthracens*,  $C_{14}H_{22}$ . Der kristallinische KW-stoff ist das *Perhydroanthracen*,  $C_{14}H_{24}$ , farblose Tafeln aus A., F.  $88^{\circ}$ , verbindet sich nicht mit Pikrinsäure, ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig gegen Cl und Br, wird durch  $CrO_3$  anscheinend völlig verbrannt; die Lsgg. fluoreszieren nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1028—30. [11/12.\* 1905.]) DÜSTERBEHN.

**H. Hérissey**, *Über das Prulaurasin, ein kristallinisches, Cyanwasserstoff lieferndes Glucosid der Blätter des Kirschlorbeers*. Zur Isolierung des Prulaurasins taucht man 5000 g frische, ganze Kirschlorbeerblätter in Portionen von 300 g je 10 Minuten lang in 15000 ccm sd.  $CaCO_3$ -haltiges W., zerreibt sie darauf, trägt die ganze M. von neuem in die sd. Fl. ein, erhält diese einige Augenblicke im Kochen, läßt nahezu erkalten, preßt die Fl. ab, klärt sie mit Eiweiß und filtriert. Das W. kann auch durch sd. A. ersetzt werden. Die 7500—8000 ccm Filtrat destilliert man im Vakuum bei niedriger Temperatur auf 1200 ccm ab, versetzt den Rückstand mit dem vierfachen Vol. 85%ig. A., entfernt den entstehenden Nd. nach 24-stdg. Stehen durch Filtration, dunstet das Filtrat im Vakuum ein, erschöpft den Rückstand fünfmal mit je 200 ccm wasserhaltigen Essigesters am Rückfluskkühler, entfernt das Lösungsmittel durch Dest., nimmt den Rückstand in 250 ccm k. W. auf, filtriert und schüttelt die wss. Lsg. zur weiteren Reinigung 4—5 mal mit etwa dem doppelten Vol. Ä. aus. Man dunstet die wss. Fl. in Ggw. von etwas  $CaCO_3$  ein, nimmt den Rückstand mit 250 ccm sd. wasserfreien, reinen Essigesters auf, dampft die Lsg. zur Extraktstärke ein, löst das zurückbleibende Glucosid in einem h. Gemisch von wasserfreiem Essigester und Toluol oder Chlf. wieder auf und läßt die Lsg. nach Zusatz von etwas Ä. kristallisieren.

Farblose, lange, sehr dünne Nadeln von schwach bitterem Geschmack, F. 120 bis  $122^{\circ}$ , ll. in W., A., Essigester, fast unl. in Ä.,  $[a]_D = -52^{\circ} 63'$  (0,2850 g gel. in 15 ccm W.),  $= -52^{\circ} 75'$  (0,9635 g gel. in 25 ccm W.), wird durch Emulsin gemäß der Gleichung:  $C_{14}H_{17}O_6N + H_2O = C_6H_{12}O_6 + HCN + C_7H_6O$  in Cyanwasserstoff, d-Glucose und Benzaldehyd gespalten. Das Prulaurasin ist also ein Isomeres des Amygdonitrils von E. FISCHER und des Sambunigrins von BOURQUELOT und DANJOU. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 959—61. [4/12.\* 1905]; J. Pharm. Chim. [6] **23**. 5—14. 1/1. 1906.) DÜSTERBEHN.

**O. A. Oesterle**, *Über das Aloξανthin*. Vf. hat die Unters. des Alochrysin (Arch. der Pharm. **237**. 81; C. **99**. I. 887) wieder aufgenommen und gefunden, daß dasselbe kein einheitlicher Körper ist. Die Trennung gelang auf dem Wege über das Acetylderivat, welches zum Teil in Bzl. unl. ist. Die weitere Unters. ergab

dann, daß die Muttersubstanz des unl. Acetylderivats *Rhein*, diejenige des l. Acetylderivats *Aloeomodin* ist. Da Vf. bereits früher nachgewiesen hat, daß bei der Oxydation des Aloins nach TILDEN neben Alochrysin (und Nigrinen) Rhein in ziemlich erheblicher Menge gebildet wird, so können die Namen *Aloxanthin*, *Aloe-xanthin* und *Alochrysin* aus der Literatur gestrichen werden. — Wahrscheinlich wird bei der Einw. von Chromsäuregemisch auf Aloin zunächst Emodin abgespalten, und dieses in einer zweiten Phase zu Rhein oxydiert. Durch systematische Vers. dürfte es sicher gelingen, den Oxydationsprozeß derart zu regeln, daß man als Hauptprod. der Rk. Emodin erhält. Emodin ist bekanntlich ein wertvolles Abführmittel. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 43. 682—84. 16/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

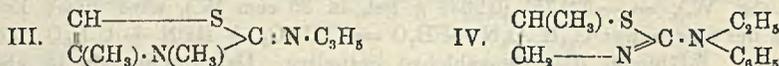
M. C. Schuyten, *Viskositätsbestimmungen von wässrigen Antipyrinlösungen*. Vf. bestimmt nach OSTWALD die Viskosität von 1-,  $\frac{1}{10}$ -,  $\frac{1}{100}$ - und  $\frac{1}{1000}$ -n. Lsgg. von *Antipyrin* bei 22°, ebenso die DD. Er findet  $\eta$  zu 1,707, 1,050, 1,014, 1,006. (Chem.-Ztg. 30. 18. 10/1. Antwerpen.) W. A. ROTH-Berlin.

George Young u. Samuel Irwin Crookes, *Beiträge zur Chemie der Amidine*. 2-Aminothiazole und 2-Imino-2,3-dihydrothiazole. 2-Iminotetrahydrothiazole und 2-Amino-4,5-dihydrothiazole. Amidine der Thiazolgruppe, welche die Gruppe  $—N:C:N:$  so enthalten, daß ein Stickstoff und das Kohlenstoffatom in dem geschlossenen Ring stehen, während das andere Stickstoffatom außerhalb des Ringes liegt, liefern bei der Alkylierung Derivate, in denen die Alkylgruppe am Stickstoff des Kernes steht. Nur wenn der Ring schon teilweise reduziert ist, und eine Arylgruppe an dem Stickstoffatom der Seitenkette steht, geht die Alkylgruppe an letzteres. Die Methylierung eines Amidins gelingt durch Addition von  $CH_3J$  u. Abspaltung von Halogenwasserstoff.

*Acetyl-2-anilino-4-methylthiazol*,  $C_{10}H_9N_2SCO \cdot CH_3$ . Weiße Nadeln. F. 114,5°. — *2-Phenylimino-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiazol* (I). Weiße Kristalle. F. 65—66°. — Chloroplatinat. F. 189—190°. — *2-Allylamino-4-methylthiazol* (II). Lange, weiße



Nadeln. F. 40—41°. — Acetylverb. F. 36—37°. — *2-Allylimino-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiazol* (III). Dickes, rotes Öl. — Jodhydrat. F. 116—117°. Die Ag-Verb. des 2-Acetylimino-4-methyl-2,3-dihydrothiazols liefert bei der Methylierung *2-Acetylimino-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiazol*. F. 113°. — 2-Methylamino-4-methylthiazol (F. 64°) liefert bei der Methylierung *2-Methylimino-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiazol-jodhydrat*. F. 164°. — *2-Phenylimino-5-methyltetrahydrothiazol* bildet eine Ag-Verb., die sich bei 130° zers., und eine *Acetylverb.* vom F. 47°. — *2-Phenylmethylamino-5-methyl-4,5-dihydrothiazol* gibt ein Pikrat in gelben Nadeln vom F. 114—115°. — *2-Phenyläthylamino-5-methyl-4,5-dihydrothiazol* (IV.) ist ein Öl. — Chloroplatinat



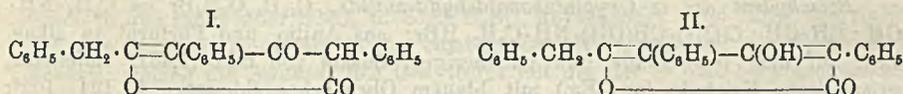
zers. sich bei 156°. Analoge Verb., welche an Stelle der Phenylgruppe die p- u. o-Tolylgruppe enthalten, wurden ebenfalls dargestellt. Durch successive Oxydation und Hydrolyse liefern die 2-Arylalkylamino-5-methyl-4,5-dihydrothiazole  $\beta$ -Methyltaurin vom F. 284—285° u. das entsprechende Arylalkylamin. (Proceedings Chem. Soc. 21. 307—8. 4/1.) POSNER.

W. Plotnikow, *Über die elektrolytische Leitfähigkeit der Verbindungen des Di-*

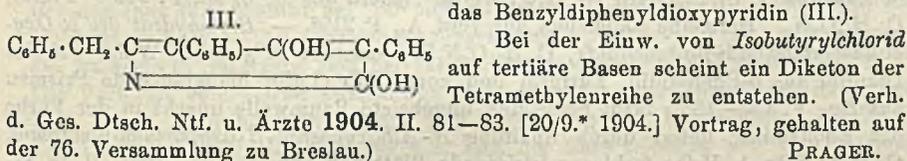
*methylpyrons mit Trichloressigsäure in Chloroform- und Benzollösungen.* (Vergl. C. 1905. I. 1708.) Im Gegensatz zu den bekannten Unterss. von KAHLLENBERG, LINCOLN und PATTEN, welche ergaben, daß dem Bzl. u. Chlf. kein nennenswertes Ionisationsvermögen zukommt, findet Vf., daß die beiden Doppelverb. des Dimethylpyrons mit Trichloressigsäure (C. 1905. I. 184) in den genannten Lösungsmitteln ein bequem meßbares Leitvermögen aufweisen ( $\mu = 0,02-0,7$ ). Die molekulare Leitfähigkeit dieser Verb. nimmt in beiden Lösungsmitteln mit steigender Verdünnung ab. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 875-81. 26/11. 1905. Kiew. Univ.-Lab.)

v. ZAWIDZKI.

E. Wedekind, *Synthese einfacher Pyronone aus Säurehaloiden.* Vf. hat früher LIEBIGs Ann. 318. 99; 323. 257; C. 1901. II. 882; 1902. II. 786) gezeigt, daß starke Säurechloride mit starken tertiären Basen keine quaternären Salze des Typus  $R_3N(CO \cdot R')Cl$  bilden, sondern daß quantitativ das Hydrochlorid des betreffenden Amins,  $R_3N \cdot HCl$ , entsteht. Neuerdings wurde nun untersucht, was bei dieser Rk. aus dem Reste des Säurechloridmoleküls wird. Für den Fall der Rk. zwischen (Acetylchlorid u. Triäthylamin, Pyridin etc. war bereits früher (l. c.) erkannt worden, daß dabei Dehydracetsäure,  $C_2H_3O_2$ , entsteht, also ein vierfach Polymeres des Acetylchloridrestes  $C_2H_3O$ . Im Gegensatz dazu entstehen aus Propionylchlorid, Phenylacetylchlorid und Hydrozimtsäurechlorid nur dreifach Polymere des Säurechloridrestes. Die aus *Hydrozimtsäurechlorid* entstehende Verb. wurde als *Benzyl-diphenylpyronon* erkannt. Die Verb. reagiert tautomer im Sinne der Formeln I. u. II. Sie liefert mit Natronlauge ein Mononatriumsalz, mit Hydroxylamin ein Mon-



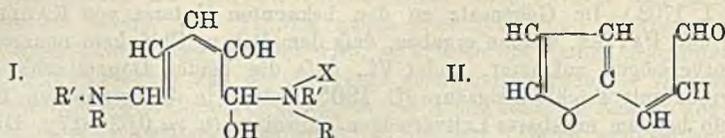
oxim, mit Essigsäureanhydrid, bezw. Benzoylchlorid Acylderivate. Durch Einw. von  $NH_3$  entsteht, wie es von einem Pyrononderivat zu erwarten, ein Pyridinderivat, das Benzyl-diphenyldioxypyridin (III).



W. König, *Notiz über die Bildung von Pyridinfarbstoffen aus Furfurol.* ZINCKE und MÜHLHAUSEN haben nachgewiesen (S. 48), daß die bei der Einw. von aromatischen Aminen und deren Salzen auf Furfurol entstehenden Farbstoffe Analoga der von ZINCKE (LIEBIGs Ann. 333. 311; C. 1904. II. 1145) untersuchten Spaltungsprodd. des N-Dinitrophenylpyridiniumchlorids sind u. wahrscheinlich im Sinne der Formel  $ArNH \cdot CH : CH \cdot CH : C(OH) \cdot CH : N \cdot Ar, HCl$  konstituiert sind. Vf. hat sich schon vor 2 Jahren mit der gleichen Rk. beschäftigt und sieht sich durch die Veröffentlichung von ZINCKE zur kurzen Mitteilung seiner Versuchsergebnisse veranlaßt. Sie decken sich in theoretischer Hinsicht völlig mit denen von ZINCKE. — Die fraglichen Farbstoffe kristallisieren sämtlich mit 1 Mol.  $H_2O$ , das beim Kochen mit A. nicht entfernt werden kann. Der Vf. glaubt deshalb, daß es möglicherweise im Sinne der Formel I. chemisch gebunden ist. ( $R = \text{Aryl}, R' = H$ , bezw.  $\text{Alphyl}, X = \text{Säurerest}$ .)

Über den Mechanismus, nach welchem die B. dieser Körperklasse vor sich geht, werden vom Vf. ebenfalls Formulirungen gebracht. — Vf. hat außerdem die Fur-

furolrk. auf analog konstituierte Körper, zunächst auf das *Furfurakrolein* (II.), aus-



gedehnt, in der Voraussetzung, daß infolge der Vergrößerung der chromophoren C-Kette um zwei Methingruppen eine tiefere Farbnuance zu erwarten ist. Der Vers. hat auch bestätigt, daß sowohl mit Anilin und Monomethylanilin blaugrüne, in alkob. Lsg. rein blau gefärbte Verbb. entstehen. Dieselben sind leicht zersetzlich und konnten bisher wegen der geringen verfügbaren Mengen noch nicht ausführlich untersucht werden, so daß die vom Vf. gegebene Auffassung, daß sie mit den bekanntesten blauen Cyaninen in ein und dieselbe Reihe gehören, vorläufig noch hypothetischer Natur ist.

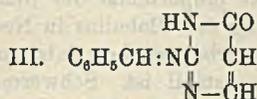
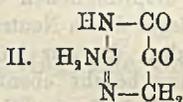
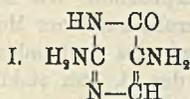
Experimentelles. Näher untersucht wurden die aus Anilin u. p-Phenetidin entstehenden Farbstoffe. Die aus m- u. p-Nitranilin erhaltenen Farbstoffe verhalten sich etwas anders, die Verss. darüber sind aber noch nicht abgeschlossen. Die Darst. der Körper erfolgt durch kurzes Erhitzen von 1 Mol. Furfurol und 2 Mol. Amin in alkob. Lsg. und Zusatz von 1 Mol. durch A. verd. S. nach dem Abkühlen. Die in vorzüglicher Ausbeute kristallisiert und nahezu rein ausfallenden Farbstoffe besitzen, wahrscheinlich infolge der  $\beta$ -ständigen OH-Gruppe, beträchtliche Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser.

*Bromhydrat des  $\alpha$ -Oxyglutakonaldehyddianilids*,  $C_{17}H_{19}O_4N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH : CH \cdot CH : C(OH) \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ , HBr; aus Anilin und Furfurol in alkob. Lsg. auf dem Wasserbade und nachherigem Zusatz von HBr (1,48); violettrote, prismatische Kristalle (aus Eg.) mit blauem Oberflächenschimmer; F. 164—165°; färbt Seide und tannierte Baumwolle tiefrot, ungebeizte Baumwolle rosarot; liefert durch Erhitzen in Nitroblz. auf 150° 1 Mol. Anilin u. 1 Mol. *N-Phenyl- $\beta$ -oxyppyridoniumbromid*,  $C_{11}H_{10}ONBr + H_2O$ ; weisse Nadeln aus A. u. Ä., F. 129°. Pikrat,  $C_{17}H_{19}O_4N_4$ . Hellgelbe Nadelchen aus verd. A., F. 219°. — *Bromhydrat des  $\alpha$ -Oxyglutakonaldehyddi-p-phenetidids*,  $C_{21}H_{27}O_4N_2Br$ , entsteht in gleicher Weise wie das Dianilid aus p-Phenetidin, Furfurol und konz. HBr (1,48); blauglänzende Prismen aus Eg., F. 157—158°; färbt Seide und ungebeizte Baumwolle unecht in der Farbe des Rhodamins; liefert durch Spaltung *N-Äthoxyphenyl- $\beta$ -oxyppyridoniumbromid*,  $C_{18}H_{14}O_4NBr + H_2O$ ; farblose, irisierende Blättchen vom F. 167—168°; ll. in W. u. A.; Pikrat, F. 207°. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 555—62. 2/12. [16/12.] 1905. Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖNIGSBERGER.

Treat B. Johnson u. Carl O. Johns, *Untersuchungen über Pyrimidine: Über 2,5-Diamino-6-oxypyrimidin*. (12. Mitteilung.) KUTSCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. 38. 176; C. 1903. I. 1417) hat aus den Prodd., die bei der Hydrolyse von Hefenukleinsäure mit  $H_2SO_4$  bei hoher Temperatur und unter Druck entstehen, als Pikrat, ein Oxydiaminopyrimidin isoliert. Da aus den Zersetzungsprodd. von Nukleinsäuren bisher nur solche Mono- oder Dioxyypyrimidinderivate erhalten worden sind, bei denen sich O in 2- oder 6-Stellung, bezw. in beiden, befindet, so ist anzunehmen, daß auch bei der KUTSCHERSchen Base das O-Atom entweder 2- oder 6-Stellung einnimmt. Es sind dann, wenn die  $NH_2$ -Gruppen an C gebunden sind, 4 Oxydiaminopyrimidine möglich, und zwar 6-Oxy-2,4-diaminopyrimidin, 2-Oxy-4,6-diaminopyrimidin, 6-Oxy-2,5-diaminopyrimidin u. 2-Oxy-5,6-diaminopyrimidin. Von diesen ist das 6-Oxy-2,4-diaminoderivat von TRAUBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1371; C. 1900. I. 1272) u. das 2-Oxy-4,6-diaminoderivat von WHEELER u. JAMESON (Amer.

Chem. J. 32. 343; C. 1904. II. 1413) synthetisiert worden. Beide können mit der KUTSCHERSCHEN Base nicht identisch sein, weil ersteres durch  $H_2SO_4$  vollkommen zers., letzteres in Barbitursäure übergeführt wird.

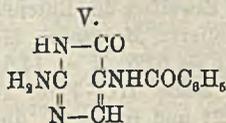
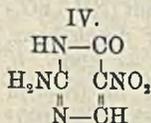
In der vorliegenden Abhandlung wird die Darst. des *2,5-Diamino-6-oxypyrimidins* (I.) beschrieben. Dieses konnte nach drei verschiedenen Methoden gewonnen werden. Isocytosin (WHEELER u. JOHNSON, Amer. Chem. J. 29. 493; C. 1903. I. 1310) wird durch  $HNO_3$  bei Ggw. von konz.  $H_2SO_4$  nahezu quantitativ in *2-Amino-5-nitro-6-oxypyrimidin* (IV.) umgewandelt, u. dieses kann durch Aluminiumamalgam in ammoniakal. Lsg. glatt zum *2,5-Diamino-6-oxypyrimidin* reduziert werden. Dasselbe Pyrimidin entsteht aus *2-Äthylmerkapto-5-amino-6-oxypyrimidin* beim Erhitzen mit alkoh.  $NH_3$  und aus *5-Bromisocytosin* beim Erhitzen mit konz. wss.  $NH_3$ . Praktisch kommt für die Darst. der Base nur die erste der drei angegebenen Methoden in Betracht. Das *2,5-Diamino-6-oxypyrimidin* stimmt in seinen Eigenschaften mit der KUTSCHERSCHEN Base, so weit die Angaben über die letztere einen Ver-



gleich zulassen, überein. Beim Erhitzen mit 20%ig.  $H_2SO_4$  auf 130–140° bleiben ca. 50% der Base unverändert, 1 Teil wird in ein wl. Derivat umgewandelt, das als *2-Amino-5,6-dioxyypyrimidin* (II.) identifiziert wurde. Die B. von Aminouracil wurde nicht beobachtet. Während sich Isocytosin sehr leicht nitrieren lässt, bleibt auffallenderweise dessen Benzalderivat (III.) auch bei 24stünd. Erhitzen mit einem Gemisch aus rauchender  $HNO_3$  u. konz.  $H_2SO_4$  unverändert. Bei Einw. von  $NaNO_2$  auf eine Lsg. von Isocytosin in Eg. entsteht kein Nitrosoderivat, wie bei der Ähnlichkeit, welche die Struktur des Isocytosins mit der der 3- oder 5-Pyrazolone aufweist, erwartet werden könnte.

Unters. über das *2-Oxy-5,6-diaminopyrimidin* sind im Gange.

Experimentelles. *2-Amino-5-nitro-6-oxypyrimidin*,  $C_4H_4O_3N_4$  (IV.), mkr. Prismen (aus W.), beginnt bei 280° sich zu bräunen, zers. sich aber unterhalb 300° nicht, wl. in h. W. — *2,5-Diamino-6-oxypyrimidin*,  $C_4H_6ON_4 \cdot H_2O$  (I.), große Prismen, die wasserfreie Base zers. sich bei ca. 245° unter geringem Aufbrausen, sl. in W. Die Verb. ist eine starke zweiseitige Base u. bildet charakteristische Salze. Sie wird durch Phosphorwolframsäure und  $HgCl_2$  aus wss. Lsg. gefällt. Bei Zusatz von Platin- u. Goldchloridlsg. zur wss. Lsg. der Base scheiden sich keine Doppelsalze aus. Mit Kaliumwismutjodid entsteht ein ziegelroter Nd. Pikrat,  $C_4H_6ON_4 \cdot C_6H_5O_2N_3$ , gedrungene Nadeln, die sich je nach Art des Erhitzens bei 250–300° zers., swl. in W. Dihydrochlorid,  $C_4H_6ON_4 \cdot 2HCl \cdot H_2O$ , große Prismen (aus konz.  $HCl$ ), die Tendenz zur Zwillingsbildung besitzen, ll. in W. Nitrat,  $C_4H_6ON_4 \cdot 2HNO_3$ , gut ausgebildete Prismen (aus 20%ig.  $HNO_3$ ), sl. in W. Sulfat,  $C_4H_6ON_4 \cdot H_2SO_4$ , nadelförmige Prismen (aus W.), gut ausgebildete schlanke Prismen (aus verd.  $H_2SO_4$ ), swl. in Wasser. Das Sulfat ist das charakteristischste Salz. — *2-Amino-5,6-dioxyypyrimidin*,  $C_4H_5O_2N_3$  (II.), Krusten mkr. Prismen (aus W.), die sich beim Erhitzen bräunen, aber unterhalb 300° nicht zers. Das Pikrat (mkr. Prismen) verkohlt bei 240–250°, braust aber unterhalb 280° nicht auf, während sich das Pikrat des Aminouracils bei 247° unter starkem Aufbrausen zers. — *2-Amino-5-benzoylamino-6-oxypyrimidin* (V.) wurde als Hydrochlorid,  $C_{11}H_{11}O_2N_4Cl$ , erhalten durch Kondensation von Guanidin mit Natriumformylhippursäureester, Einw. von  $HgCl_2$ , auf die



mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerte Lsg. und Zers. des entstandenen Hg-Salzes mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Mkr. Nadeln, die sich bei ca.  $275^\circ$  unter Aufbrausen zers. — *2-Benzal-amino-6-oxypyrimidin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}_3$  (III.), wurde dargestellt durch Erhitzen von Isocytosin mit der äquimol. Menge Benzaldehyd auf  $160\text{--}180^\circ$ . Gelbe, kristallinische M., die sich bei  $238\text{--}242^\circ$  zers., unl. in W. und A. Zeigt sowohl saure wie basische Eigenschaften. Löst sich in  $\text{NH}_3$  mit tieferer Farbe. Die Salze werden durch W. zers. (Amer. Chem. J. **34**. 554—67. Dezbr. [Mai.] 1905. New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)  
ALEXANDER.

J. Mellanby, *Globulin*. Lsg. von Globulin durch Neutralsalze ist auf die Wrkg. der freien Ionen zurückzuführen. Ionen von gleicher Valenz, gleich ob positive oder negative, sind gleich wirksam, und zwar ist die Wirksamkeit der Ionen verschiedener Valenz direkt proportional den Quadraten ihrer Valenz. Die von einer bestimmten Konzentration der Neutralsalzlsg. gelöste Globulinmenge ist direkt proportional der Stärke der ursprünglichen Globulinsuspension. Die Ausfällung des Globulins in Neutralsalzlsgg. durch Neutralsalze beruht auf einer Molekularverb. zwischen Salz und Globulin, die nur im Überschufs des verbundenen Salzes stabil ist. Schwermetallfällung beruht ebenfalls auf der B. von stabilen Salz-Globulinverb. — Die Lsg. von Globulin in SS. oder in Alkalien ist von der Natur einer chemischen Verb. Die relative Lösungskraft der starken SS. und Alkalien ist von demselben Grade, wie ihre chemische Acidität. (Journ. of Physiology **33**. 338—73. 30/12. 1905. [September 1904.] Wellcome physiological research laboratories.)  
RONA.

A. Panormow, *Über einige Eigenschaften des Columbins, eines Albumins aus dem Eiweiß der Taubeneier*. Neben dem früher aus dem Eiweiß der Taubeneier abgeschiedenen, gut kristallisierbaren Columbinin (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 385; C. 1900. II. 770) hatte Vf. durch fraktionierte Fällungen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsgg. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 690; C. 1903. II. 1260) noch ein zweites Albumin, das *Columbin*, isoliert, welches die Zus.: C = 52,47, H = 7,16, N = 14,82% und das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = -36,33^\circ$  zeigt. Es stellt einen unbeständigen Körper dar, dessen wss. Lsgg. sauer reagieren u. sowohl durch A. wie durch Lsgg. des  $\text{HgJ}_2 + \text{KJ}$  und Pb-Acetat mit  $\text{NH}_3$  gefällt werden. Die *HCl-Verb.* dieses Albumins hat die Zus.: C = 50,67, H = 6,87, N = 14,03, Cl = 2,85, S = 1,43%. Ihre wss. Lsgg. zeigen das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = -67,21^\circ$  und nach vorherigem Erwärmen auf  $100^\circ$   $[\alpha]_D^{20} = -87,27^\circ$ . Frische Lsgg. der analogen *HBr-Verb.* zeigten  $[\alpha]_D^{20} = -87,39^\circ$ . Columbinin u. Columbin sind die einzigen Albumine des Eiweißes der Taubeneier und kommen in denselben in gleichen Mengen vor. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 915—23. 26/11. 1905. Kasan. Physiol.-chem. Lab. d. Univ.)  
V. ZAWIDZKI.

A. Panormow, *Über einige Eigenschaften der Albumine aus dem Eiweiß der Enteneier*. Durch fraktionierte Fällungen des Eiweißes der Enteneier mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsgg. hatte Vf. folgende zwei Albumine isoliert: *Anatinin*, fällbar durch konz.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsgg. von der Zus.: C = 50,33, H = 6,85, N = 14,64, S = 2,96% u. dem Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = -81,95^\circ$ . Seine *HCl-Verb.* zeigte in frischen Lsgg. das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = -77,2^\circ$  und in Lsgg., die vorher auf  $100^\circ$  erhitzt waren,  $[\alpha]_D^{20} = -80,71^\circ$ . — *Anatin*, fällbar durch verd.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsgg., zeigte die Zus.: C = 52,15, H = 7,30, N = 14,92, S = 2,01% u. das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = -37,09^\circ$ . Seine *HCl-Verb.* das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = -39,22$ . Es sind dies die einzigen Albumine des Enteneiweißes, das auf 1 Teil Anatin 2 Teile Anatinin enthält. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 923—30. 26/11. 1905. Kasan. Physiol.-chem. Lab. d. Univ.)  
V. ZAWIDZKI.

**S. Maximowitsch**, *Über einen Eiweißkörper aus dem Blutserum der Kühe*. Vf. versetzt das durch Centrifugieren des defibrinierten Blutes erhaltene Serum mit gleichem Volumen einer gesättigten  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. Es fällt hierbei ein Nd. heraus, der beim Dialysieren gegen W. teilweise in die Lsg. geht. Diese Lsg. wird bis zur beginnenden Trübung, mit gesättigter  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. versetzt und stehen gelassen. Die ersten Fraktionen des sich aus ihr ausscheidenden Nd. stellen einen einheitlichen Eiweißstoff von der Zus.: C = 52,33, H = 7,00, N = 15,89, S = 1,19% dar, entsprechend der Formel  $\text{C}_{367}\text{H}_{553}\text{N}_{93}\text{S}_6\text{O}_{133}$ . Er ist linksdrehend,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -48,37^\circ$ , und bildet Verbb. mit Säuren. Die Verb. *Alb.* + 7 *HCl* zeigt in frischen Lsgg.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -77,75^\circ$  u. nach Erwärmen derselben auf  $100^\circ$   $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -84,05^\circ$ . Frische Lsgg. der Verb. *Alb.* + 3 *H}\_3\text{PO}\_4 weisen  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -71,38^\circ$ , erwärmte  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -82,52^\circ$ . Im allgemeinen ähnelt dieser Eiweißstoff demjenigen, den Vf. aus dem Serum des Pferdeblutes isoliert hatte. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 931—40. 26/11. 1905. Kasan. Physiol.-chem. Lab. d. Univ.) v. ZAWIDZKI.*

## Physiologische Chemie.

**Fr. N. Schulz**, *Physiologische Chemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1904. (Chem. Ztschr. 4. 537—39. 1/12. 553—61. 15/12. 1905. Jena.) WOY.

**L. Van Itallie**, *Sind Vogelbeeren giftig?* Für die Giftigkeit von Vogelbeeren, den Früchten von *Sorbus aucuparia*, kommen 2 Körper in Betracht, HCN u. Parasorbinsäure. Im Fruchtfleisch der Beeren kommt HCN nicht vor, in 10 g getrockneten Samen, etwa 2000 Beeren entsprechend, wurde 7,29 mg HCN nachgewiesen, von Parasorbinsäure aber wurde noch nicht 1 g in 2,5 kg Beeren nachgewiesen. Aus diesen Ergebnissen der chemischen Unters. und aus physiologischen Verss. mit Mäusen u. Ratten kommt Vf. zu dem Schlusse, daß das Vorhandensein von Vogelbeerbäumen in öffentlichen Anlagen auch für Kinder keine Gefahr bedeutet. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 1057—59. 23/12. [Nov.] 1905. Utrecht.) LEIMBACH.

**G. Sani**, *Über das Öl von Arbutus Unedo*. Man verwendet neuerdings die Früchte von *Arbutus Unedo* bei Perugia, sogar schon fabrikmäßig, zur Darst. von A. Nach Vf. würde sich ein derartiger Betrieb noch lohnender gestalten, wenn man das im Destillationsrückstand enthaltene Öl extrahieren würde. Die Samen von *Arbutus Unedo* enthalten 39,03% eines goldgelben Öles von süßem Geschmack u. — aber nur in frischem Zustande — charakteristischem Geruch.  $D^{15}$  0,9208; Refraktometerzahl im ZEISSschen App. bei  $25^\circ$   $71^\circ$ . Das Öl beginnt bei  $-9^\circ$  sich zu trüben, ist bei  $-19^\circ$  noch fl., bei  $-23^\circ$  von butterähnlicher Konsistenz und bei  $-27^\circ$  fest. Bei der Elaidinprobe nimmt es auch nach mehreren Tagen nur eine intensive Braunfärbung an und gehört zu den trocknenden Ölen. Seine Konstanten sind: VZ. 208, Jodzahl 147,86, innere Jodzahl 155,84, REICHERT-WOLLNYsche Zahl 0,861, HEHNERSche Zahl 92,48, MAUMENÉsche Zahl (im TORTELLSchen App. und mit Olivenöl verd.)  $103,5^\circ$  und VZ. der flüssigen SS. 198,26.

Bei der chemischen Unters. des Öles durch Trennung der festen von den fl. Säuren nach bekannten Methoden fand Vf., daß dasselbe aus den Glyceriden der *Palmitin*, *Öl*-, *Linol*- u. *Isolinolensäure* besteht unter Vorherrschen der beiden letzteren. Das Verhältnis stellt sich, nach der Methode von HAZURA berechnet, zu 3,43 Öl-, 53,753 Linol- und 24,332 Isolinolensäure auf 100 g Öl. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 619—23. 3/12. 1905. Perugia. Agrikulturchem. Lab. des k. landw. Inst.) ROTH-Breslau.

**Jacques Maheu**, *Über die Existenz von Kautschukmilchsaftgefäßen in einer Menispermaceenart: Tinomiscium Miers.* Im Parenchym der Mehrzahl der Tinomisciumarten fand Vf. natürliche, milchsaffführende Gefäße, welche durch Aufsaugung der transversalen Zwischenwände entstehen. Dieselben enthalten eine beträchtliche Menge *Kautschuk*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 958—59. [4/12.\* 1905].) DÜSTERBEHN.

**Richard Firbas**, *Über die Einwirkung des arabischen Gummis auf Morphin.* Im Anschluß an die Unterss. von BOURQUELOT (J. Pharm. Chim. [6] 19. 475; C. 1904. II. 245) hat Vf. die Oxydationswrkg. des arabischen Gummis auf Morphin in Hinsicht auf den Vorschlag von WEISS, 12 %ig. Opiumpulver durch Zusatz von Gummi auf einen Gehalt von 10 % Morphin einzustellen, näher studiert. Es ergab sich, daß bei der Einwrkg. von arabischem Gummi in Lsg. auf Morphin eine Umwandlung des letzteren in Oxymorphin, je nach der Konzentration der Lsg. und der Dauer der Einw. tatsächlich, wenn auch verhältnismäßig langsam, stattfindet. Das gebildete *Oxymorphin* kann, wenn es nicht in zu geringer Menge vorhanden ist, mittels Kaliumchromat, mit dem es einen Nd. erzeugt, nachgewiesen werden. Eine Einwrkg. des Gummis in Substanz auf Opiumpulver und Opiumextrakt konnte dagegen, selbst wenn diese Prodd. sich in feuchtem Zustande befanden, innerhalb 6 Wochen durch ev. Abnahme des Morphingehaltes nicht beobachtet werden. (Pharm. Post. 38. 735—38. 17/12. [9/12.\* 1905] Wien.) DÜSTERBEHN.

**L. Guignard**, *Neue Beobachtungen über die Bildung und die quantitativen Schwankungen des Cyanwasserstoff liefernden Prinzips des schwarzen Holunders.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 16; C. 1905. II. 498.) Vf. hat Blätter und grüne Zweigrinde des schwarzen Holunders in den verschiedenen Stadien ihrer Entw. auf ihren Glucosidgehalt, sowie die Wurzelrinde und Früchte des schwarzen Holunders und verschiedene Organe verwandter Arten auf die Ggw. von Emulsin untersucht. Das Ergebnis war folgendes. Das Glucosid erfährt mit dem Alter der Blätter eine nur geringe Abnahme. Gegen das Ende der Wachstumsperiode wandert es nicht in den Stamm, sondern bleibt im Blatt, welches abfällt. Die Zweigrinde des schwarzen Holunders enthält um so weniger Glucosid, je älter sie ist. Dieser Unterschied im Glucosidgehalt rührt indessen daher, daß die Rinde sich mit dem Alter verdickt, und die Internodien sich verlängern. In der Rinde, wie im Blatt scheint der Glucosidgehalt mit demjenigen des Chlorophylls in Beziehung zu stehen; er ist zu Beginn des Winters in den Knospen nicht größer wie in der Rinde. Die Früchte enthalten während ihrer Entw. so lange Glucosid, als sie noch grün sind; mit der Reife verschwindet das Glucosid vollständig. Der frische Saft der reifen Früchte liefert keine Spur HCN und enthält auch kein Emulsin, während letzteres sich in dem reifen Samen vorfindet. Ebenso enthalten Zweig- und Wurzelrinde des schwarzen Holunders Emulsin, und zwar, wie auch die Blätter, mehr, als sie zur Zers. des vorhandenen Glucosids nötig haben. — Blätter-, Zweig- und Wurzelrinde von *Sambucus racemosa* und *Sambucus Ebulus* sind frei von Glucosid, enthalten aber Emulsin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1193—1201. [26/12.\* 1905].) DÜSTERBEHN.

**Henri Jumelle**, *Raphia Ruffia, eine wachsliefernde Palme.* Die nach Abtrennung des Raphiabastes verbleibenden Blattreste liefern, wenn sie getrocknet u. dann in großen Tüchern geklopft werden, ein dem Carnaubawachs ähnliches Prod. Dieses Wachs besitzt eine gelbe bis braune Farbe, ist leicht zerbrechlich und kann ohne Schwierigkeit gepulvert werden. Es ist unl. oder swl. in Chlf., Ä., PAe., absol. A., Bzl., CS<sub>2</sub> und Aceton, l. in sd. A.; scheidet sich beim Erkalten der alkoh. Lsg. als weiße M. von der Konsistenz des Schweinefettes wieder ab, die beim

Frocknen körnig und zerreiblich wird und beim Schm. wieder eine braune Farbe annimmt; F. 82°, D. etwa 0,950. Beim Annähern an eine Flamme schm. das Wachs, ohne sich zu entzünden; der geschmolzene Anteil läßt sich schlecht kneten. HCl, HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sind ohne Wrkg. auf das Wachs. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1251—52. [26/12.\* 1905].)

DÜSTERBEHN.

A. v. Korányi und J. Bence, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Wirkung der Kohlensäure auf das Blut*. Wird der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Blutes erhöht, so nehmen bekanntlich die Blutkörperchen W. und Anionen aus dem Serum auf, der Eiweiß-, Fett- und Zuckergehalt, die Menge des trockenen Rückstandes, das spezifische Gewicht, der osmotische Druck des Serums nehmen zu, die Viskosität des Blutes steigt; die Veränderungen sind umkehrbar, indem sie nach Austreibung der CO<sub>2</sub> sämtlich verschwinden. Vf. suchten in ihren Unterss. festzustellen, wie weit diese Veränderungen untereinander zusammenhängen. Untersucht wurde defibriniertes oder mit Hirudin behandeltes Schweineblut, durch welches ein mit W. gesättigter CO<sub>2</sub>- oder O-Strom geleitet wurde. — Aus den mitgeteilten Verss. ergibt sich, daß der Brechungskoeffizient ( $R$ ) des Serums am kleinsten ist, wenn das Blut O-reich und CO<sub>2</sub>-arm ist. Mit steigendem CO<sub>2</sub>-Gehalt nimmt  $R$  schnell zu. Ferner nimmt mit steigendem CO<sub>2</sub>-Gehalt die Leitfähigkeit des Blutes ab. Die Leitfähigkeit des Serums wird durch den Gasgehalt des Blutes kaum beeinflusst. Die Viskosität des Blutes ist am größten, wenn das Blut an CO<sub>2</sub> am reichsten ist. Wird die CO<sub>2</sub> durch O vertrieben, so nimmt bis zu einem Minimum die Viskosität des Blutes ab, um nach weiterer O-Zufuhr wieder zuzunehmen. Die nähere Analyse dieser Ergebnisse (bezüglich der Einzelheiten cf. Original) zeigte, daß die Ausscheidung derjenigen Stoffe aus den Blutkörperchen, die auf die Refraktion des Serums wirken, von der Größe der Volumenveränderung der Blutkörperchen bestimmt und die Aufnahme der Elektrolyte von seiten der Blutkörperchen unter CO<sub>2</sub>-Wrkg. ebenfalls durch die Volumenveränderung dieser quantitativ geregelt wird. — Veränderungen der Viskosität des Blutes verlaufen im großen und ganzen den Volumenänderungen der Blutkörperchen parallel; je größer die einzelnen Blutkörperchen sind, desto stärker beeinflussen sie die Blutviskosität. Diese nimmt mit der Blutkörperchenzahl zu. Es ist jedoch möglich, daß die Viskosität des Blutes mit zunehmender Konzentration des Serums ebenfalls zunimmt. Das erwähnte Minimum der Viskosität ist wahrscheinlich auf eine Änderung der elektrischen Ladung der Blutkörperchen während der Austreibung der CO<sub>2</sub> zurückzuführen. — Durch Säurezusatz wird eine ähnliche Zunahme, durch Zusatz von Lauge eine ähnliche Abnahme des Brechungskoeffizienten des Serums herbeigeführt wie durch CO<sub>2</sub>, bzw. einen O-Strom. Überschüssige Lauge bewirkt wiederum eine Zunahme von  $R$  von einem Minimum an, und je mehr CO<sub>2</sub> im Blute enthalten ist, desto mehr Lauge muß dem Blute bis zum Erreichen des Minimums von  $R$  zugefügt werden. Die Erniedrigung von  $R$  bei Laugenwrkg. ist ferner ceteribus paribus um so bedeutender, je größer der Gehalt des Blutes an Körperchen ist. (PFLÜGERS Arch. 110. 513—32. 15/12. 1905. Budapest.)

RONA.

Otto Porges, *Über die Beziehungen zwischen Bakterienagglutination und Ausflockungserscheinungen der Kolloide*. Gewisse Veränderungen des Bakterienproteins (z. B. Erhitzen auf 80°) erhöhen die Stabilität von Bakteriensuspensionen bedeutend, wogegen die Zerstörung der Proteine bis zu einem gewissen Grade „Spontanagglutination“ herbeiführen kann. Man gelangt also zu der Annahme, daß der Suspensionszustand der Bakterien durch ihr Eiweiß bedingt ist, das die übrigen, der Menge nach zurücktretenden Bestandteile (Chitin u. andere Gerüstsubstanzen) in der Schwebe erhält. Ist diese Annahme richtig, so kann man die Ausflockung

der Bakterien mit der Ausflockung der Eiweißkörper vergleichen. Die Verss. ergaben, daß alle untersuchten Bakterien von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , Typhus- u. Cholera bacillen auch von  $\text{MgSO}_4$ , die letzteren sogar von  $\text{NaCl}$  ausgefällt werden. Bei Ermittlung der Fällungsgrenzen wurde die HOFMEISTERSche Methode verwendet. Die untere Ausflockungsgrenze steigt mit der Verdünnung der Aufschwemmung in geringem Maße, während die obere Ausflockungsgrenze für alle Verdünnungen der Bakterienaufschwemmung konstant bleibt. Ein gleiches Verhalten hat HOFMEISTER für die Salzfallung der Eiweißkörper festgestellt. Die Ausflockung ist völlig reversibel, d. h. durch Verminderung der Konzentration der  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. gelingt es, die Bakterien wieder zu suspendieren, ein Verhalten, das mit den bei der Eiweißfallung festgestellten Tatsachen wieder übereinstimmt. Der Vorgang bei beiden Erscheinungen ist also derselbe.

Aus der Aussalzbarkeit der Bakterien läßt sich ein Kriterium für die Stabilität ihrer Suspension gewinnen. Die native Kultur wird [durch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ] am leichtesten, die auf  $80^\circ$  erhitzte am schwersten ausgesalzen, was mit den Beobachtungen bezüglich der Agglutination völlig übereinstimmt. Die Salzfallungsgrenzen in der Reihe: Cholera, Typhus, Coli, Bac. Friedländer steigen; die gleiche Reihe ergibt sich hinsichtlich des Widerstandes gegenüber den ausflockenden Kräften eines Immunsersums. Der Bac. Friedländer wird nach Beseitigung der ausflockungshemmenden Proteinhüllen leicht agglutiniert. Danach scheint es, daß die Agglutinabilität der Bakterien von der Menge der von ihnen produzierten Proteine abhängig sei. Auch Schwermetallsalze und kolloide Substanzen wirken auf Bakterien ähnlich wie auf ihre Eiweißkörper ein. Die Agglutinationsrk. zeigt in gewisser Hinsicht Ähnlichkeit mit der Einw. von Leichtmetallsalzen auf die Bakterien, in anderer Hinsicht mit der der Schwermetalle auf Kolloide.

Vf. zeigt weiter, daß mit steigender Menge eines zugesetzten Agglutinins die zur Agglutination erforderliche Salzmenge abnimmt. Für das Ausflockungsvermögen ist die Wertigkeit des Kations von ausschlaggebender Bedeutung; man muß aber den Wesensvorgang bei der Aussalzung und bei der Salzfallung von Agglutininbakterien als einen differenten ansehen, trotzdem die bei beiden Erscheinungen zu beobachtende Reversibilität der Ausflockung Analogien erkennen läßt. Die Agglutination ist an ein Optimum der Konzentration gebunden, das oft erst nach Verminderung der ausflockenden Kräfte in Erscheinung tritt. Man kann die Wirkungsweise des Agglutinins mit der eines fällenden Kolloids völlig identifizieren. Die von EISENBERG und VOLK für das Agglutinin aufgestellte Vorstellung eines komplexen Baues ist zur Erklärung der Vorgänge nicht mehr nötig.

Bei Unters. der Beziehungen zwischen Salzen und Agglutinin kommt Vf. zu dem Schlusse, daß Elektrolyte eine durch Kolloide verursachte Ausflockung verstärken, bezw. überhaupt in Erscheinung treten lassen können; das Zusammenwirken von Salz und kolloidalem Fällungsmittel ist nicht als einfache Summe ihrer Einzeleffekte aufzufassen.

Jedenfalls sind weitere Unterss. über die Agglutinationsrk. gleichbedeutend mit der Erforschung der Ausflockungserscheinungen der Kolloide, speziell der Eiweißkörper. In diesem Sinne erfährt die von PALTAUF aufgestellte und von KRAUS experimentell gestützte Agglutinationstheorie eine neue Bestätigung, die zu dem allgemeinen Satz berechtigen dürfte: Präzipitation (Fällung) eines Bakterienbestandteils ist die Ursache der Bakterienausflockung. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 40. 133—50. 24/11. 1905. Wien. Staatl. serotherap. Inst.)

PROSKAUER.

Wolfgang Pauli, *Über die elektrische Ladung von Eiweiß und ihre Bedeutung.* Nach einer allgemeinen Übersicht über den jetzigen Stand der Kolloidchemie bespricht Vf. eigene Verss., die das elektrische Verhalten von gelöstem, von Elektro-

lyten möglichst befreitem Eiweiß geprüft haben. Eine große Reihe von elektrischen Konvektionsprüfungen ergab, daß ein sorgfältig von Elektrolyten befreites Eiweiß keine erkennbare elektrische Ladung zeigt; auch nach 24-stdg. elektrischer Durchströmung wandert es nicht zu einer der Elektroden. Ebenso erweist sich auch jeder der eiweißartigen Bestandteile des Serums, Albumin, Pseudo- u. Euglobulin, bei Abwesenheit von Elektrolyten als elektrisch ungeladen. Zusatz von neutralen Alkali- und Erdalkalisalzen vermag dem ungeladenen Eiweiß keine Ladung zu erteilen. Spuren von SS. wie saure Salze erteilen dem Eiweiß eine positive, Laugen, Carbonate, sekundäre und tertiäre Alkaliphosphate eine negative Ladung. — Das salzfreie, unelektrische Eiweiß wird im Gegensatz zum natürlichen durch Fe-, Cu-, Hg-, Pb-, Zn-Salze nicht ausgeflockt: das elektropositive Metallhydroxyd, der eigentliche eiweißfällende Bestandteil, findet hier kein Kolloid mit entgegengesetzter elektrischer Ladung vor. — Der A., ein Nichtelektrolyt, fällt die Eiweißkörper durch Verdrängung derselben aus ihrem Lösungsmittel, dem W. Dem entsprechend wird unelektrisches Eiweiß durch A. mächtig gefällt. Ladet man jedoch das Eiweiß positiv oder negativ, so wird die Fällbarkeit durch A. gehemmt oder völlig aufgehoben, da die abstoßenden elektrischen Kräfte zwischen den kleinsten Eiweißteilchen dem Zusammenfließen oder -flocken derselben durch Oberflächenspannung entgegenwirken. — Die Tatsache, daß das Eiweiß in den Gewebsäften, im Gegensatz zu dem unelektrischen Eiweiß, durch die positiven Schwermetalle fällbar ist, zeigt die negative Ladung des nativen Eiweißes an. Diese Ladung kann nur den von seinen Salzen, und zwar von den Carbonaten und Phosphaten abgespaltenen HO-Ionen entstammen. — Vf. bespricht dann die Fällungsverhältnisse des natürlichen, elektronegativen Eiweißes durch neutrale Alkalisalze, wobei die antagonistischen Ionenwrkgg. in Erscheinung treten (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 3. 225; 5. 27; C. 1903. I. 40; 1904. I. 733). Wird das Eiweiß durch leichtes Ansäuern elektropositiv gemacht, so werden, wie es nach der Theorie zu erwarten ist, die früher fällungswidrigen Bromide, Jodide und Rhodanide zu starken Eiweißfällern, u. die vorher fällenden zu hemmenden Salzen. Die gleiche Umkehr der Ionenwrkgg. wie durch SS. wird auch durch Zusatz von Salzen der Erdalkalien Ca, Ba, Sr zu natürlichem Eiweiß bewirkt; auch in diesem Falle wird ein Umschlagen der Eiweißladung aus einer negativen in eine positive eintreten, da die neutralen Erdalkalisalze durch Umsetzung mit den Salzen der tierischen Fl. zu einer Säuerung führen. — Das Wesen des elektrischen Zustandes der Zellen läßt sich an den elektrischen Eigenschaften von Proteinstoffen veranschaulichen. Nimmt ein etwa in verd. HCl schwebendes Eiweißteilchen eine positive Ladung an, so muß es mehr positive H- als negative Cl-Ionen aufnehmen, d. h. für Ionen halb durchlässig sein. Die elektrischen Erscheinungen an tierischen Zellen, wie Muskeln, Nerven, Blutkörperchen, sind auch in neuerer Zeit von verschiedenen Forschern (OKER-BLOM, BERNSTEIN, HÖBER) auf ihre Halbdurchlässigkeit für Ionen zurückgeführt worden. Zum Schluß weist Vf. auf die große Verwandtschaft zwischen den Kolloid- und den Immunkörpern hin. Auch zwischen Immunkörpern u. den Befruchtungsvorgängen scheinen mehr als zufällige Ähnlichkeiten zu bestehen. (Naturw. Rundsch. 21. 3—5 u. 17—20. 4/1. 1906. [5/12. 1905]. Vortrag in der morpholog.-physiolog. Gesellschaft in Wien.)

RONA.

**Hans Sachs, Über Komplementoide.** EHRlich hat in Gemeinschaft mit dem Vf. die Existenz der Komplementoide bewiesen. GAY leugnet diese Existenz und behauptet, daß es sich vielmehr um Komplemente handle, die durch die gewählte Inaktivierungstemperatur (51°) sowohl in ihrer Bindungsfähigkeit, als auch in ihrer hämolytischen Wrkg. abgeschwächt sind. Vf. zeigt durch Nachprüfung der Verss. von GAY und durch andere Verss., daß es im Gegensatz zu GAY Komplementoide

im eigentlichen Sinne gibt, d. h. Komplementmodifikationen, deren zymotoxische Gruppen völlig zerstört, deren haptophore Gruppen aber erhalten geblieben sind. Man ist also nach wie vor berechtigt, an den Komplementen eine labilere zymotoxische und eine stabilere haptophore Gruppe zu unterscheiden.

Vf. knüpft an seine Ausführungen einige Bemerkungen über den Einfluß der physiologischen NaCl-Lsg. auf die hämolytischen Prozesse; letztere werden durch NaCl-Lsg. nicht gehemmt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 40. 125 bis 129. 24/11. 1905. Frankfurt a/M. Kgl. Inst. f. experim. Therapie.) PROSKAUER.

Hans Sachs, *Über das Zusammenwirken normaler u. immunisatorisch erzeugter Amboceptoren bei der Hämolyse.* PFEIFFER und FRIEDBERGER hatten festgestellt, daß n. Sera, die an und für sich keine antilytische Fähigkeit besitzen, eine solche erlangen, wenn man sie vorher mit Bakterien digeriert. Die Sera werden spezifisch antilytisch in dem Sinne, daß ein mit Choleravibrien ausgefalltes Serum nur die Bakteriolyse der Choleravibrien hemmt, ein mit Typhusbacillen ausgefalltes Serum ausschließlich Typhusbakterien vor der Bakteriolyse schützt. Vf. berichtet über analoge Erscheinungen, die ihm bei der Nachprüfung der obigen Beobachtungen an hämolytischen Seris begegneten, und deren Analyse durch die übersichtlicheren Verhältnisse des Reagensglasverss. erleichtert war. Als Blutarten benutzte er Hammel- und Schweineblut, welche durch die entsprechenden Immunsera unter Benutzung von Meerschweinchenserum als Komplement gel. wurden. Digeriert man inaktives n. Kaninchenserum mit Hammel-, resp. Schweineblut, so gewinnt es antilytische Eigenschaften, und zwar derart, daß das mit Hammelblut digerierte Serum nur die Hämolyse des Hammelblutes, nicht aber diejenige des Schweineblutes hemmt, und das mit Schweineblut behandelte Serum sich umgekehrt verhält. Es wird also das an und für sich nicht antilytische Kaninchenserum durch Vorbehandlung mit entsprechenden Blutarten spezifisch antilytisch. Der Amboceptor wird dabei nicht beeinflusst. Man kann die fraglichen antilytischen Stoffe als Antikomplemente auffassen, denn der Vers. lehrt, daß das nach der Digestion mit einer Blutart (hier Hammelblut) erfolgende Erscheinen der hemmenden Wrkg. des Serums lediglich durch die Absorption der n., auf Hammelblut wirkenden Amboceptoren bedingt ist. Läßt man die n. Amboceptoren isoliert mit in Rk. treten, so bleibt die antilytische Wrkg. des Hemmungsserums aus. Das Fehlen der antilytischen Wrkg. im nativen Serum ist nur ein scheinbares. Die Hämolyse des Hammelblutes durch Immunserum wird zwar gehemmt, dafür aber treten die n. Amboceptoren des Kaninchenserums in Aktion und bewirken vereint mit dem Komplement des Meerschweinchenserums die Hämolyse. Das mit Hammelblut digerierte Kaninchenserum hat die Amboceptoren für Hammelblut verloren, enthält aber noch diejenigen für Schweineblut. Es hindert daher nur die Hämolyse des Hammelblutes durch Immunserum. Vf. erläutert diese Erscheinungen noch weiter und führt noch kasuistische Befunde an, die dafür sprechen, daß die hemmende Wrkg. eine Antikomplementwrkg. ist. (Deutsch. med. Wochenschr. 31. Nr. 18. Frankfurt a/M. Kgl. Inst. f. experim. Therap. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

P. Ehrlich u. H. Sachs, *Über den Mechanismus der Antiamboceptorwirkung.* Vff. weisen nach, daß es sich bei den Antiamboceptoren BORDETS um gegen die komplementophilen Gruppen gerichtete Antikörper handelt, u. daß diese Annahme im Einklange mit den gefundenen Tatsachen steht (vgl. auch Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. 37. 398; C. 1905. I. 1504). Nach der Sensibilisierungstheorie BORDETS sind nur solche Antiamboceptoren denkbar, die den Herantritt des Amboceptors an die Zelle hindern. Da es aber auch andersartige Antiamboceptoren gibt, so müssen eben dem Amboceptor noch andere Affinitäten zukommen, als diejenigen

zur Zelle, und man gelangt damit zu der den Begriff Amboceptor definierenden Auffassung EHRLICH'S. Die Sensibilisierungstheorie muß demnach fallen gelassen werden. Vf. haben sogar bei ihren Verss. eine Erscheinung beobachtet, die das entgegengesetzte Verhalten, wie das von BORDET beschriebene zeigte. Während BORDET gefunden hatte, daß das Antiserum auf den an die Zelle verankerten Amboceptor als Antiamboceptor wirkt, und daß diese Wrkg. durch n. Kaninchenserum aufgehoben wird, sind die Vf. einem Falle begegnet, der gewissermaßen das Spiegelbild zu dem von BORDET entworfenen Schema darstellt. Es kann also vorkommen, daß der Antiamboceptor an sich nicht wirkt und erst durch einen Zusatz normalen Kaninchenserums wirksam wird. Es wurde nämlich festgestellt, daß nach vorheriger Bindung des Amboceptors an die Zelle größere Mengen des durch Immuns Serum erzeugten Antiserums nicht mehr die Hämolyse verhinderten. Vf. gehen daher näher auf die Erklärung dieses Phänomens ein.

Durch die neuen Verss. BORDETS (Ann. Inst. Pasteur 18 Nr. 10) hat die Amboceptorentheorie eine weitere wesentliche Stütze erfahren. Die Tatsache, daß der Amboceptor außer der cytophilen Gruppe noch andere Affinitäten besitzt, ist durch die Analyse der Antiamboceptorenwrkg. bewiesen, und der Umstand, daß durch Besetzung dieser Gruppen dem Komplement der Zugang gesperrt ist, zeigt, daß sie komplementophiler Art sind. (Berl. klin. Wchschr. 42. Nr. 19 u. 20. Frankfurt a/M. Kgl. Inst. f. exper. Therap.; Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Yves Delage, *Einwirkung einiger Faktoren auf die experimentelle Parthenogenese.* Das Optimum der Temperatur bei den Verss. über experimentelle Parthenogenese liegt bei ca. 18°; es ist vorteilhaft, die Anfangstemperatur etwas höher, bei 20 oder 21° zu nehmen u. den Vers. bei einer Lufttemperatur von 18° fortzusetzen. Schwach saure Rk. der Fl. ist keineswegs immer von Vorteil; Vf. erhielt im Gegenteil gute Resultate, indem er die Fl. mit NH<sub>3</sub> oder NaOH alkal. machte. Neutrale Na-Salze sind noch vorteilhafter. Das wirksamste Medium für die parthenogenetische Entw. hatte die folgende Zus.: 3 ccm Meerwasser, 45 ccm 2½-n. NaCl-Lsg., 72 ccm dest. W., 5 Tropfen Natriumsulfit. Vorheriger 1-stdg. Aufenthalt der Eier in einer Zuckerlsg. von 0,1—0,4 molekularer Konzentration war äußerst günstig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1201—4. [26/12.\* 1905.])

ROMA.

H. Sachs, *Welche Rolle spielt das Lecithin bei der Sublimithämolyse?* DETRE und SELLEI sind durch Unterss. über die hämolytische Wrkg. des HgCl<sub>2</sub> zu der Auffassung gelangt, daß der Tod der Zelle durch die Vereinigung des HgCl<sub>2</sub> mit den Lipoiden, speziell dem Lecithin, erfolgt (Wien. klin. Wchschr. 1904. Nr. 30; vgl. auch Münch. med. Wchschr. 49. Nr. 1 und Nr. 5; C. 1902. I. 766. 1336). Diese Schlüsse stützen sich im wesentlichen auf Verss., nach denen einerseits die Ausschüttlung mit Ä. oder Chlf. dem Blutserum einen großen Teil seiner Schutzkraft gegenüber der hämolytischen Wrkg. des HgCl<sub>2</sub> entziehen, andererseits die blutlösende Wrkg. von HgCl<sub>2</sub>-Lsgg. durch Ausschütteln mit Lsgg. von Lecithin in Chlf. oder Ä. beträchtlich vermindert werden soll. Bei Nachprüfung dieser Angaben stellte es sich heraus, daß der Alkoholextrakt des Blutserums in keiner Weise die HgCl<sub>2</sub>-Hämolyse hemmt; es hatten sich also die antihämolytischen Stoffe im A. nicht gel. Dagegen enthielt der eiweißhaltige Alkoholnd. den größten Teil der Serumschutzstoffe. Die HgCl<sub>2</sub>-bindenden Bestandteile des Serums gehören zu den Eiweißkörpern und haben mit den in A. l. Lipoiden nichts zu tun. Auch konnte festgestellt werden, daß Lecithin selbst in den größten zulässigen Mengen die Hämolyse durch HgCl<sub>2</sub> in keiner Weise hemmt, die Inkubationszeit der HgCl<sub>2</sub>-Hämolyse wird sogar durch einen sehr geringen Lecithinzusatz ganz erheblich verkürzt. Die Angabe von DETRE und SELLEI, nach der sich Lecithin mit HgCl<sub>2</sub>

zu einer unschädlichen Verb. vereinigt, ist nicht zutreffend; das Lecithin hemmt die  $\text{HgCl}_2$ -Hämolyse in keiner Weise, begünstigt sie im Gegenteil in hohem Mafse. Durch Ausschütteln von  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit Lecithin in Chlf.-Lsg. war ferner keine Abnahme des hämolytischen Wertes der wss.  $\text{HgCl}_2$ -Schicht zu bemerken, im Gegensatz zu den Angaben DETRES und SELLEIS. (Wien. klin. Wchschr. 18. Nr. 35. Frankfurt a. M. Kgl. Inst. f. experim. Therap. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Wilhelm Sternberg, *Die stickstoffhaltigen Süsstoffe*. Vf. verfolgt an Hand weiterer ausgedehnter Unterss. die Beziehungen zwischen der Qualität der Geschmacksempfindung und der chemischen Zus. der diese auslösenden Verbb. (vergl. Arch. f. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. 1904. 483; C. 1904. II. 1552). (Arch. f. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. 1905. Suppl.-Band; II. Hälfte. 201—86. 28/12. 1905.) ABDERHALDEN.

Maria von Linden, *Assimilation von Kohlensäure durch Schmetterlingspuppen*. In reiner atmosphärischer Luft war die  $\text{CO}_2$ -Produktion der Schmetterlingspuppen (untersucht wurden Papilio podalirius, Sphinx nephortiae, Lasiocampa pini, ferner Raupen von Botys articata und von Vanessa urticae) nachts gröfser als bei Tag. Der respiratorische Quotient  $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$  während des Tags betrug im Mittel 0,664 (0,561 bis 0,730), während der Nacht im Mittel 0,76 (0,644—0,844). Im Winter kann die  $\text{CO}_2$ -Produktion ganz aufhören. — Wenn der atmosphärischen Luft gröfsere Mengen  $\text{CO}_2$  (5—30 auf 100) beigemischt waren, konnte oft eine Absorption von  $\text{CO}_2$  beobachtet werden, die im Frühjahr häufig von einer Ausscheidung von O begleitet war. Der Prozess der Assimilation fand häufiger bei Tag als bei Nacht statt, die Respiration hingegen war stärker bei Nacht als bei Tag. — Verhältnis der absorbierten  $\text{CO}_2$  zu dem ausgeschiedenen O war in einer Versuchsreihe 0,812, in einer zweiten 1,028, das des absorbierten O und der ausgeschiedenen  $\text{CO}_2$  0,998, bezw. 0,986. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1258—60. [26/12.\* 1905.]) RONA.

H. Guillemard und R. Moog, *Beobachtungen auf dem Mont-Blanc über die Vermehrung der Blutkörperchen in der Höhe*. Vier Meerschweinchen u. sechs weifsen Ratten ist gelegentlich einer Expedition der Vf. auf den Mont-Blanc (vgl. S. 148) Blut aus den Ohrläppchen u. aus dem Herzen durch Punktion entnommen worden. In allen Fällen konnte vom zweiten Tag des Aufenthalts in der Höhe an eine Vermehrung der Zahl der Blutkörperchen in der Peripherie nachgewiesen werden, im Centrum hingegen, einen Fall ausgenommen, der auch central eine Vermehrung zeigte, eine Verminderung. In allen Fällen ist eine Verminderung der Hämoglobinnmenge vorhanden, was auf eine Neubildung von Blutkörperchen hinweist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 64—67. [2/1.]) RONA.

T. Brailsford Robertson, *Studien zur Chemie der Ionenproteinverbindungen*. I. *Über den Einfluss von Elektrolyten auf die Frequenz des Herzschlags*. Die Verss. zeigen, dafs die Frequenz des Herzschlages — zur Unters. kamen Froschherzen — von der relativen Geschwindigkeit der Anionen und Kationen in der  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  enthaltenden Nährlsg. abhängt. Die Formel  $t = \frac{av}{v(u+v)} + b$ , wobei  $v$  die mittlere Geschwindigkeit der Anionen,  $u$  diejenige der Kationen,  $a$  und  $b$  Konstanten sind, entspricht sehr nahe dem beobachteten Einfluss der Elektrolyten auf die Frequenz des Schlages. Die Erscheinungen des Herzschlages heben die Eigenschaften, die zu erwarten wären, falls sie die Folgen einer periodischen Verdrängung von Kationen aus einem Kationenprotein durch Anionen wären. Ist dies der Fall,

so verhält sich die Rk. zwischen Ion und Proteid so, als ob sie in einer einfachen Addition von Ion und Proteid bestände und gehorcht somit dem Massenwirkungsgesetz von GULDBERG und WAAGE. Bezüglich der theoretischen Ableitung der obigen Formel sei auf das Original verwiesen. (PFLÜGERS Arch. 110. 610—24. 30/12. 1905. Adelaide. Physiolog. Lab. d. Univ.)

RONA.

**Hans Blau**, *Über das p-Phenylendiamin*. Diese Base stellt nach Ansicht des Vfs. ein vorzügliches Haarfärbemittel dar, dessen kosmetische Wrkg. von keinem anderen Farbstoff übertroffen wird. Seine Lsgg. sind an und für sich unschädlich oder zum mindesten ebensowenig schädlich, wie andere zu dem gleichen Zweck gebräuchliche u. zugelassene Farbstoffe. Die Schädlichkeit der Lsgg. des p-Phenylendiamins, die vielfach beobachtet worden ist, rührt nicht von diesem selbst her, sondern von der B. eines durch Oxydation des p-Phenylendiamins entstehenden Prod., der sogen. BANDROWSKISCHEN Base (vgl. E. ERDMANN und E. VAHLEN, C. 1905. II. 1809. D. Red.). Es ist auch mehrfach behauptet worden, daß diese unangenehmen Reizwrkgg. dem *Chinondüimid*, welches durch Einw. von PbO<sub>2</sub> auf p-Phenylendiamin entsteht, zukommen. Jedoch ist nach Ansicht des Vfs. diese Behauptung durch nichts begründet. — Zum *Nachweis des p-Phenylendiamins* bedient sich Vf. folgender, von ihm aufgefundenen Rk., die er als Ligninrk. bezeichnet: Streicht man die Lsg. des Farbstoffs auf Holz, so entsteht eine wochenlang bestehen bleibende ziegelrote Färbung. Durch Zusatz von Essigsäure tritt der Farbenton rascher und greller auf, durch Alkali wird er zerstört. Die Reaktionsgrenze ist 2 mg Base für 1 l Fl. (Pharm. Post 38. 752—53. 24/12. 1905. Vortr. im allgem. Österr. Apothekerverein am 16/12. 1905.)

HÖNIGSBERGER.

**Benjamin Moore und Herbert E. Roaf**, *Über gewisse physikalische und chemische Eigenschaften von Lösungen von Chloroform und anderer Anästhetika*. — *Ein Beitrag zu dem Chiasmus der Anästhetika. II*. In dieser Mitteilung erfährt die früher geäußerte Ansicht der Vff. (Proc. Royal Soc. London 73. 382; C. 1904. II. 182), daß Anästhetika un stabile Verb. oder Aggregate mit den Proteiden des Zellkörpers bilden, neuerliche Stütze. Die Anästhesie ist danach auf eine Lähmung der chemischen Tätigkeit des Protoplasmas, infolge der B. solcher Aggregate zurückzuführen. — Wie die Verss. zeigen, ist die Löslichkeit all der untersuchten Anästhetika im Serum größer, als im W.: Löslichkeit des Chlf. in W. bei 13° 0,95%, im Serum 4%, von Äthyläther in W. bei 15° 8%, im Serum 11%, von Äthylacetat in W. bei 15° 7,9%, im Serum 10%, von Amylalkohol in W. bei 15° 2,4%, im Serum 8%, von Amylacetat in W. bei 15° 0,25%, im Serum 1,5%, von Bzl. in W. bei 15° 0,15%, im Serum 0,6%, von Xylol in W. bei 15° 0,016%, im Serum 0,2%. — Bei einer bestimmten Konzentration, die für jedes Quantum festgesetzt ist, tritt Opaleszenz auf, und die Ausscheidung des Eiweißkörpers beginnt. Bei gleicher Konzentration des Chlf. in W. oder in Salzlsg. einerseits u. in Serum, Hämoglobin oder in Gewebeprei (von Gehirn, Herz, Leber, Muskel) andererseits, war der Dampfdruck desselben, mittels eines Differentialtensimeters gemessen, im ersten Fall immer höher als im letzten. Während die Dampfdruckkonzentrationskurven für W. und Salzlsg. gerade sind, sind sie für Serum, Hämoglobin und die Eiweißkörper der Gewebe, namentlich bei höherer Chlf.-Konzentration, gekrümmt, was eine Association anzeigt. Die vergleichende Best. des Dampfdruckes u. Konzentration im Serum und Gehirngewebe und der äth. Extrakte dieser von gleichem Lipoidgehalt zeigt, daß das Proteid des Gewebes sich mit dem Anästhetikum verbindet; der von den Lipoiden aufgenommene Teil der Anästhetika tritt für die anästhetische Wrkg. nach Vff. nicht in Aktion. Der Einfluß des Chlf.-Zusatzes auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes bestätigt ebenfalls die bei der Best. der

Löslichkeit und des Dampfdrucks gewonnenen Ergebnisse. — Leitfähigkeitsbest. nach Zusatz von Chlf. zeigen, dafs die Verb. des Anästetikums mit dem Proteid mit einem Freiwerden von Elektrolyten verknüpft ist. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 86—102. 6/1. [23/11.\* 1905.] Liverpool. Univ.) RONA.

**Benjamin Moore, Herbert E. Roaf u. Eduard Whitley**, *Über die Wirkung von Alkalien und Säuren und der basischen und sauren Salze auf die Zellteilung der befruchteten Eier von Echinus esculentus.* — Eine Studie in Bezug auf die Ursache der bösartigen Geschwülste. Die extremen Grenzen des Mediums in der Änderung der H- und OH-Ionen, innerhalb welcher das Wachstum der Zellen möglich wird, ist sehr eng. Zusatz von 0,0015 Mol. NaOH oder 0,001 Mol. HCl zum normalen Seewasser hindert jede Zellteilung. Leichte Vermehrung der Alkalinität des Mediums fördert, im Gegensatz zur Ansäuerung, die Zellteilung, gleichzeitig tritt Unregelmäßigkeit in Gröfse und Form der Zellen ein. Die ausserdem beobachtete unregelmäßige Zellteilung und Auftreten mehrkerniger Zellen sind ähnlich denen die bei dem Wachstum pathologischer Gewächse beobachtet werden (vgl. Proc. Royal Soc. London 76. Serie B. 138; C. 1905. II. 152). (Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 102—36. 6/1.) RONA.

**J. N. Langley**, *Über die Reaktion der Zellen und der Nervenendigungen auf gewisse Gifte, namentlich mit Rücksicht auf die Reaktion des quergestreiften Muskels auf Nikotin und auf Curare.* Nikotin ruft in gewissen Muskeln der Vögel verlängerte Kontraktion hervor. Auch nach Durchschneidung der den Muskel versorgenden Nerven wie nach Lähmung derselben durch Nikotin oder Curare erhält man Muskelkontraktion. Durch die Injektion einer genügenden Menge Curare wird die durch Nikotin hervorgerufene Kontraktion vermindert; die beiden Gifte sind in ihrer Wrkg. auf den Muskel Antagonisten. Degeneration der zu den Muskeln gehörigen Nerven ändert nichts an deren Wrkg. Aus den Verss. ergibt sich, dafs Nikotin u. Curare nicht auf die Nervenendigungen, sondern auf den Muskel selbst wirken, und zwar nicht direkt auf die kontraktile Substanz, sondern auf andere Stoffe im Muskel, die Vf. „receptive substance“ (Empfangssubstanz) nennt. Wie Vf. des näheren ausführt, liegen ähnliche Verhältnisse nicht nur bei den quergestreiften Muskelfasern, sondern auch bei anderen Zellarten vor, und wahrscheinlich übt die gröfsere Zahl der Stoffe ihre Wrkg. nicht, wie angenommen, auf die Nervenendigungen, sondern auf die „receptive substance“ aus. (Journ. of Physiology 33. 374 bis 413. 30/12. 1905. Cambridge. Physiolog. Lab. d. Univ.) RONA.

**H. K. Anderson**, *Lähmung des unwillkürlichen Muskels. III. Teil. Über die Wirkung von Pilocarpin, Physostigmin und Atropin auf die gelähmte Iris.* Nach Durchschneidung des Oculomotorius innerhalb des Schädels ruft Pilocarpin stärkere, Physostigmin schwächere Zusammenziehung der gelähmten Iris hervor, als an der normalen. Nach Durchschneidung der kurzen Ciliarnerven mit Degeneration rief Pilocarpin eine erhöhte u. abnorm verlängerte Kontraktion des entnervten Sphincters hervor, während Physostigmin ohne Wirkung war. Nach unvollständiger Degeneration des Oculomotorius ist Physostigmin, im Gegensatz zu Pilocarpin, befähigt, den Lichtreflex herzustellen. Einige Wochen oder Monate nach Entfernung des Ciliarganglions u. der Ciliarnerven beginnt der entnervte Sphincter wieder auf Physostigmin zu reagieren. (Journ. of Physiology 33. 414—38. 30/12. 1905. Cambridge. Physiolog. Lab.) RONA.

**Richard Rhodius und Walther Straub**, *Studien über die Muskarinwirkung am Froschherzen bei erhaltenem Kreislauf, besonders über die Natur des Tetanus des*

*Herzens im Muskarinzustand und die der negativ inotropen Wirkung auf die Herzmuskelzuckung.* Vf. verfolgten den Verlauf der Vergiftung mit Muskarin bei natürlicher Verteilung des Giftes auf dem Wege der Resorption unter beständiger graphischer Registrierung der Kardiogramme. Eintritt der Muskarinwrkg. ist an ein gewisses Optimum der Resorptionsgeschwindigkeit geknüpft. — Dosen Curarin oder Äther, welche die Reflexe noch nicht völlig aufheben, hindern bereits das Auftreten typischer Muskarinwrkg. am Herzen. — Eben aufgetretene Muskarinwrkg. kann durch rasche Ätherinhalation zum Verschwinden gebracht werden. Die Hauptergebnisse der Unterss. sind, daß bei der Muskarinwrkg. die Frequenz der Herzreize herabgesetzt und gleichzeitig Ventrikel- u. Vorhofsmuskel unter Bedingungen „der Treppe“ geraten. Die Treppenkurven, niedrige Kurven eines extrem langsamen Rhythmus von gestreckter Form, entstehen durch Wrkg. des Muskarins auf die Muskulatur selbst. (PFLÜGERS Arch. 110. 492—512. 15/12. 1905. Pharmak. Inst. d. Univ. Leipzig und Marburg a. L.)

RONA.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Slator, *Studien über Gärung. Die chemische Dynamik der alkoholischen Hefegärung.* Die Hauptresultate der vorliegenden Unters. sind folgende. Die durch die  $\text{CO}_2$ -Entw. hervorgerufene Veränderung des Druckes liefert eine bequeme und empfindliche Methode zum Messen der Geschwindigkeit. Der Betrag der Dextrosegärung ist in weiten Grenzen proportional der Hefekonzentration. Der Betrag der Gärung ist, außer in sehr verd. Lsgg., fast unabhängig von der Zuckerkonzentration. Niemals ist die Geschwindigkeit der Zuckerkonzentration proportional. Die Rk. ist daher in Bezug auf den Zucker nicht eine Rk. erster Ordnung. Der Temperaturkoeffizient der Rk. ist groß und schwankt mit der Temperatur  $V_{15} : V_5 = 5,6$ .  $V_{40} : V_{30} = 1,6$ . Der Temperaturquotient für  $5^\circ$  bildet zwischen  $5$  und  $40^\circ$  eine Zahlenreihe, die für das Enzym *Zymase* charakteristisch zu sein scheint. Die Anfangsbeträge der Gärung für *Dextrose*, *Lävulose*, *Saccharose* und *Maltose* stehen im Verhältnis  $1 : 0,92 : 1,05 : 0,9$ . Der Temperaturkoeffizient für die durch „Gifte“ verhinderte Rk. ist derselbe, wie bei der ursprünglichen Rk. Es ist unwahrscheinlich, daß kleine Zuckermengen bei der Vergärung intermediär Milchsäure liefern. Die Resultate zeigen, daß die gemessene Rk. die langsame Zers. einer durch Einw. von Enzym auf den Zucker entstehenden Verb. darstellt. (Proceedings Chem. Soc. 21. 304—5. 4/1.)

POSNER.

Georges Jacquemin, *Verfahren zur Akklimation von Brennereihefe an verhältnismäßig großen Dosen von antiseptischen Salzen oder Säuren (Kupfersalze oder ein Gemenge von Ameisensäure und Kieselfluorwasserstoffsäure) und die Verwendung dieser Hefe im praktischen Betriebe.* Durch die Behandlung mit Cu-Salzen (namentlich Sulfat u. Acetat), und mit Gemengen von Ameisensäure u. Kieselfluorwasserstoffsäure will Vf. (nach alten französischen Patenten Nr. 2238 und 307950) eine Hefe herstellen, welche bei hoher u. niedriger Dichtigkeit, bei hohem u. geringem Säure- u. Alkoholgehalt der Gärfl. von gleicher Wrkg. ist. Die Cu-Salze können wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften sowohl für die Gärung von Maischen und Würzen beliebiger Art aus zucker- oder stärkehaltigem Material, als auch bei der Verzuckerung oder selbst bei der Malzbereitung Anwendung finden. Auch zum Waschen u. Reinigen von Bottichen, Leitungen etc. können die Antiseptika dienen.

Das Gemisch von Kieselfluorwasserstoffsäure u. Ameisensäure hat eine bedeutend stärkere antiseptische Wrkg., als jede der beiden SS. für sich allein. Diese Eigenschaft des Säuregemisches verwertet Vf. für die Vergärung von Brennerei-

maische in der Weise, daß er dazu eine an dieses Gemisch akklimatisierte Hefe verwendet. Man gewöhnt sie an sehr hohe Dosen des antiseptischen Gemisches, und zwar an 1 g Ameisensäure + 2 g Kieselfluorwasserstoffsäure. Die in einer Betriebsmaische zu verwendende wirksame Menge des Gemisches ist sehr verschieden, im Mittel beträgt sie 0,2 g. Die akklimatisierte Hefe wird in beiden Fällen in einem System von Hefefläszen weitergezüchtet. (Zeitschr. f. Spiritus-industrie 28. 451. 30/11. 1905.)  
PROSKAUER.

W. Benecke, *Über Bacillus chitinivorus, einen Chitin zersetzenden Spaltpilz*. Unterss. des Vfs. ergaben, daß im Meere Mikroorganismen vorkommen, die bei alleiniger Zufuhr von Chitin und Nährsalzen üppig gedeihen und das Chitin in Verbb. überführen, auf deren Kosten zunächst andere saprophytische, sodann assimilierende Wesen (Diatomeen und Chlamydomonaden) leben können. Es gelang, den chitinzersetzenden Bacillus auf Nähragar, der 1½% Gelose, je 0,03% Dikaliumphosphat und Magnesiumsulfat und 1½% NaCl, außerdem fein zerriebenes Chitin enthielt, in Reinkulturen zu züchten. Nach seinen Eigenschaften ist der Spaltpilz in die Gattung Bacillus Migula zu stellen. Der „Bacillus chitinivorus“ vermag bei Ggw. von organischen SS. oder Pepton Nitrat zu Nitrit zu reduzieren. (Botanische Zeitung 1905. Abt. I. 227—43; Naturw. Rundsch. 21. 7—9.) RONA.

Daniel Konrádi, *Typhusbacillen in der Milch*. Vf. konnte in Handelsmilch Typhusbacillen nachweisen, wodurch sich die von ihm geschilderten Typhusepidemien in einigen ungarischen Orten erklären ließen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. 40. 31—37. 24/11. 1905. Kolosvár. Inst. f. allgem. Pathol. u. Therap. der Univ.)  
PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Guglielminetti, *Respiratorischer Apparat zur Erforschung von mit irrespirablen Gasen erfüllten Medien*. Der App. von 13 kg Gesamtgewicht besteht ausser der hermetisch dem Kopf anschließenden Maske aus einer Vorrichtung zur Adsorption der CO<sub>2</sub> der ausgeatmeten Luft, die wieder in die Maske zurücktritt, nachdem ihr automatisch aus einem Behälter jede Minute 2 l Sauerstoff beigemischt worden sind. Der App. erlaubt, 2 Stdn. in einer mit irrespirablen Gasen erfüllten Umgebung zu arbeiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 60—63. [2/1.\*])  
RONA.

Oskar Peschke, *Ventilation mit Druckluft in Bergwerken*. Vf. behandelt die betriebstechn. Vorteile u. Nachteile der kontinuierlichen Bewetterung der Arbeitsräume. Zu letzteren gehören hygienische, die Luftverunreinigung betreffende, z. B. Zerstäubung von Öl, namentlich zu Zeiten reichlicher Schmierung, unangenehmer, fauliger Geruch, wahrscheinlich herrührend von der Fäulnis der organ. Stoffe des Dichtungsmaterials. Als Abhilfemittel wird die Anbringung von Sammeltöpfen an geeigneten Stellen der Rohrleitung empfohlen. Es kommen auch Ölentzündungen in Druckluftanlagen vor, die aber nur bei einstufigen Kompressoren möglich sind. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 644—45. 9/12. 1905.)  
PROSKAUER.

A. Müntz, *Milchpulver (Trockenmilch), seine Bedeutung in landwirtschaftlicher und sozialer Hinsicht*. Vf. bespricht zuerst im allgemeinen die wirtschaftliche Bedeutung der Lsg. des Problems, Magermilch in eine pulvrige, haltbare M. von unveränderter Verdaulichkeit überzuführen. Zurzeit ist das Verf. JUST-HATMACHER der Lsg. des Problems am nächsten gekommen. Bei diesem Verf. wird Milch

regenförmig auf rotierende, erhitzte Zylinder fallen gelassen und ihr W. bei 115° fast momentan verdampft. Der auf dem Zylinder verbleibende Rückstand wird abgestrichen, fällt außerordentlich leicht auseinander, und es genügt, die M. durch ein Sieb zu reiben, um ein vollständig homogenes Pulver zu erhalten. Das Pulver ist in seiner Verdaulichkeit unverändert, wie durch Verdauungsverss. an Kindern selbst erwiesen wurde, es ist völlig keimfrei. (Milch-Ztg. 34. 634—38. 30/12. 1905.)  
Woy.

**O. Sachs, Über das Gelbfärben der Speisefette.** Vf. vertritt die Ansicht (vergl. POLLATSCHKE, S. 151, der Ref.), daß nur Kunstprodd. mit butterähnlichem Aussehen und butterähnlichen Eigenschaften (Naturbutterimitationen) unter das Magarinegesetz fallen. Gelbgefärbte Kokosnufsbutter kann dagegen nach Vf. nicht dem Margarinegesetz unterliegen, da die Kokosnufsbutter auch durch Gelbfärbung ihre charakteristischen Eigenschaften nicht verliert und selbst nach dem Verarbeiten in der Knetmaschine immer ein Naturprod. bleibt, ohne ein butterähnliches Kunstprod. zu werden. Bei deutlicher Deklaration der Gelbfärbung und der Knetung der Kokosnufsbutter wird der Konsument stets wissen, was er erhält. (Chem. Rev. Fett-u. Harz-Ind. 13. 11. Januar.)  
ROTH-Breslau.

**Ludwig Graf, Konservierung des Kaffees mit Harzen.** Im Anschluß an die Mitteilung von UTZ (S. 260) äußert sich Vf. über die Art, wie sich die Glasierung des Kaffees mit Harzen eingeführt hat. Nach seiner Meinung bezweckt die Glasur nur, minderwertigen Kaffeesorten ein besseres Äußere zu geben, da gute Kaffeesorten auch jetzt noch unglasiert gelassen werden. Die Verwendung von Kolophonium an Stelle von Schellack sollte unter keinen Umständen gut geheissen werden. (Chem.-Ztg. 29. 1312. 23/12. [16/12.] 1905. München.)  
Woy.

**E. I. Van Itallie, Untersuchung eines Zuckersaftes.** Nach den Verss. des Vf. ist der von einer deutschen Zuckerfabrik unter dem Namen „Fruchtzucker“ oder „flüssiger Fruchtzucker“ in den Handel gebrachte, zum Konservieren von Früchten und Bereiten von süßen Speisen und Getränken dienende Fruchtsaft nichts anderes als eine unvollkommen invertierte Auflösung von ca. 71% Saccharose. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 1045—47. 16/12. [Nov.] 1905. Leiden.)  
LEIMBACH.

**P. Köpcke, Über den Eisengehalt der natürlichen Handelszitrone säfte.** Die natürlichen Zitronensäfte des Handels zeigen eine gelbe bis gelbbraune Färbung, während selbstgepresste und durch reines Filterpapier filtrierte Säfte nur schwach gelblich gefärbt sind. Obige Gelbfärbung wird durch Lösen von Eisen aus dem Filtermaterial, wie Speckstein, Kieselgur bewirkt. Der Eisengehalt des Zitronensaftes veranlaßt dann aber die von KÜTTNER und ULRICH zur Erkennung echten Zitronensaftes vorgeschlagene Rk. (Pharm. Centr.-H. 46. 974—75. 28/12. 1905.)  
Woy.

**J. Beddall Smith, Verfälschung von Safran.** Zwei Safranproben waren mit Rochellesalz verfälscht, in dessen Lsg. der Safran offenbar getaucht worden war, um nach dem Trocknen wieder oberflächlich abgewaschen zu werden. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 867. 23/12. 1905.)  
LEIMBACH.

## Pharmazeutische Chemie.

**William Duncan, Eisenchlorid in Mixturen.** Die Unverträglichkeiten von Eisenchlorid mit leicht oxydierbaren Körpern, wie Alkalijodiden, wird dadurch

nicht gehoben, daß man es mit Kaliumcitrat in W. auflöst. Nach der Gleichung:  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}_2\text{FeO}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 2\text{KCl} + 4\text{HCl}$  setzen sich Eisenchlorid und das Citrat um, und in Wirklichkeit hat man nur eine Lsg. von Kaliumferricitrat, KCl u. freier Citronensäure, die keine reduzierende Wrkg. mehr aufsern. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 861—62. 23/12. [20/12.\*] 1905. Edinburgh.)

LEIMBACH.

**Stefania Maddalena Pozzo**, *Eine therapeutisch wenig bekannte, chemische Unvereinbarkeit*. In einem seiner pharmazeutischen Bücher macht E. POLLACCI die Bemerkung, daß  $\text{FeCl}_3$  in Sirupen rasch zu  $\text{FeCl}_2$  reduziert wird und dann keine blutstillenden Eigenschaften mehr zeigt. In der Literatur fand Vf. diesbezügliche ähnliche Beobachtungen von HÉRISSEY, der in der Sitzung der pharmazeutischen Gesellschaft zu Paris vom 7. August 1896 die Reduktion von  $\text{FeCl}_3$  aufser auf die organischen Substanzen auch auf den Einfluß des Lichtes zurückführt. Bei ähnlichen Verss. mit reinen 2%ig.  $\text{FeCl}_3$ -Lsgg. mit u. ohne Ggw. von Zucker in verschieden gefärbten Flaschen, die dem Lichte mehr oder weniger ausgesetzt, bezw. lichtgeschützt verschlossen und unverschlossen aufbewahrt wurden, konnte Vf. die Ergebnisse der Verss. von HÉRISSEY bestätigen. Das Licht wirkt allein schon reduzierend auf  $\text{FeCl}_3$ , aber weit stärker bei Ggw. von Zucker, der allein ebenfalls nur in geringem Grade wirkt. Jedenfalls wird sich für die pharmazeutische Praxis empfehlen,  $\text{FeCl}_3$ -Lsgg. in gelben Gläsern und möglichst dunkel ohne Zuckerzusatz aufzubewahren, um eine Reduktion zu verhindern. (Giorn. Farm. Chim. 54. 530 bis 535. 15/12. [Sept.-Okt.] 1905. Turin.)

ROTH-Breslau.

**Joseph Tait**, *Eine unmögliche Chininmischung* ist die Mischung von Chininsulfat mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Kaliumjodid in wss. Lsg. wegen der leichten Oxydierbarkeit des Jodkaliums durch den in W. gelösten Sauerstoff und den Sauerstoff der Luft. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 863. 23/12. [20/12.\*] 1905. Edinburgh.)

LEIMBACH.

**J. Gadamer**, *Über den Nachweis von halbdenaturiertem Spiritus in Spiritus Formicarum*. In der kürzlich (Apoth.-Ztg. 20. 807; C. 1905. II. 1461) veröffentlichten Abhandlung über den Nachweis von halbdenaturiertem Spiritus in pharmazeutischen Präparaten hatte Vf. gezeigt, daß der Ameisenspiritus eine Ausnahmestellung einnimmt, insofern, als der Nachweis von Aceton und Methylalkohol in dem Präparat auf chemischem Wege nicht erbracht werden konnte. Die Vermutung, daß hier eine Verwechslung mit n. Ameisenspiritus vorlag, hat sich inzwischen bestätigt, denn ein selbst aus denaturiertem A. hergestellter Ameisenspiritus gab auch nach 5 Monate langem Stehen die Aceton- und Holzgeistrk. mit der gleichen Schärfe, wie kurz nach seiner Herst. Da aber das angeblich aus denaturiertem A. dargestellte Präparat nach vorausgegangener Neutralisation einen A. überdestillieren liefs, der einen dem denaturierten A. entsprechenden Kp.  $77,44^\circ$  (anstatt  $77,65^\circ$ ) zeigte, so erschien es damals dem Vf. nicht ausgeschlossen zu sein, daß dennoch ein mit denaturiertem A. hergestelltes Präparat vorläge. Wie nun diesbezügliche Verss. ergeben haben, scheint die Ggw. von Ameisensäureäthylester Einfluß auf den Kp. des A. zu haben, doch bleiben die Abweichungen z. T. noch sehr groß, so daß noch andere Einflüsse unbekannter Art mitwirken müssen. (Apoth.-Ztg. 20. 1044. 30/12. 1905. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten**. *Butipyrinum* ist identisch mit Trigemin, einer Verb. des Pyramidons mit Butylchloralhydrat. — *Candol* ist ein besonders reines und diastasereiches Malzextrakt. — *Nucleogen* ist „nukleinsaures Arseneisen“. — *Phagocytin* ist nukleinsaures Na in Form einer sterilen, gebrauchsfertigen Lsg. — *Leprine* wird eine dem Tuberkulin entsprechende Glycerin-

emulsion aus Kulturen des Bacillus Hansen genannt, die gegen Lepra Anwendung finden soll. — *Santyl* ist der neutrale Salicyl ester des Santalols, eine fast geruch- und geschmacklose Fl. ohne Reizwrg. — *Protosal* wird der Salicylsäureglycerin-formalester des DRP. Nr. 163518 (C. 1905. II. 1476) genannt. — *Jodoglycin*, ein amerikanisches Präparat von salbenartiger Konsistenz, soll in der Hauptsache aus Kaolin, Jod und Glycerin bestehen. — *Proponal* ist eine Bezeichnung für Dipropyl-barbitursäure, farblose, schwach bitter schmeckende Kristallm., F. 145° (korr.), l. in 70 Teilen sd., 1640 Teilen k. W.; ist ein noch stärkeres Schlafmittel als das Veronal. — *Acetysal* ist Acetylsalicylsäure. — *Apicin* enthält als wirksamen Bestandteil Calcium phosphoro-guajacolicum. — *Dolonephran* heißt ein Alypin und Suprarenin enthaltendes Anästhetikum. — *Zymphen* ist m-oxycyanzintsaures Na,  $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CN})\cdot\text{COONa}$ , gelbliche, tafelförmige, in W. und A. ll. Kristalle; soll vornehmlich bei Magenkrankheiten Anwendung finden. (Pharm. Zeitung 50. 962. 15/11. 1010. 2/12. 1045. 13/12. 1077. 23/12. 1098. 30/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

**L. Grimbert, Phosphathaltiger Jodtanninwein.** Die vom Vf. abgeänderte Vorschrift zur Herst. des phosphathaltigen Jodtanninweins lautet: Man löst 2 g Jod und 2 g Tannin in 20 g 95 %ig. A., gießt diese Lsg. in 860 g Malagawein, in dem man zuvor 20 g Monocalciumphosphat gel. hat, gibt 100 g Zuckersirup hinzu, läßt 3 Tage absetzen und filtriert. 20 g dieses Weines enthalten 0,04 g Jod und 0,4 g Calciumphosphat. Der mit dem doppelten Vol. W. verd. Wein darf Stärkekleister nicht bläuen. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 14—15. 1/1.) DÜSTERBEHN.

**C. G. Santesson, Einige Bemerkungen über die Wirkungsintensität der Semina und der Tinctura strophanti aus schwedischen Apotheken.** (Nach Verss. von F. Björn und E. Weisner.) Unter den Signaturen Semen strophanti u. Tinctura strophanti kamen in verschiedenen Stockholmer Apotheken Proben vor, deren Wirkungsintensität sich wie 1 : 4 bis 4 : 5 verhielten. Die mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dunkelgrün reagierenden Drogenproben oder die aus solchen bereiteten Tinkturen wirkten immer stärker als die übrigen. Die erwähnte Farbenrk. ist sehr zweckmäsig u. muß vom Arzneibuch aufrecht erhalten werden. — Vergleicht man die mittleren Letalgaben, die mit demselben Präparat an ganzen Fröschen u. an isolierten Herzen gewonnen worden sind, untereinander, so kommen im ganzen recht übereinstimmende Werte heraus. Daraus läßt sich vermuten, daß das Gift in den beiden Versuchsarten dadurch wirkt, daß es sich im Herzen allmählich anhäuft. In etwa 27% sämtlicher Verss. kam eine meistens nicht bedeutende Steigerung der Pulsfrequenz nach Zufuhr der Strophantuspräparate vor, die wahrscheinlich als eine direkte Herzwrg. des betreffenden *Strophantins* aufzufassen war. (Skand. Arch. Phys. 17. 339—413. 20/12. [10/7.] 1905. Stockholm. Pharmakolog. Abt. d. Carolinischen Inst.) ROMA.

**C. Wulff, Natrium arsenicum.** (Vgl. Apoth.-Ztg. 19. 1010; C. 1905. I. 553). Vf. erörtert eingehend die Darst. und Eigenschaften des Dinatriumarseniats. Zur Darst. des Salzes  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , das für arzneiliche Zwecke allein in Betracht kommt, kann man ein Gemisch von 100 Teilen  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 85 Teilen  $\text{NaNO}_3$  und 55 Teilen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in einem bedeckten Tiegel langsam bis zur Rotglut erhitzen, die Schm. in 350 Teilen sd. W. lösen und die Lsg. kristallisieren lassen. Ein zweiter Weg besteht darin, 30 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, später in der Wärme mit 35 g  $\text{HNO}_3$ , D. 1,4, zu behandeln, bis Lsg. erfolgt ist, diese einmal aufzukochen, die Fl. zur Trockene zu dampfen, den Rückstand in ca. 70 g w. W. zu lösen, die Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  schwach alkal. zu machen und kristallisieren zu lassen. Das Dinatriumarseniat kristallisiert oberhalb 8° mit 7, unterhalb 8° mit 12 Mol. Kristallw.; die Kristallisation erfolgt also am besten zwischen 15 und 20°. Unter n. Luft- u.

Temperaturverhältnissen ist das Salz  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  völlig beständig, es schm. bei  $57^\circ$  in seinem Kristallw., beginnt bei  $30^\circ$  zu verwittern, verliert sein Kristallw. bereits in gelinder Wärme vollständig und geht oberhalb  $170^\circ$ , rasch bei  $180^\circ$  in Pyroarseniat über. Am besten trocknet man das Salz bei  $40\text{--}45^\circ$  und erhitzt es dann noch kurze Zeit auf  $120^\circ$ . Das Salz  $+ 7\text{H}_2\text{O}$  ist l. in 1,64 Teilen W. von  $15^\circ$ , all. in sd. W., l. in etwa 9000 Teilen A. von  $90\%$ . — Da das wasserfreie Salz stark hygroskopisch, das Salz  $+ 7\text{H}_2\text{O}$  aber unter n. Verhältnissen beständig ist, so zieht Vf. letzteres für die Pharmazie vor. Die Best. des As-Gehaltes erfolgt am besten durch  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. nach vorausgegangener Reduktion der Arsensäure durch  $\text{SO}_2$  zu arseniger Säure. (Apoth.-Ztg. 20. 1025—29. 23/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

H. Siedentopf, *Ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen*. Vf. hat früher mit ZSIGMONDY zusammen die Färbung der Goldrubingläser mittels des Ultramikroskops untersucht (Ann. der Physik [4] 10. 1. 1903) und wendet das Verf. nunmehr auf natürlich und künstlich gefärbtes Steinsalz an. Das natürlich gefärbte NaCl ist meist blau, die künstliche Färbung kann additiv durch Zuführung von Alkalimetall oder subtraktiv mittels Cl-Entziehung durch Ionisation erfolgen. Vf. arbeitet additiv mit vollkommen klaren u. wasserfreien Stücken Steinsalz, die in einer mit verd.  $\text{H}_2$  gefüllten, abgeschlossenen Röhre bei  $590$ , bezw.  $680^\circ$  mit K-, bezw. Na-Dampf behandelt werden. In der Nähe der Kpp. der Metalle geht die Anfärbung rasch vor sich. Zur ultramkr. Unters. werden die Stücke gereinigt, hochpoliert und durch aufgekittete Deckgläschen geschützt. Die Stücke sind gelb, braun, grün, auch blau gefärbt; durch Erhitzen in freier Flamme werden sie in der Nähe des Kp. des Metalls schnell durch Herausdest. von Metall blau, violettrot, gelblich und schliesslich farblos. — Es ist die Vermutung ausgesprochen, daß alle Färbungen, künstliche und natürliche, auf demselben Agens beruhen. Möglicherweise ist die natürliche Färbung eine Folge von sehr starken radioaktiven Emanationen bei oder nach der Abscheidung des NaCl, von denen sich allerdings keine Spuren mehr finden. Bei der Empfindlichkeit der Färbungen gegen Feuchtigkeit etc. ist es wahrscheinlich, daß die Lager früher weit stärker durchgefärbt waren.

Nach der ultramkr. Unters. ist das gemeinsame Agens der Färbungen wahrscheinlich in den Spalten abgeschiedenes, kristallinisches Na- oder K-Metall. Stücke, die vor der Behandlung optisch leer erscheinen, zeigen hernach den Lichtkegel. Durch die M. sind färbende Teilchen als Pigment ganz unregelmäßig verteilt, die ein für ihre Kleinheit beträchtlichen Metallglanz zeigen. Sie scheinen nicht größer als  $0,4 \mu$  zu sein; die Farbe ist von der Größe unabhängig. Die Verteilung muß unregelmäßig sein, da sie von der Zahl und Struktur der Spalten u. Löcher im Kristall abhängt. Vielleicht schützt eine molekulare Haut von Chlorid das Metall vor der Einw. von Agenzien wie Chlor. Die zartgelben NaCl-Kristalle scheinen optisch leer zu sein, werden aber optisch getrübt und blau gefärbt beim schwachen Erhitzen, wobei die kleinen Metallteilchen zu größeren zusammenlaufen. Bei stärkerem Erhitzen destillieren die Tröpfchen wieder auseinander. Die blauen NaCl-Stücke sind unter dem Ultramkr. rostbraun durchgefärbt, analog der blauen Färbung des Saphiringlases durch rostbraune Au-Teilchen. Eine scharfe Absorption der D-Linie ist bei einer spektralen Unters. nicht wahrzunehmen; das Absorptionsgebiet ist nach beiden Seiten hin verbreitert. Bezüglich der weiteren optischen Angaben sei auf das Original verwiesen. Das optische Verhalten der Teilchen weicht von den optisch-homogenen Kugeln stark ab; die Teilchen werden

— der Form der Kristallplatten entsprechend — nadel- oder blättchenförmig sein. Ähnliche Farben und Farbenumschläge wie der Vf. hat WOOD an Häuten von reinem Na-Metall, die im Vakuum hergestellt waren, beobachtet. Die Differenz im Brechungsexponenten zwischen NaCl und Eingelagertem ist gröfser, als bei Annahme von Subchloriden zulässig wäre. Subchlorid müfste, um die mannigfaltigen Erscheinungen zu erklären, in vielen Modifikationen auftreten können und optisch ähnliche Eigenschaften haben wie Metall. Die gleiche Wrkg. von Na- und K-Dampf erklärt sich am einfachsten durch Einlagerung von Metallteilchen. Überdies sind kolloidale blaue oder blauviolette Lsgg. von K und Na dargestellt. Da das NaCl die Becquerellstrahlen stark absorbiert, kann die natürliche Färbung durch Ionisierung auch durch allmählich kumulierende Wrkg. schwacher Strahlung entstanden sein. (Physikalische Ztschr. 6. 855—66. 1/12. [26/9.\*] 1905. Jena-Meran.)

W. A. ROTH-Berlin.

**D. A. Macalister**, *Über Zinn und Turmalin*. Zinnstein kommt selten ohne Turmalin vor, aber nicht umgekehrt, daher sind die Turmalin erzeugenden Verhältnisse häufiger gegeben als die für Zinnstein. Das Bortrioxyd begleitet vielfach die vulkanische Tätigkeit und hat sicher bei der Umwandlung der Feldspäte und Glimmer kristallinischer Gesteine eine grofse Rolle gespielt. Der Vergleich der Formeln des Turmalins und Feldspats ergibt einen Verlust an Natron, das für sich auf Zinn einwirken kann, bei der Turmalinbildung. Der Borsäureüberschufs über die für die Turmalinbildung nötige Menge wird mit dem Natron meta- u. pyrobor-saures Natrium bilden, wovon ersteres mit fein verteiltem Zinnerz Natriummeta-stannat u. Borax geben könnte. Sodann könnte das l. Metastannat ausgelaugt und Zinnoxid unter Neubildung von Natriummetaborat gefällt werden. Den Grundsätzen der Abkühlung von Lsgg. zufolge würde wahrscheinlich die B. von Zinnstein bei einer bestimmten Abkühlungsstufe am schnellsten vor sich gehen. (Quart. Journ. Geol. Soc. 59. 53; Geol. Mag. 10. 46; Z. f. Kristall. 41. 396. 8/12. 1905. Ref. BOWMAN.)

ETZOLD.

**A. Hutchinson**, *Chemische Zusammensetzung und optische Eigenschaften des Chalybits aus Cornwall*. In neuerer Zeit wurden auf den Gruben in der Nähe von Camborne 5—10 mm grofse, oktaederähnliche Kristalle gefunden. D<sup>16°</sup>. 3,938 und D<sup>17°</sup>. 3,936. Zus. 61,08 FeO, 1,12 MnO, 0,10 CaO, 0,13 MgO, 38,19 CO<sub>2</sub>. Wegen der optischen Eigenschaften siehe das Original oder HINTZES Referat. (Min. Mag. and Journ. of the Min. Soc. London 13. 209—16; Z. f. Kristall. 41. 408—9. 8/12. 1905. Cambridge. Ref. HINTZE.)

ETZOLD.

**Pierre Weiss u. J. Kunz**, *Thermische Variation der Magnetisierung des Pyrrhotins*. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 20. 621—49. 15/12. — C. 1905. II. 644.)

SACKUR.

**Ananda K. Coomáraswámy**, *Thorianit*. Der Thorianit mit 76% Thorerde u. 12% Uranoxyden wurde von DUNSTAN u. BLAKE (Proc. Royal Soc. London 76. Serie B. 253—65; C. 1905. II. 568) als neu erkannt, Vf. gibt genauere Aufschlüsse über V. und Begleiter. Die Lagerstätten befinden sich sämtlich in oder nahe dem Bett des Kuda-Pandy-oya, einem Flüschen in der Provinz Sabaragamuwa auf Ceylon. Das Mineral bildet, begleitet von Ilmenit und Zirkon, schwarze, reguläre Kristalle, die sich an sekundärer Stätte befinden. Einige Kristalle wurden in situ in einem Pegmatitgang von Ambalawa Estate, Gampola, gefunden. Die Aussichten auf fernere Funde bezeichnet Vf. als günstig. (Spolia Zeylanica 2. Part VI. 57 bis 60; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 355—56. 30/12. 1905. Ref. BAUER.)

HAZARD.

**Arthur L. Day u. E. T. Allen**, *Der Isomorphismus und die thermischen Eigen-*

*schaften der Feldspate.* (Z. f. physik. Ch. 54. 1—54. — C. 1905. I. 952; II. 1687 bis 1688.) ETZOLD.

**J. G. Goodchild,** *Über einige Pseudomorphosen nach einem Kalknatronfeldspat.* Pseudomorphosen einer saussuritähnlichen Substanz, welche scheinbar aus Kristallen eines basischen, in einem bei Dreghorn in Ayrshire vorkommenden Eruptivgestein befindlichen Labradorits entstanden sind, bestehen aus: Unl. in HCl: 37,44 SiO<sub>2</sub>, 29,62 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Spur Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,62 CaO, Spur MgO; l. in HCl: 0,86 SiO<sub>2</sub>, 2,11 FeCO<sub>3</sub>, 11,46 CaCO<sub>3</sub>, 1,74 Na<sub>2</sub>O (?), 15,21 H<sub>2</sub>O. D. 2,44. Die Kristalle sind tafelförmig mit rhomboidalem Umriss. Vf. nimmt an, daß die Zers. des Gesteins durch Meerwasser hervorgebracht worden ist, weil die Fe- u. Mg-haltige Grundmasse eher als die Feldspäte angegriffen worden ist. (Trans. Geol. Soc. Edinburgh 8. 51—56; Z. f. Kristall. 41. 402. 8/12. 1905. Edinburgh. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

**C. Anderson,** *Über ein mit Montmorillonit verwandtes Mineral von Exeter, Neu-Süd-Wales.* Amorphes, toniges, gallertartiges Material, frisch von blafsroter Farbe, aber verbleichend, aus einem Eisenbahndurchstich zu Exeter, zwischen Goulburn und Sydney. Bruch muschelrig bis uneben, fettig und durchscheinend, sehr weich, etwas an der Zunge klebend, mit erdigem Geruch, nicht plastisch, ein wenig von SS. angreifbar. Wasserverlust (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 10,74%, (zu 100° C.) noch 1,16. Analyse: H<sub>2</sub>O (100°) 11,90, H<sub>2</sub>O (Glühen) 12,54, SiO<sub>2</sub> 52,72, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21,28, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,87, MgO Spur, CaO 1,44, Alkalien Spuren, Summe 100,75. (Records Australian Museum 5. 67—68; Z. f. Kristall. 41. 406. 8/12. 1905. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

**Joseph Stép u. F. Becke,** *Das Vorkommen des Uranpecherzes zu St. Joachimsthal.* Die Joachimsthaler Erzgänge gehören dem Glimmerschiefer an, der im Westen vom Eibenstocker Granitmassiv abgeschnitten wird und von demselben kontaktmetamorph beeinflusst worden ist. Die Glimmerschiefer zerfallen in helle muskovitreiche und dunkle biotitreiche, zum Teil etwas kohlige Varietäten. Letztere beherbergen allein die Erzgänge und bilden wieder zwei extreme Modifikationen: milde, quarzarme, glimmerreiche Schiefer, deren Biotit in der Nähe der Gänge fast völlig zersetzt ist, und harte, hellgraue, kurzklüftige Schiefer mit wenig Glimmer und viel Quarz, die gewöhnlich ärmer sind als die milden. Die Erzgänge sind teils Morgen-, teils Nordgänge. Letztere allein haben Uranerze geliefert, allesamt sind sie jünger als der Granit mit seinen porphyrischen Nachschüben, aber älter als die Basalte. Das ursprüngliche Uranmineral ist überall das Uranpecherz (Pechblende), die Paragenesis ist stets: 1. Quarz, 2. Uranerz, 3. Dolomit, wobei sich 1. u. 2. überkrusten, 2. u. 3. manchmal wechsellagern. Meist tritt das Uranerz selbständig auf, einzelne Beobachtungen haben aber doch ergeben, daß es jünger als die Kobalterze, aber älter als die Silbererze ist. In dem zurzeit allein in Abbau befindlichen westlichen Grubenfeld ist der Geistergang besonders wichtig, der reiche Silbererzbrüche geliefert hat, während in der Tiefe das Uranerz immer mehr zur Alleinherrschaft gelangt. Der Erzreichtum der Gänge wird sowohl durch physikalische wie chemische Einflüsse bedingt: Die allein erzführenden Nordgänge sind an saigeren Stellen reicher als an flachen, reich auch im Schiefer nahe den Salbändern von Porphyrgängen, ferner reich in den Schiefen mit viel Glimmer, namentlich Biotit. Nicht durch derartige chemisch-physikalische Einflüsse erklärbar sind die primären Tiefenunterschiede, zu oberst stellten sich nämlich reiche Silbererze ein, dieselben wurden nach der Tiefe von Kobalt- und Nickelerzen abgelöst und diese noch weiter unten, wenigstens in den Nordgängen und im westlichen Grubenrevier, durch die Uranerze ersetzt. Die B. der Uranerze geschah sicher aus wss. Lsgg., und zwar wahrscheinlich CO<sub>2</sub>-haltigen. Das Uran stammt wohl aus der Tiefe. Durch Intrusionen

von Eruptivgesteinen mag zeitweilig eine Verb. zwischen der Lithosphäre mit sehr tiefen Partien des Erdinnern hergestellt worden sein, welche die Herbeiführ von Elementen mit hohem Atomgewicht ermöglichte. Dafs die Pechblende, und zwar diese allein radioaktiv ist, ist hinreichend bekannt, auffällig ist, dafs die Radioaktivität der einzelnen Schichten des Uranerzes nach ausen hin zunimmt, dafs sich also der größte Radiumgehalt in den letzten Uranausscheidungen konzentriert hat im Gegensatz zu der fraktionierten Kristallisation mit Chlorbarium. (Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien 113. 585—618. [3/11.\* 1904.]; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 350—53; Ref. BAUER.) HAZARD.

F. von Wolff, *Bericht über die Ergebnisse der petrographisch-geologischen Untersuchungen des Quarzporphyrs der Umgegend von Bozen*. Vf. stellt ein Altersprofil des Porphyrsystems auf und gibt kurze Beschreibungen der unterschiedenen, mineralisch wenig abweichenden Glieder. Der gesamte Porphyr wird als demselben Magmaherd entstammender, untermeerisch abgelagerter Felsophyr betrachtet. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 1043—55. [7/12.\* 1905.] Berlin.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Die Nephelinsyenite der Losinschn*. Vf. teilt die von GÜRICH entdeckten, mit 90 und mehr % Feldspat- und Feldspatoidbestandteilen ausgestatteten Nephelinsyenite in solche mit Augit und Hornblende und in solche mit Ägyrin. Letztere zeichnen sich durch ihren Reichtum an Lavenit und Astrophyllit aus. Besonders reich an seltenen, zum Teil wahrscheinlich neuen Mineralien dürften die bis 1 m mächtigen pegmatitisch entwickelten Gänge sein. Aus den Analysen (1. Syenit mit Augit u. Barkevikit von Cassa, 2. Ägyrinsyenit von Ruma, 3. aphanitisches Ganggestein von Cassa) sieht man den Einfluss der chemischen Zus. auf den Mineralbestand: Das Überwiegen von Albit und Nephelin bei 2., in dem mehr Na<sub>2</sub>O enthalten ist, gegenüber dem kalireichen, Orthoklas führenden 1.; den Reichtum an Lavenit bei 2. und im Gegensatz dazu an Sphen und Rinkit bei 1., der der Ti- und Ca-reichere ist, endlich die Augit- und Barkevikitbildung in dem kalk-, magnesia- und eisenoxydulreicheren Gesteine 1. gegenüber 2., in dem der vorwiegende Eisenoxydgehalt zur Ägyrinbildung führt:

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl	Glüh- verl.
1.	55,95	1,60	—	20,10	0,91	1,98	—	1,20	2,66	5,58	7,60	0,16	2,52
2.	56,10	0,21	0,31	21,80	2,26	0,87	0,58	0,83	0,88	9,85	4,35	0,45	1,66
3.	55,55	0,26	—	23,70	2,27	1,73	0,66	0,93	0,86	8,35	3,92	—	2,64.

(C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 984—88. [11/12.\* 1905.]

HAZARD.

W. Petraschek, *Über Gesteine der Brixener Masse und ihre Randbildungen*. Vf. beschreibt den Granitit mit seinen Ausscheidungen (orthoklasfreie oder -arme, orthoklasreiche und diopsidführende), den Tonalitgneifs u. die Kontaktgesteine, die aus dem Quarzphyllit hervorgegangen sind. In dem Granitit (Quarzbiotitmonzonit) ist der vorwiegende Feldspat Oligoklasandesin, dessen Kerne bis zu 60% An, dessen myrmekitische Ränder bis 0% An enthalten können. Der *Myrmekit* ist sowohl im Granitit, wie in den Ausscheidungen häufig. Wo Orthoklas, namentlich aber Mikroperthit an Plagioklas grenzt, tritt in diesem ein scharf begrenzter Saum mit kleinen Quarzeinschlüssen auf, der absetzt, sobald Quarz oder ein anderes Mineral an den Plagioklas tritt. Der Feldspat, an welchem die Quarzkörner liegen, ist stets ein saures Glied, meist ein Oligoklas. Als äußerste Zone tritt dann ein quarzfreier Saum auf, der fast reiner Albit ist. Nicht selten ist der Feldspat des Myrmekits gleich orientiert mit den Perthitspindeln des Orthoklases. Vf. erklärt die Myrmekitsäume

für eine primäre magmatische B. u. wendet sich gegen die Erklärung aus Corrosion (BAUR) oder Ausfüllung kataklastischer Hohlräume (FUTTERER), versucht aber nicht, die Entstehung zu erklären. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 54. 48—74; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 379—82. 30/12. 1905. Ref. HLAWATSCH.) HAZARD.

R. J. Moss, *Über eine Doppleritprobe aus Irland*. Eine sammetschwarze, gallertartige M. von Dopplerit,  $7\frac{1}{4}$  cm dick, wurde 2,5 m unter dem Boden in dem Sluggan Bog, Drumsue, in der Nähe von Cookstown, Co. Antrim gefunden. Die Substanz verliert im Trockenkasten unter starker Kontraktion 85,9% W., der Rest ist ein gagatähnlicher Körper mit muscheligen Bruch und Glasglanz, u. Mk. ohne sichtbare Struktur u. der Zus. 55,5 C, 5,11 H, 1,34 N, 32,93 O, 5,12 Asche oder (nach Abzug der Asche) 58,49 C, 5,38 H, 1,41 N, 34,72 O. Vf. schließt, daß der Dopplerit durch Oxydation aus dem Torf entsteht, ähnlich wie bei der Umwandlung von einem A. in S. (Proc. Roy. Dublin Soc. 10. 93—100; Z. f. Kristall. 41. 403—4. 8/12. 1905. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

John Lothian, *Vegetables Wachs, an der Shetlandküste gefunden*, erwies sich als zufällig an seinen Fundort gekommenes *Carnahubawachs*, von *Corypta cerifera* Linn. (*Copernicia cerifera*, Mart.) aus den nordöstlichen Küstenprovinzen Brasiliens, hauptsächlich aus Myricylcerotat bestehend mit etwas freier Cerotinsäure u. Myricylalkohol. Interessant ist die Verwendung dieses Waxes zur Fälschung von Bienenwachs. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 862—63. 23/12. [20/12.\*] 1905. Edinburgh.) LEIMBACH.

Guillermo L. Federicos, *Die Steinkohlenlager im Neuquenterritorium, Argentinien*. Bisher war in Argentinien echte Steinkohle nicht bekannt, jetzt hat HAUTHAL ein Gutachten dahin abgegeben, daß die Kohlenfunde im Neuquenterritorium einem echten Flötz angehören, vorzügliche Heizkraft besitzen u. für die Gasdarst. die englische Kohle übertreffen. Die bergmännische Unters. u. Ausbeutung hat eine Gesellschaft in die Hände genommen. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. 53. 681—82. [30/12.\* 1905].) ETZOLD.

José Casares, *Über das Vorkommen beträchtlicher Mengen von Fluor in vielen Mineralwässern der Pyrenäenketten und im Geiser des Yellowstone-Parkes*. Vf. hat schon (Z. f. anal. Ch. 35. 546; C. 96. I. 62) über das V. von Fluor in Mineralwässern von Spanisch-Galizien berichtet. Er hat nunmehr Fluor in 9 weiteren

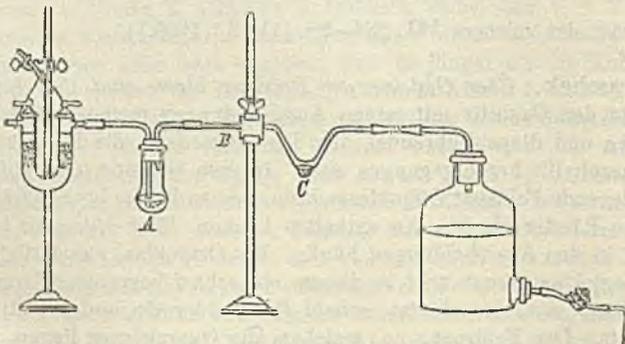


Fig. 14.

Quellen der Pyrenäenketten quantitativ bestimmt und im Liter 0,0095—0,0301 g NaF

gefunden. 4 weitere Brunnen des Tales Verin, Prov. Orense, hatten 0,0024—0,0212 g NaF. Die WW. haben das gemeinsame Merkzeichen, dafs sie reich an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{NaHCO}_3$ , dagegen arm an Salzen der alkalischen Erden sind. Auch in Quellen der französischen Seite der Pyrenäen und in einer Quelle der Vogesen liefs sich Fluor nachweisen. Im W. der Mammot-Hot-Springs des Yellowstone-Parkes war Fluor nicht nachweisbar, dagegen kommt es in beträchtlichen Mengen im W. des Geisers „Old-Faithful“ dieses Bezirkes vor.

Zum Nachweis des Fluors bedient sich Vf. der App.-Anordnung Fig. 14. Man verdampft 1—4 Liter W., wenn nötig nach Sodazusatz, fällt mit  $\text{CaCl}_2$ , entfernt die Carbonate mit Essigs. und bringt den trockenen Nd. in das am Ende zu einer Kugel aufgeblasene Probierröhrchen *A*. Das U-Rohr enthält zur Trocknung des Luftstromes  $\text{CaCl}_2$ . Das etwa 5 mm weite Rohr *B* ist, wie ersichtlich, gebogen. Nach *C* wird ein Tropfen W. gebracht, der Nd. in *A* durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. u. langsam Luft durch den App. gesaugt. Zeigen sich bei *C* Kieselsäureflocken, so weist Vf. die Kieselfluorwasserstoffsäure in *C* noch nach, indem er den auf den Objektträger gebrachten Tropfen mit einem Tröpfchen  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. zu Trockene dampft, nach aufgelegtem Deckgläschen verd. HCl zutreten läfst und die charakteristischen Kristalle von Baryumfluorsilikat mikroskopisch beobachtet. Ein Erwärmen des Kölbchens *A* ist nicht nötig. (Z. f. anal. Ch. 44. 729—35. Dez. [April] 1905 Barcelona.)  
WOY.

August Aigner, *Über die Therme von Mitterndorf im steirischen Salzkammergut*. Die bereits den Römern bekannte, 25° warme, hauptsächlich juveniles W. führende Akratotherme enthält in 10000 l 8,3182 feste Teile, nämlich: 0,1876 NaCl, 0,0301  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0,0488  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 3,8224  $\text{CaSO}_4$ , 2,5372  $\text{MgSO}_4$ , 0,0029  $\text{FeCO}_3$ , 1,3726  $\text{CaCO}_3$ , 0,1215  $\text{MgCO}_3$ , 0,0140  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,0850  $\text{SiO}_2$ , 0,0890 org. Subst., 0,6726 halbgeb., 0,2900 freie  $\text{CO}_2$ . (Mitt. d. naturw. Ver. f. Steiermark, 1903. 261—79; N. Jahrb. f. Mineral 1905. II. 398. 30/12. 1905. Ref. HLAWATSCH.)  
HAZARD.

## Analytische Chemie.

M. Mansfeld, *Über die Anwendung des Eintauchrefraktometers*. Vf. bespricht die Anwendbarkeit des neuen PULFRICHschen Eintauchrefraktometers der Firma Zeiss-Jena, besonders zum Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch und schnellen Best. von A. und Extrakt in Wein. (Österr. Chem. Ztg. [N. F.] 8. 546—47. 1/12. [4/11.\*] 1905. Wien.)  
WOY.

Otto Mayer, *Über ein Urometer*. Die im Original abgebildete, bei 15° geeichte Harnspindel aus Normalglas trägt die Grade von 1,000—1,045 und ist im Schwimmkörper mit einem Thermometer versehen, welches eine Reduktionsskala für die Temperaturen zwischen 5 und 25° trägt; es können auch halbe Grade (0,0005) abgelesen werden, und die Spindel ist in ihrem Volumen eingeschränkt, um auch geringe Harnmengen spindeln zu können. Das Urometer läfst sich an Stelle des Laktodensimeters zur *Ermittlung des spezifischen Gewichts der Milch* verwenden. — Zur Vertikalstellung eignen sich Adjustiertischen, Glasplatten mit 3 Stellschrauben, besser noch die CARDANISCHE Aufhängevorrichtung. — Alle diese App. sind von JOHANNES GREINER in München zu beziehen. (Pharm. Zeitung 50. 1044. 13/12. 1905.)  
BLOCH.

Endre v. Kazay, *Die photometrische Wertbestimmung der galenischen Präparate*. Zur Konzentrationsbest. der Tinkturen, Extrakte und Sirupe benutzte Vf. die

Eigenschaft der Fl., einen Teil der durch sie hindurchgehenden Lichtmengen zu absorbieren, und hat für diesen Zweck ein besonderes Photometer konstruiert. Von einer und derselben Lichtquelle gehen zwei Lichtstrahlbündel aus, das eine senkrecht auf eine schmale Glasprismaseite auftreffend und hindurchgehend, das andere auf einen Spiegel fallend und von da auf die breite Prismaseitenfläche reflektiert, um dort zum zweiten Male zurückgeworfen zu werden, und laufen im Apparat nebeneinander weiter. Zuerst dringen sie, der eine in die mit Glas bedeckte, der andere in die mit Turmalin bedeckte Hälfte einer Öffnung ein, dann gehen sie beide durch eine völlig mit Turmalin bedeckte Öffnung hindurch. Stehen die Hauptachsen beider Turmaline parallel zueinander, so ist das ganze Gesichtsfeld hell, dreht man den zweiten Turmalin, bis die Hauptachsen senkrecht stehen, so verdunkelt sich allmählich die eine Hälfte des Gesichtsfeldes, während die andere unverändert bleibt. In den Gang der Strahlen, deren Lichtstärke unverändert geblieben ist, schaltet man nun nahe der Lichtquelle die zu untersuchende Fl. ein u. stellt fest, wie weit man den Turmalin drehen muß, um das ganze Gesichtsfeld in gleichem Maße verdunkelt zu sehen.

Für die Änderung der Intensität eines Lichtstrahles beim Durchgang durch eine Tinkturschicht von der elementaren Dicke  $d\delta$  gilt  $dJ\delta = -\varepsilon \cdot d\delta$ , wobei  $\varepsilon$  der Extinktionskoeffizient ist, und sich schliesslich berechnet:

$$\varepsilon = (10 - 2 \log \cos \alpha) : \delta.$$

$\alpha$  ist der beobachtete Drehungswinkel,  $\delta$  die Dicke der Tinkturschicht. Bei 18 mm dicker Schicht ist  $\alpha$  und  $\varepsilon$  für Tinct. absynth. c. 83°, 0,1015, T. amara 89°, 0,1953, T. arnicae 74°, 0,0621, T. aurant. cort. 70°, 0,0517, T. belladon. r. 72°, 0,0566, T. chinae comp. 88°, 0,1620, T. cinnam. c. 68°, 0,0468, T. digitalis 82°, 0,0955, T. cobeliae 77°, 0,0720, T. valer. aeth. 71°, 0,0541, T. valer. spir. 83°, 0,1015, T. zingiberis 78°, 0,0758.

Das Verhältnis von Konzentration und Extinktionskoeffizient ist eine Konstante = 16. (Pharm. Post 38. 775—77. 31/12. 1905.) LEIMBACH.

**N. Sokolow**, *Über Verbrennungswärmen des Bienenwachses und die Anwendbarkeit kalorimetrischer Methode zur Lösung mancher Probleme der technischen Analyse*. Vf. verbrannte in der kalorimetrischen Bombe verschiedene Bienenwachsorten und fand, daß die Verbrennungswärme von 1 g gelben Bienenwachs im Mittel 10,312 Kal. beträgt. Die Einzelwerte der Verbrennungswärmen der meisten europäischen, asiatischen und amerikanischen Wachsorten bewegten sich in den engen Grenzen von 10,294—10,348 Kal. Nur die Bienenwachssorten aus Makasar u. Kalkuta zeigten bedeutend niedrigere Verbrennungswärmen (10,107—10,294 Kal.) u. zugleich ein abnormes Verhältnis der Esterzahl zu der Säurezahl (6—12,6, statt des normalen 3,7—3,9), was darauf zurückzuführen ist, daß sie von einer besonderen Bienenart (*Trigona Melipona*) produziert werden.

Die Verbrennungswärme von 1 g der verschiedenen Paraffin- und Ceresinsorten beträgt durchschnittlich 11,234 Kal. Wenn also 4 g einer zu untersuchenden Wachsort nach einstündigem Kochen mit 25 ccm 5% ig. alkoh. KOH-Lsg. + 25 ccm 95% ig. A. nicht vollständig verseift u. aufgelöst werden, und ihre Verbrennungswärme mehr als 10,312 Kal. beträgt, so kann aus diesem Mehrbetrag der %-Gehalt an zugesetztem Paraffin berechnet werden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 818 bis 822. 26/11. 1905. Petersburg. Lab. d. Techn. Vereins.) V. ZAWIDZKI.

**John Ernest Mason und John Wilson**, *Der weifsglühende Mantel als Katalysator und seine Anwendung zur Gasanalyse*. Der weifsglühende Mantel des Glühlichtes kann als Ersatz für Platinasbest zur Darstellung von Formaldehyd aus

*Methylalkohol und Luft* und von  $\text{SO}_2$  aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  im Vorlesungsvers. benutzt werden, ebenso als Ersatz von Pd-Asbest in einem Quarzrohr zur Verbrennung von  $\text{H}_2$  oder  $\text{CO}$  in Luft zu gasanalytischen Zwecken; ebenso zur Verbrennung von Methan. Wasserstoff und weniger leicht Methan können übrigens auch bestimmt werden, wenn man sie, mit Luft gemischt, durch enge, auf Rotglut erhitzte Röhren aus Jenaer Glas streichen läßt. (Proceedings Chem. Soc. 21. 296. [7/12.\* 1905.]

SACKUR.

H. M. Knipscheer, *Etwas über die Untersuchung von Regenwasser*. Wichtiger als die Unters. des W. der Regenfässer auf Ammoniak, wie NONHEBEL (Pharmaceutisch Weekblad 42. 925; C. 1905. II. 1830) vorschlägt, ist die Untersuchung auf Chlor. Ein Regenwasser mit mehr als 25 mg Cl im Liter ist zu beanstanden, mit 10—25 mg bedenklich, so daß in beiden Fällen eine Untersuchung des Regenfassens und seines Standortes anzuordnen ist. Eine einfache Methode, um sich von der Dichtigkeit des in der Erde eingegrabenen Teiles des Fasses zu überzeugen, beruht auf der Anwendung von Fluorescein, mit dessen wss. Lsg. man  $\frac{1}{3}$  m tiefe Löcher neben dem Fafs füllt, um das W. im Fafs nach ca. 10 Tagen durch Schütteln mit Tierkohle und Extrahieren der Kohle mit schwach alkal. A. auf Ggw. von Fluorescein zu prüfen. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 1042—45. 16/12. [16/11.] 1905. Edam.)

LEIBBACH.

V. Macri, *Analyse von Eisenerzen und Schlacken*. Vf. wendet sich gegen die von R. NAMIOS (Mon. scient. [4] 19. I. 279; C. 1905. I. 1483) mitgeteilte Analysenmethode für Eisenerze u. Schlacken. Er hält die Methode für langwierig u. nicht frei von größeren Fehlerquellen. Er schlägt dafür eine (nach seiner Ansicht) von diesen Mängeln freie Prüfungsmethode vor: Die von der Kieselsäure befreite Lsg. teilt man in 3 aliquote Teile A, B u. C. Im Teil A fällt man durch  $\text{NH}_3$  (u.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) u. Br die Oxyde des Fe, Al u. Mn; in B bestimmt man das Fe maßanalytisch mittels Zinnchlorür; im dritten Teil C fällt man Fe und Al mit  $\text{ZnO}$  aus, filtriert u. bestimmt in einer Hälfte des Filtrats das Mn nach der VOLHARDSchen Methode. Von dem Totalgewicht subtrahiert man Fe und Mn als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  und gelangt in der Differenz zu dem Gewicht des Al. (Mon. scient. [4] 20. I. 18. Jan.)

HÖNIGSBERGER.

L. Archbutt, *Die Bestimmung von Sauerstoff im Kupfer*. HAMPES Methode (Erhitzen von feinen Spänen im Strom von luftfreier Kohlensäure, dann in Wasserstoff) ist zuverlässig, auch wenn man die Späne größer nimmt und sofort im  $\text{H}_2$ -Strom erhitzt. DICKSONS Vorschlag (The Analyst 30. 145; C. 1905. II. 73), das Cu unter Zugabe von viel Sn im  $\text{H}_2$ -Strome zu schmelzen und das gebildete W. zu wägen, kompliziert eine einfache Bestimmungsmethode. Entgegen DICKSONS Behauptung zeigt der Vf., daß der gefundene O-Gehalt von der Größe der Stücke unabhängig ist, daß die Best. nur etwas länger dauert, wenn die Stücke zu groß sind. Beide Verf. geben dieselben Resultate. Drehspäne können durch das Erhitzen beim Abdrehen und durch Kondensation von Luftfeuchtigkeit auf ihrer viel größeren Oberfläche leicht falsch, zu hohe Zahlen geben. Cu wird beim Erhitzen auf  $750\text{--}700^\circ$  im  $\text{H}_2$ -Strom sehr brüchig; es dehnt sich stark aus; dadurch wird sein Gefüge gelockert. Es ist daher nicht verwunderlich, daß der Sauerstoff auch aus dem innersten Kern des Stückes herauskommt. Dem Original sind Mikrographien beigelegt, die die Veränderung des Gefüges (Größerwerden der Kristalle, B. von Spalten) deutlich zeigen. Auch bestleitendes Cu (99,90% Cu, 0,02%  $\text{O}_2$ ), das vor dem Erhitzen ganz weich und zäh war, wurde beim Erhitzen im  $\text{H}_2$ -Strom ganz brüchig.

Liegt der Sauerstoffgehalt bei ca. 0,15%, so dürfte ein Unterschied von 0,05% die physikalischen Eigenschaften des Metalls kaum verändern; über 0,2%

dürfte das Cu empfindlicher gegen ein Mehr von  $O_2$  sein. In der Diskussion wird die Erkennung von O und As in den Mikrophotographien besprochen, ob gewisse Flecken im Metall  $Cu_2O$  oder As sind. Bei der Analysenmethode des Vfa. stört das As nicht. Ferner wird darüber diskutiert, ob das Brüchigwerden des fast sauerstofffreien Cu eine Wrkg. der hohen Temperatur, des  $H_2$  oder der Entfernung der Spur  $O_2$  sei. Für die Analysenmethode ist die Höhe der Temperatur nur von geringer Bedeutung. (The Analyst 30. 385—94. Dezember. [1/11.\* 1905.]

W. A. ROTR-Berlin.

F. P. Treadwell und E. Anneler, *Zur quantitativen Bestimmung des Ozons*. Zu dem Referat auf S. 159 ist ergänzend nachzutragen, daß die Vff. bei ihrer umfangreichen Nachprüfung des Verf. von LADENBURG und QUASIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1184; C. 1901. I. 1340) deren Resultate vollständig bestätigt fanden.)

MEUSSER.

M. Dennstedt und F. Hassler, *Nochmals zur Schwefelbestimmung im Pyrit*. Nach LUNGE (Z. f. angew. Ch. 18. 1656; C. 1905. II. 1464) rühren die Differenzen bei der S-Best. im Pyrit nicht von der B. unl. basischer Eisensulfate her, sondern von der Art der Fällung des  $BaSO_4$ . Die Vff. betonen dagegen, daß sie die Anwesenheit von nutzbarem S im Rückstand durch Verbrennen im O-Strom nachgewiesen haben, und daß sie sich bei der Behandlung des Rückstandes mit HCl streng an die LUNGESCHE Vorschrift, die allerdings verschiedene Variationen zuläßt, gehalten haben. (Z. f. angew. Ch. 18. 1903. 1/12. [7/11.] 1905.)

BLOCH.

F. C. Garrett und E. L. Lomax, *Bestimmung des Schwefels in Petroleum und bituminösen Mineralien*. Mit einigen Änderungen haben Vff. die bekannte Methode der Schwefelbest. auch bei der Analyse des Petroleums und bituminöser Mineralien angewandt: 0,7—1,5 g Substanz bringt man, wenig verrieben mit 3—4 g eines Gemisches aus 4 Teilen reinem Kalk und einem Teil  $H_2O$ -freiem  $Na_2CO_3$ , in einen kleinen Pt-Tiegel, füllt den Tiegel vollständig mit demselben Kalk-Soda-Gemisch auf, stülpt einen größeren Tiegel umgekehrt darüber, dreht das Ganze um u. füllt wiederum den Raum zwischen den beiden Tiegeln mit Kalk-Soda aus. Über die Öffnung des Tiegels bringt man eine dicke Lage Asbest u. stellt den App. in einen zur Rotglut erhitzten Muffelofen. Der Zweck des Asbests ist, den inneren Tiegel vor der Ausstrahlung des Ofens zu schützen und dadurch eine Gewähr dafür zu bieten, daß die äußere Kalk-Soda-Schicht sich erhitzen kann, bevor die Dest. der Substanz beginnt. Wenn nach ca. 2 Minuten die Flammen erscheinen, kann der Asbest entfernt werden. Vollständige Oxydation der Kohle wird nur durch 2-stdg. Erhitzen gesichert; dann aber wird alles in W. gebracht, die Sulfide etc. mit Brom oxydiert, die Lsg. angesäuert, filtriert und das Sulfat wie gewöhnlich mit Bariumchlorid ausgefällt. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 1212—13. 15/12. [9/11.\*] 1905. Newcastle.)

LEIMBACH.

F. P. Treadwell u. W. A. K. Christie, *Zur Analyse von elektrolytischem Chlor*. Analysiert man ein  $Cl_2$ - $CO_2$ -Gemisch durch Absorption in NaOH und Titration des Hypochlorits mit  $\frac{1}{10}$ -n. arseniger S. (nach TREADWELLS Lehrbuch), so erhält man stets 0,7—0,77%  $Cl_2$  zu wenig, weil teilweise Chloratbildung eintritt. Die als Ersatz vorgeschlagenen Methoden haben ihre großen Unbequemlichkeiten. Die Vff. absorbieren das  $Cl_2$  in einer titrierten  $KH_2AsO_3$ -Lsg. u. dann in derselben Bürette das  $CO_2$  mit KOH. Der Überschuss der arsenigen S. wird mit Jod-Lsg. zurücktitriert. Multiplikation der vom  $Cl_2$  verbrauchten ccm der  $\frac{1}{10}$ -n.  $KH_2AsO_3$ -Lsg. mit 1,1015 ergibt das Volumen des trockenen  $Cl_2$  bei  $0^\circ$  u. 760 mm, falls man bei  $10^\circ$  gearbeitet hat; bei  $20^\circ$  erhöht sich der Faktor auf 1,1019. Die Lsg. wird hergestellt, indem man 4,95 g  $As_2O_3$  in verd. KOH löst, Phenolphthaleïn und  $H_2SO_4$  bis zur Entfärbung zusetzt und auf 1 l verd. Bei der Prüfung der Methode mit fast

reinem, nur durch wenig Luft verunreinigtem  $\text{Cl}_2$ , ist die Übereinstimmung zwischen dem durch Absorption u. durch Titration gefundenen  $\text{Cl}$ , im Mittel 0,13%, ebenso bei Zusatz gemessener Mengen  $\text{CO}_2$ . OFFERHAUS hat (Z. f. angew. Ch. 16. 1033; C. 1903. II. 1392) vorgeschlagen,  $\text{Cl}_2 + \text{CO}_2$  in 2 hintereinandergeschalteten Buntebüretten, deren erste mit  $\text{KJ}$ , deren zweite mit  $\text{KOH}$  gefüllt sind, zu absorbieren und durch Titration und Best. des absorbierten Volumens zu analysieren. Die Vff. vereinfachen das Verf., indem sie nur eine Bürette benutzen, die anfangs nur  $\text{KJ}$ -Lsg. enthält, zu der man dann  $\text{KOH}$  gibt. Der nicht absorbierte Gasrest wird gemessen, das Jodat titriert. Der Fehler beträgt im Mittel 0,16%, die Methode ist aber wegen des hohen  $\text{KJ}$ -Verbrauches teuer.

Schließlich bestimmen die Vff. den Fehler der alten TREADWELLSchen Methode und finden ihn zu 0,77%. (Z. f. angew. Ch. 18. 1930—34. 8/12. [22/9.] 1905.)

W. A. ROTH-Berlin.

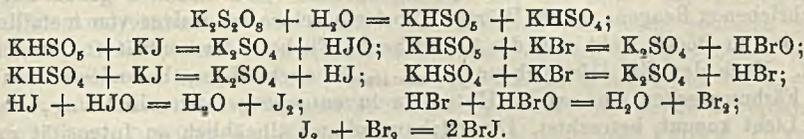
**Bernhard Merk**, *Der Nachweis von Jodverbindungen auf trockenem Wege*. Um geringe Jodmengen in anorganischen Verbb. nachzuweisen, z. B. in Kaliumjodid, verreibt man das zu untersuchende Gemenge mit 0,5—0,1 g reinem, käuflichem Kaliumpersulfat und etwas l. Stärke, wobei bei Anwesenheit O-freier Jodverbb. die Mischung sich mehr oder weniger durch B. von Jodstärke blau färbt. ( $\text{KBr}$  reagiert erst beim Erwärmen,  $\text{KCl}$  nur sehr schwierig.)



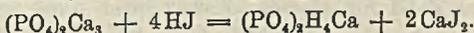
Nach diesem Verf. wird W. vermieden, u. die Überführung des gefärbten molekularen Jods durch zu große Mengen  $\text{NaNO}_2$  in die ungefärbten Anionen der Jodate ist ausgeschlossen. — *Jodsäuresalze* dürften wahrscheinlich durch bloßes zweckmäßiges Zerreiben mit metallischem, reinem Zinkpulver ohne weitere Wärmezufuhr in Jodide umgewandelt werden können:  $\text{J}_2\text{O}_5 + \text{Zn} = \text{ZnJ}_2 + 5\text{ZnO}$ . (Pharm. Zeitung 50. 1022. 6/12. 1905.)

BLOCH.

**Bernhard Merk**, *Die Wechselwirkung zwischen Jod- und Bromkalium und Kaliumpersulfat in wässriger Lösung und ihre Anwendung auf dem Gebiete der Medizin*. Durch W. wird Kaliumpersulfat hydrolytisch in Monokaliumpersulfat und Monokaliumsulfat gespalten. Beide liefern mit *Kaliumjodid* und *Kaliumbromid*  $\text{HJ}$  und  $\text{HJO}$ , resp.  $\text{HBr}$  und  $\text{HBrO}$  ( $\text{HBr}$  und  $\text{HBrO}$  werden zuerst nur spärlich und erst nach vollständiger Ausscheidung des  $\text{J}$  reichlicher gebildet);  $\text{HJ}$  und  $\text{HJO}$  geben zusammen freies  $\text{J}$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{HBrO}$  freies  $\text{Br}$ ; letztere liefern in äquimolekularen Mengen Bromjod.



Brom, Jod und Jodbrom sind im status nascendi in wss. Lsg. in nicht zu hohen Dosen (am besten 2,5—5‰ige Lsgg.) geschätzte *Desinfektionsmittel*. So werden bei Blasenkatarrh durch die sich hier bildenden SS. die ammoniakalische Zers. beeinträchtigt,  $\text{NH}_3$  und Aminbasen neutralisiert (deren ätzende Wrkg. aufgehoben) und in löslichere Formen übergeführt, die unl. Tripelphosphate werden unter B. von Jodalkali (Bromalkali) in die ll. Monophosphate zerlegt.



(Pharm. Zeitung 50. 1022—23. 6/12. 1905.)

BLOCH.

**Arminius Bau**, *Zur Stickstoffbestimmung in der Gerste*. Zur Vermeidung von  
X. 1. 27

Rechnungen empfiehlt sich, bei der N-Best. in Gersten 2,1875 g Substanz und  $\frac{1}{4}$  n. Lsg. zu verwenden. Die verbrauchten ccm geben dann direkt % Protein in der Gerste an. (Wchschr. f. Brauerei 22. 777—78. 30/12. 1905.) Woy.

C. Arnold und G. Werner, *Die Reaktionen der drei Phosphorsäuren*. Die Vff. stellen die Rkk. der Ortho-, Pyro- u. Metaphosphorsäure gegen 23 Reagenzien zusammen; die bisher vorgeschlagenen Rkk. zur Unterscheidung der 3 SS. sind fast ausnahmslos unbrauchbar. Nur das Al-Salz der Orthophosphorsäure ist in Essigsäure l., ebenso verhält sich das Cr-Salz. Die Co-Salze der Meta- und Pyrosäure sind rosa, l. im überschüssigen Phosphat, aber unl. in Essigsäure, während das Co-Orthophosphat blau, im überschüssigen Orthophosphat unl., in Essigsäure l. ist! Dadurch kann man Spuren von Orthophosphorsäure neben den beiden anderen SS. nachweisen. Mit Kobaltammin-Lsg. (hergestellt durch Mischen gleicher Volumina Kobalto- und  $\text{NH}_4$ -Salzlg., Zusatz von einigen Tropfen  $\text{NH}_4\text{OH}$  und Schütteln mit Luft bis zur Bräunung der Lsg.) lassen sich Spuren von Metaphosphat neben den beiden anderen Phosphaten nachweisen, da nur das Metaphosphat einen Nd. gibt (braungelb, l. im Überschufs des Metaphosphats). Ebenso gibt alkal. Bi-Lsg. nur mit Metaphosphat (auch bei Ggw. von Ortho- und Pyrophosphat) einen Nd. (weiss, löslich in überschüssigem Metaphosphat. Pyrophosphat weist man am besten mit Cu- oder Cd-Salz in essigsaurer Lsg. nach. Cu-Salz gibt einen bläulichweissen Nd., der im überschüssigen Pyrophosphat l. ist; Ortho- und Metasalz fallen unter diesen Umständen nicht. Cd-Salz gibt einen im überschüssigen Pyrophosphat unl., weissen Nd., Metaphosphat zwar ebenfalls, doch löst überschüssiges Metaphosphat die Fällung wieder. (Chem.-Ztg. 29. 1326—27. 30/12. 1905. Hannover. Chem. Inst. Kgl. Tierärztl. Hochsch.) W. A. Roth-Berlin.

Annibale Ferraro u. Arturo Carobbio, *Modifiziertes Bettendorfsches Reagens*. Vff. verfahren in folgender Weise: Man bringt zugleich mit der zu prüfenden Substanz in das Versuchsröhrchen ein dünnes Stückchen Sn von etwa 2—4 cg Gew., fügt 10—12 Tropfen HCl hinzu und erhitzt 10—12 Minuten. Bei Ggw. von mehr als etwa 0,0005 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  färbt sich die Fl. sofort intensiv rotbraun, wohl durch B. von  $\text{As}_2\text{H}_2$ , es erscheinen gleichgefärbte Ringe, und bei fortgesetztem Erhitzen entfärbt die Fl. sich mehr und mehr unter Abscheidung von schwarzem As u. Entw. von flüchtigem  $\text{AsH}_3$ . Bei minimalen Spuren von As kann bereits in der Kälte Entfärbung eintreten, doch ist die Empfindlichkeit des von den Vff. angegebenen Reagens nicht geringer als beim BETTENDORFSCHEN. Antimoniate geben mit dem beschriebenen Reagens in der Wärme sofort ein schwarzes Pulver von metallischem Sb, das zu Boden sinkt und die überstehende Fl. bei Abwesenheit von As farblos läßt. Nach den Vff. läßt sich noch  $\frac{1}{1000000}$  As nachweisen, besonders wenn man die Färbung gegen eine weisse Unterlage in entgegengesetzter Richtung, von wo das Licht kommt, betrachtet. Die Färbung nimmt allmählich an Intensität zu und erreicht ihr Maximum nach 2—3 Minuten. Bei Unters. gefärbter Substanzen läßt man wenige cg der betreffenden Probe unter Vermeidung eines Zusatzes von W. in ein Glasröhrchen fallen, fügt je nach der Intensität der Färbung 5—20 cg Stückchen Sn, sodann 10—15 Tropfen konz. HCl hinzu und erwärmt behufs Entfärbung der Salze. Bei Ggw. von As wird die saure Lsg., sich selbst überlassen, alsbald eine braunrote Färbung annehmen. (Boll. Chim. Farm. 44. 805—7. Dez. [Okt.-Nov.] 1905.) Roth-Breslau.

R. C. Cowley und J. P. Catford, *Bestimmung von Alkalimonocarbonaten und -dicarbonaten*. Wenn in den meisten Vorschriften zur Best. der Alkalimono- und -dicarbonate ein Überschufs von freiem Ätzalkali verlangt wird, so ist dabei nicht

beachtet, daß bei Ggw. von Ätzalkali  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{BaCO}_3$  sich in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{BaSO}_4$  umsetzen, daß diese Rk. aber nicht stattfindet, wenn ein wirklicher Überschufs von  $\text{BaCl}_2$  angewandt wird, und das freie Alkali in der Fl.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ist. Wenn man gemischte Carbonate oder Carbonat und Hydrat titrieren will, ohne die  $\text{CO}_2$  auszufällen, so muß man sowohl die alkal. Lsg., als auch die Titriersäure wenigstens auf  $\frac{1}{10}$ -n. verdünnen. Selbst freie  $\text{CO}_2$  wird dann in der Lsg. zurückbleiben. Die Methode werde zur Best. der Menge  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in spt. sal. volatiles angewandt: 10 ccm n. Carbonat u. 20 ccm n. Hydrat mit Methylorange bedarf 30 ccm n. S., dasselbe mit Rosokäure 25 ccm n. S. Jeder ccm n. S. weniger als das Gesamtalkali erfordert, zeigt 0,096 g n. Ammoniumcarbonat an, also wurden hier  $5 \times 0,096 = 0,48$  g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  bestimmt. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 864. 23/12. [14/12.\*] 1905. Liverpool.)

LEITBACH.

**A. Skrabal und L. Neustadt**, *Über die Fällung des Baryums als Chromat zur Trennung von Strontium und Calcium*. Vf. geben eine Zusammenstellung bisheriger Vorschläge zur Trennung von Ba, Cr und Ca nach der Chromatmethode und sind schließlich zu folgender neuer Modifikation der bisherigen Trennungsverff. gekommen, welche die Vorteile der verschiedenen älteren Verff. vereinigt. Die neutrale oder schwach saure Lsg. der Salze wird mit Ammoniumacetat im Überschufs versetzt, aufgeköcht und unter Umschwenken tropfenweise mit Ammoniumdichromat gefällt. Dann läßt man absetzen und erkalten und dekantiert mit einer k., verd. Lsg. von Ammoniumacetat durch ein Filter den Nd. so lange, bis das ablaufende Filter gerade nicht mehr gelb gefärbt ist. Der am Filter anhaftende geringe Teil des Nd. wird nun in w., verd. HCl gel. und in das darunter stehende Becherglas, welches die Hauptmenge des Nd. enthält, nachgewaschen. Man setzt noch so viel verd. HCl zu, bis alles gel. ist, und bringt zur klaren Lsg. tropfenweise so viel Ammoniak, bis gerade ein bleibender Nd. entsteht. Hierauf wird Ammoniumacetat im Überschufs zugesetzt, unter Umschwenken des Becherglases aufgeköcht und langsam erkalten und absetzen gelassen. Dann wird mit k., verd. Ammoniumacetat-lsg. dekantiert, filtriert und gewaschen. Der Nd. wird getrocknet und nach dem Glühen im Platintiegel gewogen. Die vereinigten Filtrate werden wie gewöhnlich auf Sr und Ca weiter untersucht. (Z. f. anal. Ch. 44. 742—55. Dez. [Mai]. 1905. Wien. Lab. f. anal. Chemie an der k. k. Techn. Hochschule.)

Woy.

**H. Nissenson**, *Über die Wichtigkeit einheitlicher internationaler Bestimmungs-methoden*. Vf. berichtet über einen konkreten Fall, der zeigt, wie wichtig internationale Analysenbest. sind: *Analyse von Reinzink* von einem gewissen garantierten Zn-Gehalt, der von einem ausländischen Chemiker nicht gefunden wurde, weil er direkt das Zn bestimmte, statt den Zn-Gehalt indirekt aus der Best. der Fremdmetalle abzuleiten. Die gebräuchlichen Analysen von Reinzink werden aufgeführt (OSWALD GÜNTHER, ELIOT und STORER, MYLIUS und FROMM, CLASSEN). Diese Autoren berücksichtigen Bi nicht. Die Stolberger Ges. geht folgendermaßen vor: Man löst 100 g nicht ganz vollständig in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , fängt das Gas in  $\text{NaOH} + \text{Br}$  auf. Der Metallschwamm wird filtriert, in  $\text{HNO}_3$  gel., eventuell von ungel. zurückbleibendem  $\text{SnO}_2$  abfiltriert. Pb wird, wie üblich, als  $\text{PbSO}_4$  bestimmt, dann mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt und mit  $\text{Na}_2\text{S}$  behandelt, im Filtrat das Sb mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt und nach dem Lösen titriert. Im  $\text{Na}_2\text{S}$ -Nd. wird das Bi, Cu, Cd als  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$  und  $\text{CuS}$  bestimmt. Man kann dabei vorn vornherein mit KCN arbeiten, wobei Bi als Kaliumwismutcyanür fällt. Das beim Behandeln des Zn mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Lsg. gegangene Fe wird mit  $\text{KMnO}_4$  titriert, das im Metallrückstand verbliebene wird im Filtrat des  $\text{H}_2\text{S}$ -Nd. nach dem Vertreiben des  $\text{H}_2\text{S}$  mit doppelter  $\text{NH}_3$ -Fällung bestimmt. — In der  $\text{NaOH} + \text{Br}$ -Vorlage wird  $\text{H}_2\text{S}$  als  $\text{BaSO}_4$  gewogen und nach

dem Fällen des überschüssigen Ba  $H_2S$  in die heiße Lsg. geleitet (As, dem eventuell Sb beigemischt ist; Wägung nach dem Fällen mit Magnesiamixtur).

Bei diesem Gang bestimmt man also alle Metalle in einer Probe u. kann das Fe bequem titrieren. — Bei der Probeentnahme ist Zusammenschmelzen der Probe-späne oder Granulation nicht angängig, weil die Verunreinigungen verschieden leicht oxydiert werden. (Chem.-Ztg. 30. 16—17. 10/1. Lab. d. Akt.-Ges. zu Stolberg in Westf.)  
W. A. ROTII-Berlin.

Franz Kietreiber, *Über Manganbestimmung in Roheisen (Ferromangan, Spiegel-eisen)*. 2 g Spiegeleisen oder Ferromangan werden mit ca. 30 ccm konz. HCl erhitzt und nach beendigter Einw. mit 100—150 ccm W. in ein hohes Becherglas gebracht, mit 3 g  $KClO_3$  bis zum Verschwinden des Chlorgemisches gekocht und mit 2 bis 3 ccm konz.  $H_2SO_4$  auf dem Sandbade bis zur Nebelbildung erhitzt, vorsichtig in einen Literkolben übergespült, mit ZnO in geringem Überschuss versetzt, aufgefüllt und filtriert. 250 ccm des klaren Filtrats = 0,5 g Substanz werden in einem geräumigen Kolben mit viel W. versetzt, nach Zugabe von 20 ccm Zinksulfatlsg. (100 g  $ZnSO_4$  auf 1 l W.) u. 2 Tropfen verd.  $HNO_3$  in der Siedhitze mit Chamäleon titriert. Weitere 250 ccm der Lsg. säuerte man mit  $H_2SO_4$  stark an und prüft sie in der Kälte mit Chamäleon.

Zu rascher Kontrolle hat L. Schneider folgendes Verf. eingeführt: 0,59 g des feingepulverten und durch Müllergaze gebeutelten Roheisens werden mit 0,5 g Soda und 2 g  $MgCO_3$  innig gemengt, am besten durch Zusammenreiben in einer Achat-schale, und eine Stunde lang im unglasierten Tiegel in der Muffel geglüht. Der Kuchen, welcher sich leicht ablöst, wird in ein Becherglas gebracht, mit wenig W. übergossen, und der im Tiegel anhaftende Rest desselben durch Auskochen mit verd. HCl in Lsg. gebracht, wozu man, sowie zum Auflösen der Hauptmenge, insgesamt ungefähr 20—25 ccm verd. HCl (1:2) verwendet. Die klare Lsg. gießt man in einen Literkolben, verd. mit W., setzt 25 ccm verd.  $H_2SO_4$  zu, neutralisiert und fällt mit ZnO, füllt zur Marke auf und titriert 500 ccm davon mit Chamäleon nach VOLHARD. Bei der Einwage von 0,59 g zeigt 1 ccm Chamäleon, das 22,592 g  $KMnO_4$  auf 4 l W. enthält, 1% Mn an. (Österr. Chem. Ztg. [N. F.] 8. 565—66. 15/12. 1905. Wien. K. k. Generalproberamt.)  
WOY.

J. Knett, *Indirekter Nachweis von Radium in den Karlsbader Thermen*. Die der chemischen Analyse nach barytfreien Thermen von Karlsbad setzen dennoch im Laufe der Zeit als Summarium eines äußerst spurenweisen Barytgehaltes kleine Schwerspatkristalle ab, welche radioaktiv sind, sich in der Dunkelkammer selbst photographieren und deshalb vom Vf. *Radiobaryt* genannt werden. Sie enthalten wahrscheinlich  $RaSO_4$  und sind das erste uran- und thorfremde radioaktive Mineral. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien 113. 753—62; N. Jahrb. f. Mineral 1905. 343. 30/12. 1905. Ref. SACHS.)  
HAZARD.

L. Moser, *Die volumetrische Bestimmung des Bleies als Jodat*. Die Lsg. eines Bleisalzes gibt mit einer  $KJO_3$ -Lsg. in mäßigem Überschuss einen in W. nahezu unl. Nd. von  $Pb(JO_3)_2$ . Man fällt die essigsäure oder schwach salpetersäure Lsg. mit einer gemessenen titrierten  $KJO_3$ -Lsg., füllt auf ein bestimmtes Vol., filtriert und titriert in einem Teil des Filtrats den Kaliumjodatüberschuss unter Zusatz von KJ und verd.  $H_2SO_4$  mit Thiosulfat zurück. Das Verf. eignet sich besonders zu einer schnellen Prüfung von Bleizucker, von dem man 1 g in einem 200 ccm-Kolben mit W. löst, eventuell unter Zusatz von etwas Essigsäure, mit 70 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $KJO_3$ -Lsg. fällt, auffüllt und 50 ccm des Filtrats titriert. (Chem.-Ztg. 30. 9. 6/1.) Woy.

Charles P. Flora, *Bestimmung des Kadmiums mit der rotierenden Kathode*.

*Verhalten des Kadmiumnitrats.* (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 454. — C. 1905. II. 1388.) MEUSSER.

Charles P. Flora, *Bestimmung des Kadmiums als Oxyd.* Vf. bespricht die Verss., welche gemacht worden sind, Cd als Carbonat zu fällen und es nach seiner Überführung ins Oxyd als solches zu wägen. Dabei ist sorgfältig zu beachten, daß durch abgeschiedene Kohle keine Reduktion zu Metall eintritt, welches sich beim Glühen merklich verflüchtigt. Diese Fehlerquelle ist indessen leicht auszuschalten, indem man ein Asbestfilter benutzt. Vf. gibt nun eine Reihe von Analysenresultaten, die unter Anwendung des Asbestfilters die Brauchbarkeit und Genauigkeit dieses Verf. aufzeigen. Bei der Fällung wurde Hitze und eine 10% ig. Pottaschelsg. ohne Überschufs angewendet. In einer anderen Versuchsreihe wird erwiesen, daß die Fällung des Cd als Hydroxyd und Best. als Oxyd ebenfalls durchführbar, aber gegenüber der Carbonatmethode nicht zu empfehlen ist. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 456—58. Dez. 1905. Kent. Chem. Lab. YALE-Univ.) MEUSSER.

N. Puschin und R. Treheinski, *Quantitative elektrolytische Trennungen des Zinns vom Nickel und Kobalt und des Kupfers vom Antimon.* Aus theoretischen Erwägungen folgt, daß Metalle, die positiver als Wasserstoff sind, elektrolytisch aus sauren Lsgg. nicht abgeschieden werden können. Im Gegensatz hierzu zeigt aber die Praxis, daß gerade Sn, Cd und Zn aus sauren, dagegen Co und Ni aus neutralen Lösungen elektrolytisch gefällt werden. Auf dieser Erfahrungstatsache basieren Vf. folgendes Verf. der elektrolytischen Trennung des Ni, resp. Co vom Sn: Einer neutralen Lsg. der Salze des Ni und Sn werden auf je 1 g Sn — 3 g NH<sub>4</sub>-Oxalat + 15—20 g Oxalsäure zugefügt. Der sich bildende Nd. von Ni-Oxalat wird in der Fl. belassen, durch welche man einen elektrischen Strom (Stromspannung nicht unterhalb 2,2 Volt!) bis zur vollkommenen Abscheidung des Sn hindurchschickt. Hierauf wird der Nd. durch Zusatz von NH<sub>3</sub> und Erwärmen der Fl. gel. u. die Best. des Ni in dieser ammoniakalischen Lsg. nach dem OETTELSCHEN Verf. ausgeführt. Ganz analog gestaltet sich die Trennung des Sn vom Co.

Nach Erfahrungen der Vf. wird Sb aus Ndd. der Metaantimonsäure in salpetersauren Lsgg. erst bei Stromspannungen von über 2,05 Volt elektrolytisch abgeschieden. Dementsprechend kann man durch geeignete Regulierung der Stromspannung aus derartigen salpetersauren Lsgg. das Cu quantitativ vom Sb trennen. (Joura. russ. phys.-chem. Ges. 37. 828—33. 26/11. 1905. Petersburg. Polytechnikum.)

v. ZAWIDZKI.

Ladislaus Ekkert, *Analyse des pulverförmigen Karlsbader Salzes.* Die Zus. des pulverförmigen Karlsbader Salzes, das durch sehr rasches Verdampfen der konz. Sprudelquelle gewonnen wird, fand Vf. wie folgt: 1,531% K, 0,036% Li, 30,920% Na, 10,990% Cl, 30,320% SO<sub>3</sub>, 24,705% HCO<sub>3</sub>, 1,154% CO<sub>2</sub>, 0,002% SiO<sub>2</sub>, 0,007% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,320% W., 0,0014% Fe, 0,00039% Jod, Spuren Ca und Mg, oder zu Salzen gruppiert: 3,41% K-, 0,19% Li-Carbonat, 34,04% Na-Hydrocarbonat, 1,77% Na-Carbonat, 42,10% Na-Sulfat, 18,14% Na-Chlorid, 0,01% Na-Tetraborat, 0,002% Ferrioxyd, 0,002% Kieselsäure, 0,00046% Na-Jodid, 0,32% H<sub>2</sub>O, Spuren Ca und Mg. D<sup>17</sup>. 2,3786. D<sup>17</sup>. einer Lsg., welche in 100 cem 10 g Salz enthält, 1,0759. Erwähnt sei noch, daß die Borsäure nach der Methode von GOOCH und ROSENBLADT bestimmt wurde, die CO<sub>2</sub> nach dem L. W. WINKLERSCHEN Verf. wonach die CO<sub>2</sub> in einem Gläschen mit Seitenrohr, in dem etwas Zn liegt, durch HCl, die aus einem aufgesetzten Scheidetrichter fließt, entwickelt wird, durch eine mit CaCl<sub>2</sub> gefüllte U-Röhre hindurchgeht und in einem gewogenen Kaliapp., der unten bauchig erweitert, mit Lauge, oben mit festem KOH beschickt ist, absorbiert wird. Entwickelt sich keine CO<sub>2</sub> mehr, so läßt man die Zn-Stückchen aus dem Seiten-

rohr in das Entwicklungsgefäß fallen und treibt so mit  $H_2$  die letzte  $CO_2$  durch die Absorptionsgefäße. Den  $H_2$  entfernt man durch Vorlegen einer evakuierten Glaskugel aus dem Kaliapp., indem man auf diese Weise vorher noch durch Kalilauge geleitete Luft in den App. saugt. Zur Jodbest. bediente sich Vf. des Vergleiches der Färbung, die das aus dem Salz frei gemachte Jod einer Chlf.-Schicht erteilt, mit einer bekannten Chlf.-Jod-Lsg., erhielt dasselbe Resultat aber auch bei einer Jodbest. nach dem L. W. WINKLERSchen Verf. (JULIUS WESZELSZKY, Z. f. anal. Ch. 39. 85; C. 1900. I. 1139). (Chem.-Ztg. 29. 1315—19. 27/12. 1905. Univ. Lab. v. THAN. Budapest.) LEIMBACH.

Carl Goldschmidt, *Über den Nachweis von Formaldehyd.* (Vgl. J. f. pr. Chem. [2] 72. 343; C. 1905. II. 1833.) Zum quantitativen Nachweis von Formaldehyd eignen sich am besten folgende Rkk.: Mit *Dimethylanilin* u.  $H_2SO_4$  entsteht die Verb.  $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ , die mit  $PbO_2$  und Essigsäure blaues Tetramethyldiaminobenzhydrol gibt. — Formaldehydhaltige Lsgg. geben mit *Anilin* noch bis zu einer Verdünnung 1:20000 Trübung unter B. von Anhydroformaldehydaulin. — Beim Erwärmen von  $CH_2O$  mit *Tetrahydrochinolin* in schwefelsaurer Lsg. bei Ggw. von  $FeCl_3$  entsteht der grüne Farbstoff  $CH(C_6H_4NCl)_2$ . *As-Methylphenylhydrazin* gibt eine gleiche Rk. — *Resorcin*-Natronlauge gibt Rötung. — Beim Erwärmen von  $CH_2O$  Lsgg. mit  $HCl$  und *Phloroglucin* entsteht eine weißliche Trübung. —  $CH_2O$ -Lsgg. geben bis zu einer Verdünnung 1:40000 mit salzsaurem *Phenylhydrazin*,  $FeCl_3$  und  $H_2SO_4$ -Rotfärbung. — Mit salzsaurem *Phenylhydrazin*, *Nitroprussidnatrium* und konz.  $NaOH$  entsteht eine blaue, sich allmählich rötende Lsg. — Zur qualitativen Feststellung der Konzentration benutzt man die Erscheinung, daß 30 bis 40 % ig.  $CH_2O$ -Lsgg. *Pyridin*- oder *Chinolinbasen* lösen, 25 % ig. nicht. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 536. 18/11. 1905.) BLOCH.

E. Baroni und G. B. Guidi, *Brauchbare Analysenmethode von brausendem Natriumtartrat, sogenanntem brausendem Magnesiumcitrat oder granulierter Brausemagnesia.* (Boll. Chim. Farm. 44. 773—76. — C. 1905. I. 902.) ROTH-Breslau.

H. Theodor, *Quantitative Kohlensäurebestimmung.* Wo direkte Titration wegen Unlöslichkeit oder Anwendung störender Salze nicht möglich ist, kann man die  $CO_2$  in  $NaOH$  (von bekanntem  $CO_2$ -Gehalt) auffangen und unter Zuhilfenahme von  $BaCl_2$  titrieren. Ist wenig  $CO_2$  vorhanden, so kann man auch direkt titrieren (mit Phenolphthaleïn und Methylorange). Bei größeren Mengen benutzt man ebenfalls die beiden Indikatoren nacheinander, setzt aber vorher  $BaCl_2$  zu. Das  $BaCO_3$  löst sich bei gutem Rühren leicht in der S. Vf. löst in einem Erlenmeyerkolben mit dreifach durchbohrtem Stopfen (Rohr zum Ansaugen  $CO_2$ -freier Luft, Scheidetrichter, Gasentwicklungsrohr). Das  $CO_2$  wird — unter Zwischenschaltung einer mit  $CO_2$ -freiem W. beschickten U-Röhre — in zwei Absorptionsflaschen mit hohlem Schließstöpsel mittels 1-n.  $NaOH$  absorbiert. Ein Mitreißen von  $HCl$  würde bei diesem Verfahren nichts schaden. (Chem.-Ztg. 30. 17—18. 10/1. Breslau.) W. A. ROTH-Berlin.

Frank Sturdy Sinnatt, *Die Bestimmung von Pikrinsäureadditionsprodukten.* Die Methode von KNECHT u. HIBBERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1549; C. 1903. II. 145) zur Best. von *Pikrinsäure* mit Hilfe von Titanchlorür läßt sich auch für andere Pikrate und *Pikrinsäureadditionsprodd.* verwenden. 25 ccm einer Lsg. von 0,200 g Naphtalinpikrat in 250 ccm A. wurden mit Titanchlorür titriert u. ergaben 99,49%. *Pyridin*- und *Strychninpikrat* ergaben 100,19, bzw. 99,69%. Zuweilen empfiehlt es sich, das Pikrat in  $HCl$  zu lösen. Angewandt wurde die Methode z. B. zur Best. des *Naphtalins* im Kohlen gas, wobei das Naphtalinpikrat nach der Me-

thode von COLMANN und SMITH (J. Soc. Chem. Ind. 19. 128; C. 1900. I. 877) abgeschieden, in A. gel. und titriert wird.) (Proceedings Chem. Soc. 21. 297. 15/12. 1905.)

POSNER.

Alfred Wöhlk, *Zur Untersuchung des Urotropins (Hexamethylentetramins)*. Hexamethylentetramin gibt auch beim Kochen mit NaOH Stickstoff in Form von  $\text{NH}_3$  nicht ab. Formaldehyd und Paraformaldehyd reduzieren auch schon bei gewöhnlicher Temperatur NESSLERS Reagens. Ammoniumsalze und Amine färben NESSLERS Reagens gelb bis braun. Auf diese Rkk. gründet Vf. eine schnelle Prüfung von Urotropin auf Veruneinigungen. Durch ein reines Präparat wird NESSLERS Reagens beim Kochen weder gefärbt, noch reduziert. (Z. f. anal. Ch. 44. 765—66. Dez. [Mai] 1905. Kopenhagen. Pharm. Lehranstalt.)

WOY.

C. Reichard, *Über eine Reaktion des Terpeneols*. Erwärmt man einige Tropfen einer starken KCNS-Lsg. in einer Porzellanschale bis zum Erscheinen einer schwachen Salzkruste, gibt dann einen Tropfen Terpeneol hinzu, mischt und läßt nunmehr einen Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an den Rand der Fl. gelangen, so beobachtet man das Auftreten intensiv braunroter, bisweilen auch blutroter, purpurroter und brauner Farbentöne, die bald in Gelb übergehen. *Terpinkhydrat* und *Terpentinöl* geben die gleiche Rk. Ein Gemisch von Terpeneol, Terpinkhydrat oder Terpentinöl mit festem Natriumdisulfit wird durch einen Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  prächtig blutrot gefärbt. (Pharm. Centr.-H. 46. 971—72. 28/12. 1905.)

DÜSTERBEHN.

A. Böhme, *Die Anwendung der Ehrlichschen Indolreaktion für bakteriologische Zwecke*. Der Nachweis des Indols unter den Stoffwechselprodd. der Bakterien geschah bisher fast ausnahmslos durch  $\text{KNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Nitrosoindolrk.). Vf. empfiehlt die von EHRlich angegebene, durch PRÖSCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. 31. 520; C. 1901. I. 752) publizierte Dimethylaminobenzaldehydrk. zum Nachweis von Indol im erwähnten Falle. Das Dimethylaminobenzaldehyd ist, wie die meisten Aldehyde, befähigt, sich mit Indol unter Austritt von W. zu einem Rosindol zu verbinden, das hier die Leukobase eines intensiv roten Farbstoffs darstellt u. durch Oxydationsmittel leicht in diesen überzuführen ist. Als Lsgg. werden benutzt: 1. 4 Tle. p-Dimethylaminobenzaldehyd in 380 Tln. 96%ig. A. und 80 Tln. konz. HCl, und 2. Kaliumpersulfat in gesättigter wss. Lsg. Zu etwa 10 ccm der zu prüfenden Fl. (Bouillonkultur) werden 5 ccm der Lsg. 1 u. dann 5 ccm der Lsg. 2 zugesetzt. Bei Ggw. von Indol tritt sofort oder bei geringerer Konzentration binnen weniger Minuten eine intensive Rotfärbung auf; der Farbstoff ist in Amylalkohol l. Die Intensität der Färbung nimmt mitunter nach längerer Zeit wieder ab. Eine Beobachtungsdauer von 5 Minuten genügt. Die Rk. ist charakteristisch für das Indol (bezw. das  $\alpha$ -Methylindol). Skatol, Skatolaminoessigsäure geben nach der obigen Vorschrift eine intensive, aber flüchtige blaue Farbe.

Während die Nitritrk. Indol nur in einer Verdünnung von 1:100000 anzeigt, tritt bei der EHRlich'schen Rk. noch in einer 10-fach größeren Verdünnung deutlichste Rotfärbung auf. Die EHRlich'sche Rk. zeigt nicht die Abhängigkeit von den relativen Mengenverhältnissen der aufeinanderwirkenden Substanzen, wie die Nitritrk.

Bouillon allein, ebensowenig Peptonwasser geben höchstens einen rosa Farbenton, der mit dem deutlichen Rot der Indolverdünnung 1:1000000 nicht zu verwechseln ist. Von den untersuchten Colistämmen gaben mit Ausnahme von 4 Stämmen aus pathologischen Prozessen beim Menschen und dem Darminhalt einer Katze alle die Indolrk., negativ fiel sie aus bei den Bakterien der Typhus-, Paratyphus- (Hogcholera-), Dysenterie-Gruppe. Nach dem Ausfall der EHRlich'schen Rk. kommt auch den

Gefügelcholera bacillen Indolbildung zu, was bisher nicht sicher festgestellt war. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 40. 129—33. 24/11. 1905. Frankfurt a/M. Kgl. Inst. f. experim. Therapie.)

PROSKAUER.

Walter H. Lenton, *Die Analyse von gepulvertem Nux vomica-Extrakt*. Zur Strychninbest. in gepulvertem Extrakt von Nux vomica gibt Vf. in einem Scheidetrichter zu 10 ccm Ä. (0,720) und 10 ccm Chlf. 2 g Extrakt, dann 5 ccm 90% ig. A. und 3 ccm konz. NH<sub>3</sub>-Lsg. und schüttelt gut, schliesslich noch 5 ccm W. und schüttelt wieder ca. 1 Minute lang. Die Ä.-Chlf.-Schicht trennt er dann ab und schüttelt sie mit 2 × 5 ccm 1:10 Ammoniumcarbonatlsg. durch. Die alkal. Mutterlsg. behandelt er noch zweimal mit Ä.-Chlf. und verfährt im übrigen ebenso. In den vereinigten Ä.-Chlf.-Lsgg. wird schliesslich das Strychnin wie gewöhnlich bestimmt. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 864. 23/12. [14/12.\*] 1905. Liverpool.)

LEMBACH.

P. Harang, *Nachweis und Bestimmung der Trehalose in den Pflanzen mit Hilfe der Trehalase*. Die Trehalose,  $[\alpha]_D$  in wasserfreiem Zustande = +197° 3', reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht und wird durch verd. SS. und Trehalase in 2 Mol. Glucose gespalten. Stimmt also die Differenz der Ablenkung vor und nach der Spaltung, wie sie sich aus der unter dem Einfluss der Trehalase entstandenen Glucosemenge durch Rechnung ergibt, mit den polarimetrischen Ablesungen überein, so kann man auf die Ggw. von Trehalose schliessen und die Menge dieser Hexobiose bestimmen. — Zur Gewinnung einer aktiven, gut zu konservierenden Trehalase säte Vf. einige Conidien von *Aspergillus niger* auf RAULINScher Nährlsg. aus, liess dieselbe bei 33° bis zum Erscheinen der ersten Fruchträger stehen, nahm die Fl. dann aus dem Brutschrank heraus, gofs die Nährlsg. ab, ersetzte dieselbe 5—6 mal alle 24 Stunden durch destilliertes W. presste die M. zwischen Fließpapier ab, zerrieb sie, liess sie 3 Stunden mit der 4-fachen Gewichtsmenge 95% ig. A. in Berührung, saugte ab, trocknete bei 33° und pulverisierte. 0,5 g dieses Pulvers spaltet 1 g Trehalose, gel. in 100 ccm W., bei 33° in weniger als 48 Stunden.

Um in Pilzen die Trehalose mit Sicherheit bestimmen zu können, bedarf es verschiedener Vorsichtsmafsregeln. Zunächst ist der Pilz möglichst rasch zu verarbeiten, dann sind sämtliche andere Reservestoffe, die ebenfalls mit dem *Aspergillus*-pulver reagieren, zuvor zu entfernen und eventuell im Pilz vorhandene Enzyme zu zerstören. Man zerschneidet die Pilze sogleich nach ihrer Ernte und wirft sie in das gleiche Vol. sd. 80% ig. A., läst die Fl. 10 Minuten kochen, darauf erkalten, presst ab und wiederholt den Prozess mit einer neuen Menge sd. 80% ig. A. Man filtriert die alkoh. Auszüge, destilliert das Filtrat im Vakuum auf den zehnten Teil des Gewichts der frischen Pilze ab, setzt 4 Vol. 80% ig. A. zu, läst über Nacht absetzen und dekantiert die klare Fl. Den in einigen ccm W. verteilten Rückstand nimmt man mit 4 Vol. 80% ig. A. wieder auf, erhitzt die Fl. 20 Minuten am Rückflufskühler zum Sieden, läst erkalten und dekantiert nach dem Absetzen. Die vereinigten, klaren Fll. dampft man nach dem Filtrieren im Vakuum zur Trockne, nimmt den Rückstand in gesättigtem Thymolwasser wieder auf, so, dafs 100 ccm Lsg. z. B. 200 g Pilz entsprechen, und läst auf diese Fl. die Trehalase bei 33° einwirken. Nach beendigter Einw. ermittelt man das Drehungs- und Reduktionsvermögen und überzeugt sich von der Übereinstimmung der berechneten und abgelesenen Rotation. Neben dem regelrechten Vers., z. B. 100 ccm Pilzauszug mit 1 g *Aspergillus*pulver bei 33°, laufen 2 blinde Verss.; man erwärmt einerseits einen anderen Teil des Pilzauszuges ohne *Aspergillus*pulver und andererseits 100 ccm Thymolwasser mit 1 g *Aspergillus*pulver. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 16—20. 1/1.)

DÜSTERBEHN.

Adrian John Brown u. Edmund Theodor Millar, *Die Bildung von Tyrosin*

bei der tryptischen Proteolyse. (Vorläufige Mitteilung.) Mit Hilfe der kürzlich (Trans. Guinness Research Lab. 1903. Vol. I. Part I.) von MILLAR beschriebenen Methode zur direkten Best. des Tyrosins durch Bromierung, untersuchen die Vff. den Verlauf der proteolytischen Umsetzung. Die bisherigen Resultate sind die folgenden. Die genannte Best.-Methode ist bei Ggw. von Proteinen u. deren ersten Spaltungsprodd. anwendbar. Tyrosin ist nicht ein späteres Prod. der tryptischen Proteolyse, wie gewöhnlich angenommen wird; vielmehr wird der Tyrosinkern gespalten, und das ganze Tyrosin wird zu Beginn der Umsetzung in Freiheit gesetzt. Die Beständigkeit des Proteintyrosinkerns gegen peptische Hydrolyse wird bestätigt. Die Einw. der tryptischen und peptischen Enzyme auf Proteine, welche einen Tyrosinkern enthalten, zeigt Übereinstimmung mit der von E. FISCHER u. ABDERHALDEN beobachteten Einw. der gleichen Enzyme auf Polypeptide mit einem Tyrosinkern. Die Beobachtungen der Vff. scheinen ein Mittel zu liefern, um *Enzyme* von peptischer und tryptischer Natur zu unterscheiden. (Proceedings Chem. Soc. 21. 286 bis 287. 15/12. 1905.) POSNER.

J. Lewkowitsch, *Dikafett*. Geschälter Samen von Irvingia Barteri Hooker aus South Nigeria enthielt 54,3% *Dikafett*, dessen Gehalt an freien Fettsäuren 3,35% betrug. Das Fett hatte die  $D_{40}^{20}$  0,9140, F. (im Kapillarrohr) 38,9°, E. 29,4 bis 27,2°, VZ. 244,5. Jodzahl 5,2%, REICHERT-WOLLNYSche Zahl 0,42%, Unverseifbares 0,73%, mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren 214, E. der Fettsäuren 34,8°. Stearinsäure fehlte. Die Zus. des Fettes, über dessen V. und Gewinnung einiges mitgeteilt wird, entspricht der Angabe von OUDEMANS, das es aus Myristin und Laurin bestünde; doch muß die Anwesenheit von etwas Ölsäure zugegeben werden. (The Analyst 30. 394—95. Dez. [1/11.\*] 1905.) HAHN.

J. Dugast, *Bestimmung des Alkoholgehaltes der Weine*. Nach einem Hinweis auf den Wert einer genauen Best. des A. im *Weine* gibt Vf. eine Übersicht über die bisher vorgeschlagenen physikalischen u. chemischen Verf., u. erörtert sodann eingehend die Best. des A. mittels *Ebullioskop* und *Alkoholometer*, die Prinzipien, auf denen diese App. beruhen, ihre Aichung und die mit ihrer Anwendung verbundenen Fehlerquellen. Besitzt man richtige Instrumente, u. wendet man eine vorhergehende Dest. an, so muß man bei sorgfältiger Arbeit mit beiden App. übereinstimmende Werte erhalten. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 23. 549—61. November 1905. Algier. Agronom. u. öolog. Stat.) MACH.

Ludwig Krämszky, *Bestimmung des Gerbstoffgehaltes der Weine*. Die NEUBAUER-LÖWENTHALSche Methode gibt nicht allein die Menge des Gerbstoffes, sondern eine Summe der Mengen des Gerbstoffes und Farbstoffes an. Außer diesem prinzipiellen Fehler ist die Methode auch etwas umständlich. Für jeden Fall bedarf es großer Übung, um mit dieser Methode bei Weinen tadellose Resultate zu erhalten. CARPENE, JEANNE PI und BARILOT haben zur Abscheidung der Gerbstoffe Fällung durch Zinkacetat in ammoniakal. Lsg. empfohlen. Eine Kritik dieser Methode hat Vf. in der Literatur nicht gefunden, doch ihre Brauchbarkeit durch eingehende Verss. festgestellt. Man macht 50 ccm Rotwein oder 100 ccm Weißwein ammoniakal. und fällt mit 20 ccm einer Lsg. von Zinksulfat, zu deren Bereitung man 25 g Zinksulfat in W. l., mit  $\text{NH}_3$  bis zur Wiederauflsg. versetzt, weitere 300 ccm  $\text{NH}_3$  zugibt und zum Liter auffüllt. Nach Ausscheidung des Nd. wird der Inhalt des Becherglases auf 300 ccm mit w. W. verd. und stehen gelassen. Der abgesetzte Nd. wird mit h., schwach ammoniakal. W. öfters dekantiert und zuletzt durch einen Goochtiigel filtriert, gut ausgewaschen, bei 100—130° getrocknet, gewogen verascht. Sodann oxydiert man den Tiegelinhalt mittels einiger Tropfen

konz.  $\text{HNO}_3$ , dampft diese vorsichtig ab und glüht. Die Differenz des getrockneten und des geblühten Nd. gibt das Gewicht des Gerbstoffes.

Vf. Verss. ergaben Folgendes: Ammoniakal. Zinksulfatlg. scheidet den Gerbstoff aus reinen Gerbstofflsgg. vollständig aus. Mittels der ammoniakal. Zinksulfatlg. gefundene Werte stimmen gut mit den nach der NEUBAUER-LÖWENTHALSchen Methode erhaltenen überein. Die n. Bestandteile der Weine haben keinen Einfluss auf die Fällung des Gerbstoffes mit ammoniakal. Zinksulfatlg., daher ist diese Methode zur Best. des Gerbstoffgehaltes der Weine geeignet. Ammoniakal. Zinksulfatlg. fällt den Farbstoff des Weines nicht, daher auch die nach der NEUBAUER-LÖWENTHALSchen Methode gefundenen Werte, welche die Summe von Gerb- und Farbstoff angeben, höher sind. (Z. f. anal. Ch. 44. 756—65. Dez. 1905. Budapest. Labor. der kgl. ungar. Reichsanstalt.) WÖY.

Otto Mayer. *Nachweis von Acetessigsäure im Harn.* Zum Nachweis von Acetessigsäure im Harn über- oder unterschichtet man einige ccm einer Mischung von 5 ccm Eisenchloridlg. und 95 ccm NaCl-Lsg. (1 + 3) mit etwa dem gleichen Vol. Harn. Bei Anwesenheit der S. entsteht ein bordeauxroter Ring, über dem sich eine Schicht von gelblichweißem Ferriphosphat bildet. Ein rosaroter Ring tritt nach einem Gehalt des Harns von ca. 0,01 % Acetessigsäure auf; der ungefähre Gehalt läßt sich dadurch ermitteln, daß man den Harn so weit verd., bis die Rk. eben noch eintritt. — Zur Vermeidung etwaiger, durch Anwesenheit von Acetaten, Rhodaniden, Phenolen, Salicylaten, Pyrazolonen etc. bedingter Täuschungen beseitigt man in einer Harnprobe die etwa vorhandene Acetessigsäure durch 5 Min. langes Kochen und wiederholt die Rkk. mit einer anderen Probe. Einen weiteren Teil des Harnes versetzt man mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , extrahiert etwaige Diacetessigsäure mit Ä. u. prüft den ätherischen Auszug wie oben. Salicylsäure wird dem angesäuerten Harn durch Chlf., worin Acetessigsäure unl. ist, entzogen. Die Ggw. von Acetessigsäure muß stets mit Aceton nachweisbar sein. (Pharm. Zeitung 50. 1001—2. 29/11. 1905.) BLOCH.

A. Manea, *Methode zur Ermittlung der Gallusgerbsäuren in den Gerbstoffmaterialien.* Die Best. der Gallusgerbsäure bietet deshalb Schwierigkeiten dar, weil es kaum gelingt, sie von den anderen Bestandteilen, wie Gallussäure etc., die mit der Haut keine Verb. bilden können, zu trennen. Nach Vf. werden aber, wenn man eine bestimmte Menge einer Gerbsäurelsg. in ein Gemisch bestimmter Mengen Essigsäure und von neutralem Bleiacetat bestimmter Verdünnung gibt, einzig und allein die Gallusgerbsäuren durch das Blei gefällt, während alle anderen Substanzen gel. bleiben. Zur Ausführung dieser Methode verwendet Vf. eine Lsg. von 840 ccm einer neutralen, 10 % ig. Bleiacetatlg. mit 60 ccm Eg. 54 ccm dieses Reaktivs werden mit 600 ccm W. verd. und mit so viel ccm der betreffenden zu prüfenden Gerbsäurelsg. versetzt, als Fällung eintritt. Der Nd. wird k. filtriert u. möglichst schnell mit w. W. gewaschen. Bei zu langer Dauer der Filtration hat man besonders bei der Analyse an Gallussäure reicher Lsgg. die Fällung von gallusaurem Blei zu fürchten. 1 g des reinen Bleitannats entspricht 0,5563 g reiner Gallusgerbsäure. *Eichenrinde* ergab nach dieser Methode 8,1 % Gallusgerbsäure, während nach älteren Methoden weit höhere Zahlen — 13 % — gefunden wurden. Die Differenzen nach dieser Methode lagen unter 0,5 %. (Bull. Soc. des Sciences de Bucarest 14. 471—74. Sep.-Okt. 1905.) ROTH-Breslau.

S. B. Trotman und J. E. Hackford, *Strychnintannat und seine Anwendung in der Analyse von Gerbstoffmaterialien.* Wie bereits TROTMAN und WOOD (J. Soc. Chem. Ind. 23. 1071; C. 1905. I. 263) gezeigt, ist die von PARKER und PAYNE

(J. Soc. Chem. Ind. 23. 648; C. 1904. II. 859) empfohlene Collinmethode auch nach neueren Unterss. der Vff. als Standardmethode kaum anzunehmen, da das Collin in seiner Zus. nicht konstant ist und gegenüber Handelspeptonen, Albumosen, Gelatine oder dergl. keine Vorteile bietet. Zur Best. der Gallusgerbsäure suchten Vff. dieselbe durch Substanzen bekannter Zus., im Gegensatz zu den bisher in der Gerbanalyse üblichen Verff., zu fällen und fanden, daß *Strychnin* ein in W. unl. Tannat bildet, ohne mit Gallussäure in Rk. zu treten. Auf diese Weise läßt sich noch  $\frac{1}{10,000}$  Tannin nachweisen. Dabei entsteht die Verb.  $C_{21}H_{22}N_2O_5C_{14}H_{10}O_2$ , in trockenem Zustande ein weißes, amorphes Pulver. — Zur Analyse der *Gerbstoffmaterialien* werden diese in der gewöhnlichen Weise oder zweckmäßiger im SOXHLETSchen App. mit A. unter Anwendung elektrischer Erwärmungsvorrichtungen (vgl. Vff., J. Soc. Chem. Ind. 23. 1137) extrahiert. Nach dem Einengen auf etwa 50 ccm wird behufs Fällung von Harzen und ähnlichen Körpern, die durch den A. mitextrahiert sind, mit W. zu 100 ccm aufgefüllt, durch einen trockenen Goochtiigel filtriert, 25–50 ccm des Filtrats behufs Best. der unl. Gerbstoffe zur Trockne verdampft und in weiteren 25 ccm des Filtrats die Gerbsäure ermittelt. Zu diesem Zweck werden die letzteren in einem 250 ccm-Kolben mit W. verd. und eine Lsg. von 0,25 g Strychnin in etwa 50 ccm A. und 50 ccm W. hinzugegeben. Nach dem Durchschütteln filtriert man in üblicher Weise durch einen mit Asbest versetzten Goochtiigel, trocknet die Tannate zweckmäßig in einem Vakuumofen, wie er leicht mittels einer großen, festaufsitzenden und gut verschlossenen Glasglocke, die eine elektrische Lampe trägt und dadurch auf 60° erwärmt wird, bereitet werden kann, und wägt. — Die folgende Tabelle enthält die nach der Methode der Vff. erhaltenen Zahlen verglichen mit den nach der PROCTERSchen Methode gefundenen Werten in %:

	Gerbstoffe nach PROCTER	L. Nichtgerbstoffe nach PROCTER	Gerbstoffe nach Vff.	L. Nichtgerbstoffe nach Vff.
Sumach . . . . .	25,48	15,2	23,56	17,84
Mastix . . . . .	11,30	18,70	5,086	24,928
Lärche . . . . .	8,60	6,86	6,648	9,752
Birke . . . . .	7,22	6,55	5,50	7,55
Gambier . . . . .	59,68	21,76	8,40	71,80
cutch (?) . . . . .	40,10	2,38	26,32	20,50
Divi-Divi . . . . .	28,32	22,40	23,22	35,20
Myrobalanen . . . . .	29,80	20,92	18,15	16,21
Tamariske . . . . .	—	—	11,63	14,61

Verss., Tannin durch  $CuSO_4$ , Bleiacetat, FEHLINGSche Lsg., organische Basen und andere Alkaloide zu bestimmen, haben bisher keine befriedigenden Ergebnisse geliefert. — In der Diskussion werden Bedenken gegen die Extraktion mit A. geäußert und weitere Unterss. über das Verhalten der verschiedenen Tannine gegen Strychnin gefordert. (J. Chem. Soc. Ind. 24. 1096–1100. 15/11. [20/10.\*] 1905. Nottingham.)  
ROTH-Breslau.

M. Neisser u. H. Sachs, *Ein Verfahren zum forensischen Nachweis der Herkunft des Blutes (Ablenkung hämolytischer Komplemente)*. MORESCHI berichtete über eine Art der antikomplementären Serumwrkg., welche auf dem Zusammenwirken von zwei Substanzen beruht, einer im Serum des vorbehandelten Tieres vorhandenen und einer zweiten, die sich im Serum derjenigen Tierespezies (oder einer nahe verwandten) findet, deren Serum zur Vorbehandlung gedient hat (Berl. klin. Wchschr. 42. Nr. 37). Da in den Verss. MORESCHI zur Erzeugung des anti-

komplementären Effektes die allergeringsten Mengen ( $\frac{1}{10,000}$  ccm) Normalserums genügt hatten, so haben Vf. diese Beobachtung für den Nachweis geringster Mengen Menschenblutes, wie er in der forensischen Praxis gefordert wird, benutzt. Wenn man Menschenserum mit einem Antiserum vermischt, welches man durch Vorbehandlung von Kaninchen mit Menschenserum gewonnen hat, so hat man ein Gemisch, welches Komplement zu binden befähigt ist. Fügt man ihm ein Serumhämolyisin hinzu, so muß dieses daher unwirksam sein. Nur Menschen- u. Affenserum bewirken die Aufhebung der Hämolyse; alle übrigen herangezogenen Serumarten haben sich als unwirksam erwiesen. Man hat es demnach mit einem für das Menschenserum spezifischen Phänomen zu tun, welches so außerordentlich fein ist, daß es sehr leicht ermöglicht,  $\frac{1}{1000}$  ccm, fast stets  $\frac{1}{10,000}$  und zuweilen noch  $\frac{1}{100,000}$  ccm Menschenserum nachzuweisen. Die Blutdifferenzierung gelang auch in Extrakten aus vor 3 Monaten an Leinwand angetrockneten Blutflecken.

Ob die Methode der WASSERMANN-UHLENHUTHschen überlegen ist, müssen weitere Verss. zeigen. Jedenfalls kann sie als Kontrolle und Ergänzung dieses Präzipitierungsverf. schon heute gelten. Der Mechanismus des beschriebenen Verf. wird von den Vf. auf die komplementbindende Funktion der mit spezifischen Ambozeptoren beladenen Eiweißkörper des Blutes zurückgeführt. (Berl. klin. Wochschr. 42. Nr. 44. Frankfurt a/M. Kgl. Inst. f. exper. Therapie. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

## Technische Chemie.

E. E. Basch, *Untersuchung eines Speisewasserreinigers*. Vf. unterzieht die Mitteilungen von REDENBACHER und ADAM (Z. f. ges. Brauw. 28. 757; C. 1905. II. 1836) einer kritischen Besprechung und weist auf einige auffällige Widersprüche in den Angaben betr. der in Anwendung kommenden Kalk- und Sodamengen hin. (Z. f. ges. Brauw. 29. 7—8. 30/12. 1905.) WOX.

E. Stütz, *Thermitanwendung in Amerika*. Vf. gibt einen ins einzelne gehenden Bericht von den Fortschritten, welche die Einführung des Thermits in 18 Monaten auf den verschiedensten Gebieten gemacht hat. (Journ. Franklin Inst. 160. 435 bis 454. Dez. [18/10.] 1905.) MEUSSER.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, *Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses*. (Zur Abhandlung von Dr. Winteler.) Verfasserin stellt gegenüber WINTELER (Z. f. angew. Ch. 18. 1655; C. 1905. II. 1516) fest, daß bei Ausführung des Kontaktprozesses mit Röstgasen nicht eine Zerstörung des Pt durch As Schwierigkeiten bereitet, sondern, wie zuerst von ihr erkannt wurde, daß As selbst in minimalen Mengen (als „Kontaktgift“) die katalytische Wirksamkeit der Platinkontaktmasse in hohem Maße und dauernd herabsetzt. (Z. f. angew. Ch. 18. 1902. 1/12. [5/11.] 1905. Ludwigshafen a. Rh.) BLOCH.

Georg Schliebs, *Ventilatoren im Schwefelsäurekammerbetrieb*. Für die Aufstellung von Ventilatoren im Schwefelsäurekammerbetrieb kommen besonders drei Plätze in Betracht: 1. Unmittelbar hinter den Öfen, noch vor dem Gloverturn; 2. Unmittelbar vor oder zwischen den Gay-Lussactürmen; 3. Zwischen Glover und erster Kammer. Stellung 1 arbeitet sehr gut, solange die Temperatur hoch genug ist, um Kondensation von  $As_2O_3$  zu verhindern, hat aber den Nachteil, daß der Ventilator mehr als das doppelte Gasvolumen als hinter dem Glover zu fördern hat. Stellung 2 ist die ungünstigste, da der Ventilator keine Besserung des Kammerganges oder Produktionserhöhung herbeiführt, wenn das System ausreichenden

natürlichen Zug mit guter Regulierung hat, und da er, wenn das System namentlich in seinem vorderen Teil große Zugwiderstände bietet, nur so weit Abhilfe schaffen kann, daß der Unterdruck in den Kammern den Betrieb nicht schädigt. Am günstigsten ist Stellung 3; man kann dabei mit beliebigem Zug in den Öfen, Staubkammer und Glover u. mit Über- oder Unterdruck in den Kammern arbeiten. Die Haltbarkeit der aus Hartblei oder verbleitem Gufseisen hergestellten Ventilatoren ist abhängig von dem durch die Umdrehungsgeschwindigkeit bedingten größeren oder geringeren mechanischen Angriff der S. auf das Pb.

Gegenüber der Abhandlung von LÜTY (Z. f. angew. Ch. 18. 1253; C. 1905. II. 934) betont Vf. folgendes: Bei der Anwendung eines geteilten Glovers ist nicht diese Teilung, sondern die Anwendung des Ventilators maßgebend. Ein Ventilator am Ende des Systems, der nach LÜTY nur durch Vorschaltung eines LUNGESCHEN Plattenturmes vor rascher Zerstörung geschützt werden kann, hielt sich dort 5 Jahre ohne Lungeturm und funktioniert seitdem zwischen Glover und erster Kammer. Wassereinspritzung wirkt nicht nur am besten bei hohen Kammern (LÜTY), sondern gibt bei niederen Kammern gleich gute Erfolge, die besten beim Tangentialsystem. (Z. f. angew. Ch. 18. 1900—2. 1/12. [20/9.] 1905. San Francisco.) BLOCH.

Otto N. Witt, *Über technisch-chemische Unterrichtslaboratorien und die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs*. (Rede bei Eröffnung des neuen technisch-chemischen Institutes der techn. Hochschule zu Charlottenburg). Redner schildert die unter besonderer Berücksichtigung der künftigen Lebensstellung der Studierenden erfolgte Einrichtung des Institutes, dann die Notwendigkeit und Geschichte der *Nutzbarmachung des Luftstickstoffs* für chemische Industrie u. landwirtschaftliche Düngung. Die grundlegende Beobachtung über die Oxydierbarkeit des Luftstickstoffs durch den Luftsauerstoff rührt nicht von BUNSEN, sondern von CAVENDISH (1781) her. Praktisch wird bisher das FRANKSche Verf. der Darst. von Calciumcyanamid (Kalkstickstoff), welches ohne weiteres als Düngemittel verwendbar ist, ausgeübt, wichtiger ist aber die Oxydation von N zu  $\text{HNO}_2$  nach BIRKELAND u. EYDE, welches Verf. vom Redner ausführlich erklärt, demonstriert und an Tafeln erläutert wird. Dieses zweite Verf. beruht darauf, daß der Flammenbogen eines mächtig hoch gespannten Wechselstromes in einem magnetischen Felde die Form einer Scheibe annimmt, in dem eine Reihenfolge von nach zwei Richtungen fliehenden Flammen zu Stande kommt. Und gerade diese von dem magnetischen Felde in der umgebenden Luft zerpeitschten Flammen veranlassen nach BIRKELAND eine außerordentlich starke Verbrennung des Luftstickstoffs. Die vertikale Wechselstromflammenscheibe wird nach EYDE in flache, mit Kupfer gepanzerte Öfen aus feuerfestem Ton eingeschlossen, durch welche ein kräftiger Strom von Luft gejagt wird. Der Ofen ist zwischen die Pole eines kräftigen, durch Gleichstrom erregten, dosenförmigen Elektromagneten eingebaut, die kupfernen, innen durch W. gekühlten Elektroden kommen sich so nahe, daß Kurzschluss eintreten würde, wenn nicht die zerblasende Wrkg. des magnetischen Feldes den nötigen Widerstand hervorbrächte. Der Ofen wird mit 5000 Volt Spannung betrieben, verbraucht 500—700 Kilowatt, die Flammenscheiben haben reichlich 2 m Durchmesser; neuerdings wird eine horizontale Anordnung der Flamme geprüft. Der derzeit in Notodden im Hitterdal in Norwegen befindliche technische Betrieb liefert 500—600 kg wasserfreie *Salpetersäure* pro Kilowattjahr.

Die den Öfen entströmende elektrisierte Luft ist ein Gemisch von O und N mit kaum 2% *Stickoxyd*, das durch überschüssigen O freiwillig in *Stickstoffperoxyd* (*Untersalpetersäure*) übergeht. Letzteres gibt in inniger Berührung mit W. Salpetersäure und NO, welches wieder zu  $\text{NO}_2$  oxydiert wird. Von großer Bedeutung ist die Absorptionsanlage. Die dem Ofen entströmenden heißen Gase werden ihrer

Wärme in nutzbringender Weise (Heizung von Dampfkesseln, Konzentration der erhaltenen Nitratlaugen, Antrieb von Dampfturbinen zwecks Elektrisierung der Luft) entkleidet, und durchwandern, so gekühlt, langsam grobe, mit feuerfesten Steinen ausgelegte Türme, in welchen  $\text{NO}$  sich zu  $\text{NO}_2$  oxydiert, gelangen dann in die Absorptionstürme aus Granit, die mit Quarz gefüllt sind, über welche ununterbrochen ein Strom über den Querschnitt gleichmäßig verteilten W. herabfließt. Die unten abfließende  $\text{HNO}_3$  wird durch Montjus immer wieder nach oben gedrückt u. reichert sich so bis zu einem Gehalt von 50% an. Den Wassertürmen folgen mit Kalkmilch gespeiste hölzerne Türme u. eine mit festem Kalk beschickte Kammer; hier wird das  $\text{NO}$ , das noch in den Gasen enthalten, teilweise auch zu  $\text{NO}_2$  oxydiert ist, als *Calciumnitrit* fixiert. Diese Laugen werden in geschlossenen App. mit einem Teil der in den Granittürmen gewonnenen  $\text{HNO}_3$  übersättigt, die dabei entweichenden konz. salpetrigen Gase werden in die Granittürme zurückgeleitet und dort leicht absorbiert. — Die verd.  $\text{HNO}_3$  wird mit Kalkstein neutralisiert, das  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  eingedampft, geschmolzen und in eiserne Trommeln abgelassen, wo es erstarrt. Das *Calciumnitrat* ist in Form des pulverigen und nur sehr wenig hygroskopischen *basischen Salzes* vorzüglich als Düngemittel verwendbar; es zerfällt im Ackerboden mit Feuchtigkeit u. Kohlensäure in Kalk und normales Nitrat und verdient namentlich für kalkarme Böden den Vorzug vor Chilesalpeter; es ist ferner von Perchlorat u. allen Chlor-Na-Verbb. frei. — Ebenso leicht kann der N der Luft durch Elektrisierung in Form von *Nitriten* gewonnen werden, was für die Farbenindustrie von Wichtigkeit ist. — Die Produktion in Notodden beträgt zurzeit per Tag 1500 kg wasserfreie  $\text{HNO}_3$ , oder die entsprechende Menge  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . (Die Chem. Ind. 28. 699—707. 1/12. [25/11.\*] 1905.) Bloch.

L. Franchet, *Untersuchungen über die Bildung der Metallreflexe auf der Oberfläche der Töpferwaren*. Vf. erzielte derartige Reflexe durch Zusatz von Ag-, Cu- und Bi-Salzen zu einer bei  $970^\circ$  verglasenden Glasur aus 12 Tln. Quarz, 10,5 Tln. Pegmatit, 2 Tln. Kaolin, 20 Tln. Sand, 30 Tln. Mennige, 19,2 Tln. Borax, je 2 Tln. Borsäure und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 1,8 Tln.  $\text{NaCl}$ . Verwendet wurden 3 Typen; Typ I. bestand aus 100 Tln. Glasur, 10 Tln. Kaolin und 2 Tln. Silbercarbonat, Typ II. aus 100 Tln. Glasur, 10 Tln. Kaolin, je 1 Tl. Zinkoxyd und Zinnoxidul, 0,5 Tln. Silbercarbonat und 3 Tln.  $\text{CuO}$ , Typ III. aus 100 Tln. Glasur, 10 Tln. Kaolin, 4 Tln. Bismutsubnitrat, 2 Tln. Silber- und 1 Tl. Kupfercarbonat. Die Glasur wurde in üblicher Weise auf die Steingutwaren aufgetragen und gebrannt. Die Reduktion, d. h. die Erzielung der Reflexe, gelang am besten durch Einw. von Leuchtgas auf die bis zur beginnenden Rotglut abgekühlten Waren. Die Reduktion ist in 10 Minuten erreicht, die Einw. darf 30 Minuten nicht übersteigen. Bei der Reduktion der Silberglasur entsteht zunächst ein metallischer Messing-, dann ein ebensolcher Goldton, weiterhin bilden sich wenig- oder nichtmetallische, gelbbraune, braunschwarze und schwarze Töne. Typ III. liefert eine perlmutterglänzende, blaue, eine Mischung von Typ I. und III. eine grüne Tönung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1020—22. [11/12.\* 1905.]) DÜSTERBEHN.

L. Franchet, *Über die von den Arabern zur Herstellung von Metallreflexen auf Glasuren benutzten Verfahren*. (Vgl. vorst. Ref.) Das im 9. Jahrhundert von den Arabern, später von den Mauren und im Mittelalter in Südfrankreich und Italien benutzte Verf. bestand darin, wie 2 alte Handschriften melden, ein Gemisch von 26,87 Tln.  $\text{CaS}$ , 1,15 Tln.  $\text{Ag}_2\text{S}$  und 71,98 Tln. Ocker (arabische Formel), bezw. aus 24,74 Tln.  $\text{CuS}$ , 1,03 Tln.  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 24,74 Tln.  $\text{HgS}$  u. 49,49 Tln. Ocker (italienische Formel) mit Essig anzureiben, die M. auf die bereits glasierten Gefäße aufzustreichen, sie nochmals bei etwas niedrigerer Temperatur zu brennen und sodann

die Reduktion durch den Rauch von grünem Ginster zu bewirken. — Vf. hat folgende 6 Formeln für die Herst. dieser Metallreflexe aufgestellt: 1. 30 Tle. Kupfercarbonat, 70 Tle. Ocker. — 2. 28 Tle. Kupfercarbonat, 2 Tle. Silbercarbonat, 70 Tle. Ocker. — 3. 3 Tle. Silbercarbonat, 12 Tle. Wismutsubnitrat, 85 Tle. Ocker. — 4. 5 Tle. Kupferoxalat, 1 Tl. Silbercarbonat, 10 Tle. Wismutsubnitrat, 84 Tle. Ocker. — 5. 20 Tle.  $\text{CuS}$ , 25 Tle.  $\text{SnO}$ , 55 Tle. Ocker. — 6. 95 Tle. Kupfercarbonat, 5 Tle. Silbercarbonat. Das Silbercarbonat kann durch  $\text{AgCl}$  ersetzt werden. — Das betreffende Gemisch wurde mit etwas Tragant angerieben, die M. mit W. verdünnt und auf die glasierten Töpferwaren aufgestrichen. Die so vorbereiteten Gefäße wurden dann von neuem bei  $650^\circ$  gebrannt und nach einem der vom Vf. kürzlich beschriebenen Verf. (durch Brennstoffe, wie Holz, Kohle, Harz, Teer, bezw. durch Leuchtgas oder Zucker) reduziert. Die erhaltenen verschiedenartigen Metallreflexe stimmten mit denjenigen der Araber und Italiener völlig überein. Die Ggw. von freiem oder gebundenem S ist also unnötig, ferner können sämtliche anorganische und organische Cu- und Ag-Salze verwendet werden, auch ist der Zusatz von Ocker entbehrlich. Zinnober ist ohne Einfluss auf den Prozess, irgend ein Pflanzenschleim ist dem Essig vorzuziehen, auch die Verwendung von Ginster ist nicht absolut erforderlich. — Die Intensität und Tönung der Reflexe hängt ab von der Dauer der Reduktion und der Art der Glasur. Die Glasuren mit Cu, Fe, Sb und Ni als Farbgrundlage sind, vor allem wenn Sn zugegen ist, die geeignetsten zur Herst. von Reflexen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1237—40. [26/12.\* 1905.])

DÜSTERBEHN.

F. Foerster, *Über das Gießen des Tons*. Die vielen Bemühungen, Tongefäße durch Gießen zu formen, sind dadurch erfolgreich geworden, daß man den Ton mit W. von geringem Gehalt an starkem, einbasischen Alkali aufschwemmte und im Gipsgefäß unter gewissen Vorsichtsmaßregeln einbrachte, wenn die Glasierbarkeit erhalten bleiben sollte. Durch den Alkalizusatz konnte die Gießbarkeit des Tons schon mit 40—45 % W. erzielt werden. Dieses Verf. hat sich auch bei der Herst. von Glashafen mit Tönen, die durch Chamotte gemagert worden waren, nach dem Vorschlage von WEBER bewährt. Bisher war das gleiche Ziel durch das „Faulen“ des Tons erzielt worden, jedenfalls auch dann dadurch, daß z. B. aus Feldspat Alkali in Lsg. ging. Vf. versucht, eine theoretische Deutung der Alkali-Wrkg. zu geben, indem er von der Überzeugung ausgeht, es bei den Tönen mit den kolloidalen sehr nahe verwandten Stoffen zu tun zu haben. Die Wesensgleichheit wird durch das Verhalten unter dem Einfluß eines elektrischen Gefälles dargestellt, die Elektroosmose wird besprochen und der in elektrischer Beziehung u. im Verhalten gegen Elektrolyte hervortretende Gegensatz. Die hier interessierende Tonaufschwemmung, ist eine solche negativ geladener Teilchen, wird durch  $\text{SS}$  gefällt, durch kleine Alkalimengen erhalten, wie ja das Experiment der leichteren Gießbarkeit beweist.

In einer Reihe von Verss. an verschiedenen Tönen wurden die quantitativen Beziehungen der Wassermengen mit und ohne Alkali aufgesucht, welche die Gießbarkeit zur Folge hatten. Dabei zeigte sich der Zusammenhang zwischen Gießbarkeit der Tone und Grad der Verteilbarkeit in W., da nur die feinsten, schwer absetzenden, nicht filtrierbaren Tone die Eigenschaft haben, daß ihre Gießbarkeit durch Alkali beträchtlich erhöht wird. Durch  $\frac{1}{30}$ -n. Kalkwasser wird die Gießbarkeit nicht erhöht, sondern dadurch sogar die Wrkg. des Alkalis herabgesetzt. Zusätze von Verbb., welche den Kalkgehalt vermindern oder beseitigen, lassen aber die Wrkg. des Alkalis wieder in Erscheinung treten. Hierdurch erklärt sich daher, daß eine ca.  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. genügt, die störende Wrkg. des  $\text{Ca}^{++}$  im Löhthainer Ton so weit zurückzudrängen, also kaum 10 % der im gleichen Volumen vorhandenen Hydroxylionen einer  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{NaOH}$  zur Verflüssigung genügt. Der

Umstand, daß die Glasierbarkeit beim unvorsichtigen Eingießen in die Gipsform leidet, ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß dabei größere Mengen Gips gel. werden und die Verflüssigung plötzlich aufheben. (Die Chem. Ind. 28. 733—40. 15/12. 1905.)

MEUSSER.

A. E. Outerbridge, *Neueste Fortschritte in der Metallurgie*. Eine Ansprache, welche an die Mitglieder der Mining and Metallurgical Section of the Franklin Institut über Stahl, dessen Nebenprodukte, Eisen-Silicium, Aluminium etc. gerichtet wurde. (Journ. Franklin Inst. 160. 401—20. Dez. [19/10.] 1905.)

MEUSSER.

Henry Louis, *Die Aufbereitung der Erze*. In dem Vortrage werden die verschiedenen Aufbereitungsmethoden kurz geschildert. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 1208 bis 1212. [9/11. 1905].)

ETZOLD.

Ernst Kraynik, *Hochfengase beim Hängen der Gichten*. Bekanntlich üben eigenartige, noch nicht genügend aufgeklärte chemische Vorgänge beim Hängen der Gichten im Hochofen einen bedeutenden Einfluß auf die Zus. der Gase aus. Betriebsanalysen der in der Zeit derartiger Störungen an der Gicht entnommenen Gasproben zeigten, daß derartige Gase größere Mengen Sauerstoff als beim n. Betriebe, und ferner größere Schwankungen im Gehalt an CO und CO<sub>2</sub> aufwiesen u. schwere KW-stoffe enthielten. Der beträchtliche O-Gehalt der Gase rührt wahrscheinlich aus dem Winde her; bei den Schwankungen des CO- und CO<sub>2</sub>-Gehaltes handelt es sich wohl um die bekannte Erscheinung des Hin- und Herschwankens der Reduktionsvorgänge, während das Auftreten schwerer KW-stoffe nur in den Proben beobachtet wurde, die an der Gicht entnommen wurden, aber nie in Proben aus der Leitung. Bei Ggw. größerer Mengen schwerer KW-stoffe entströmte das Gas dem Probenabnehmerohr als schwerer Nebel von fettigen Wasserdämpfen u. verschmierte ein mit Glaswolle gefülltes, in den Gasstrom eingeschaltetes Glasrohr alsbald durch ölige Kohlenstaubteilchen. Der zur B. dieser KW-stoffe notwendige H stammt wahrscheinlich aus der Feuchtigkeit der Erze (5—30%). Übrigens ließen sich neben den schweren KW-stoffen noch sogar reichliche Mengen ungebundenen H nachweisen. Jedenfalls wird man durch regelmäßige Gasanalyse nach Vf. die geringste Störung, namentlich aber Hochofenexplosionen, vorher erkennen können. (Stahl u. Eisen 25. 1437—39. 15/12. 1905.)

ROTH-Breslau.

C. Dichmann, *Über die Verarbeitung flüssigen Roheisens im basisch zugestellten Martinofen*. Vf. tut an praktischen Beispielen dar, daß der Martinofen alle anderen für die Stahlerzeugung benutzten App. übertrifft, da er fast unabhängig im Betriebe von den Schwankungen der Hochöfen sich zeigt. Auch bei Beibehaltung der alten Arbeitsweise, wonach der Einsatz vom Beginn des Chargierens bis zum Abstich des fertigen Materials in demselben Ofen verbleibt, dortselbst fertig gemacht u. alsdann bis zum letzten Rest vergossen wird, ist der gewöhnliche basische Martinofen im Stande, sowohl in Bezug auf die Produktionssteigerung, als auch auf die Höhe des Ausbringens dieselben günstigen Resultate zu erzielen, welche der Talbotprozeß und das BERTRAND-THIELSche Verf. für sich in Anspruch nehmen. (Stahl u. Eisen 25. 1337—46. 1/12. und 1429—37. 15/12. 1905. Jurjewski-Sawod.)

ROTH-Breslau.

Lawrence Addicks, *Elektrolytisches Kupfer*. Vf. bespricht die Verwendungsarten von Kupfer, das besonders in der Elektrizitätsindustrie eine große Rolle spielt u. dazu sehr rein sein muß. Geeignet ist dazu hauptsächlich Elektrolytkupfer, welches nach bekanntem Verf. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> höherer Konzentration leicht von Verunreinigungen befreit und auf einen Gehalt von 99,93 Cu gebracht werden kann.

Allerdings erniedrigt eine Verunreinigung von 0,0013 % As oder 0,0071 % Sb die Leitfähigkeit um 1 %, während gerade diese Elemente schwierig zu beseitigen sind. Eine graphische Darst. zeigt im Original den Einfluss der Verunreinigungen von Ag, Au, Bi, Pb, S, Te, O, Zn, Li-Sn, Fe, Sb, Al, As, P auf die Leitfähigkeit. Eine zweite Kurventafel gibt ein Bild von den Widerständen im Elektrolyten  $H_2SO_4$  mit 3 %  $CuSO_4$ ; ein zu großer Gehalt an letzterem setzt die Leitfähigkeit beträchtlich herab. Die S. soll nicht stärker als 13 %ig sein. Der Übergangswiderstand ist am größten bei stark sauren Elektrolyten und niedrigen Temperaturen. Die auftretenden Widerstände verteilen sich etwa folgendermaßen. An den Metallen 15 %, im Elektrolyten, inklusive Übergangswiderstand, 60 %, Kontakte 20 %, C. E. M. F. 5 %. Gewöhnlich beträgt die Stromdichte 12—13 Amp. pro Quadratfuß, bei bewegtem Elektrolyten, in manchen Anstalten, 17—20 Amp. Die Leitfähigkeit von Drähten und Barren ist niemals so groß als die des Kathodekupfers, das zu ihrer Herstellung diente. Mit der Besprechung der Schmelzung des Kupfers unter Oxydation und Reduktion und der günstigsten Bedingungen nach Anordnung der Bäder, besonders nach dem „Vielfachsystem“, schließt der Vf. (Journ. Franklin Inst. 160. 421—83. Dez. [12/10.] 1905.)

MEUSSER.

H. Pellet, *Die Verluste bei der Diffusion. Die Aufbewahrung des Rübenbreies. Die Aufbewahrung des Diffusionssaftes.* Im Anschluss an frühere Mitteilungen von H. u. L. PELLET (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 22. 993 und 1258; C. 1905. II. 362 u. 795) weist Vf. darauf hin, daß MINZ in Übereinstimmung mit früheren Befunden des Vfs. bei gewöhnlicher Analyse mittels h. wss. Digestion u. bei der Analyse nach wss. Digestion ohne Bleiessig (die Kolben wurden fast unter den gleichen Bedingungen wie bei der Diffusion vor der Klärung mit Bleiessig erhitzt) identische Resultate erhalten hat.

Die weiteren Untersuchungen von MINZ, nach denen *Zuckerverluste* bei der Aufbewahrung des Rübenbreies in geschlossenen Gefäßen sich erst erheblich später bemerkbar machten als in offenen, in denen sie bereits nach 4 Stunden 0,10 % erreichten, stehen ebenfalls im Einklang mit früheren Beobachtungen des Vfs.

Wie CLAASEN gefunden hat, wird die Konservierung des Diffusionssaftes durch antiseptische Mittel nicht sichergestellt. Zu der neuerdings von HERMANN empfohlenen häufigen Probenahme mit sofortiger Analyse bemerkt Vf., daß die gezogenen Muster bei möglichst beschleunigter Abkühlung sich ohne Nachtteil 2 Stdn. aufheben lassen, und daß die Konservierung sich noch viel länger ausdehnen läßt, wenn nur sorgfältigst gereinigte Gefäße verwendet werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 537—41. November 1905.)

MACH.

René Vasseur, *Die „Redos“, ihre Anwendung in der Zuckerfabrik und in der Raffinerie.* Vf. berichtet über die günstigen Resultate, die man mit der in letzter Zeit sehr in Aufnahme kommenden Anwendung des neutralen kristallisierten *Calciumhydrogensulfits*,  $CaS_2O_4$ , dessen technische Reindarst. in haltbarer Form DESCAMPS gelungen ist, u. das kurz mit „Redo“ bezeichnet wird, erzielt hat. Das Prod., das sich in alkal. Lsg. unter B. von  $CaSO_3$  u.  $H_2$  zersetzt, wirkt antiseptisch, vermindert die Viskosität, entfärbt fast vollständig und anhaltend u. bewirkt keine Inversion. In Rücksicht auf die bequeme Anwendung, die keine Änderung der gewöhnlichen Fabrikationsweise bedingt, und auf die ökonomischen Vorteile, für die Vf. einige Berechnungen aufstellt, verdient das Produkt nach Vf. weitgehendste Beachtung. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 541—45. Nov. 1905.)

MACH.

H. Schnegg, *Formaldehyd als Desinfektionsmittel für den Brauereibetrieb.* Vf. zeigt, daß sich Formaldehyd noch in einer Verdünnung bis  $\frac{1}{2}$  % sehr gut zur

Desinfektion von Leitungen aus Metall und Gummi, Holzgefäßen, Wandungen, Pflastern etc. in Brauereien eignet. Bei seiner starken keimtötenden und entwicklungshemmenden Kraft genügt neben einer gründlichen mechanischen und Wasserreinigung unter Umständen schon eine Einwirkungsdauer von 2 Stdn.; längere, bis 24 Stdn. dauernde Desinfektion erhöht die Wirksamkeit. Die Wrkg. ist so anhaltend, daß in allgemeinen eine wöchentlich einmalige Desinfektion auch in der wärmeren Jahreszeit zur Vermeidung einer größeren Organismenansammlung genügt. Metalle, Gummi, Holz, Bottichlack etc. werden nicht angegriffen. Für die Anwendung von Formaldehyd sprechen ferner seine fast unbegrenzte Haltbarkeit, seine Unschädlichkeit, die Eigenschaft, durch einmalige Benutzung an desinfizierender Kraft fast nichts einzubüßen, u. sein geringer Preis. Der Geruch macht sich bei Verwendung einer  $\frac{1}{2}\%$ ig. Lsg. in keiner Weise unangenehm bemerkbar. (Z. f. ges. Brauw. 28. 807—10. 820—24. 1/12. 8/12. 1905. Weihenstephan.) BLOCH.

Hermann Kropff, *Betrachtungen über das Darrren*. Nach einer kurzen Besprechung der Prozesse, die sich während des Darrrens im Grünmalz abspielen, kritisiert Vf. einige Arten der Ausführung von Darranlagen, die den aufgestellten Grundsätzen nicht entsprechen. Eine gute Darre ist wie folgt zu bauen und zu leiten: Da die Oberhorde der Zweihordendarre diejenige ist, auf welcher der Charakter des Malzes vorbereitet wird, so muß vor allen Dingen dafür gesorgt sein, daß hier ein ganz gleichmäßiges Trocknen vor sich gehen kann, daß die Temperatur unter dieser, bezw. im Malz auf der Oberhorde unabhängig von der Unterhorde beliebig reguliert werden u. man beliebig schnell oder langsam trocknen kann, daß auch die Temperatur an allen Stellen der Ober- und Unterhorde möglichst gleich ist. Das Darren soll, sowohl bei hellem, als auch bei dunklem Malz so lange bei schärfstem Luftzuge und niedrigster Temperatur erfolgen, bis die Hälfte des im Grünmalz vorhanden gewesenen W. entzogen ist, damit so wenig als nur möglich von dem im Malz vorhandenen unl. Eiweiß in l. nicht gerinnbares Eiweiß übergeführt wird. Von diesem Zeitpunkt muß in der Behandlung der Malze eine wesentliche Verschiedenheit eintreten. Helles Malz soll nun bei kräftigem Luftzuge und langsam steigender Temperatur auf der Oberhorde so lange weiter gedarrt werden, bis der Wassergehalt auf etwa 6% gesunken u. die Temperatur im Malz auf etwa 50° gestiegen ist. Nun wird es auf der Unterhorde innerhalb 8 Stunden auf etwa 80° erhitzt u. 4 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten, damit möglichst viel von dem vorhandenen l. Eiweiß in gerinnbares überführt werden kann. Das dunkle Malz dagegen soll, wenn es nur noch etwa 20% Feuchtigkeit enthält, bei möglichst geringer Luftzufuhr schnell auf 67—70° erhitzt werden, um die B. derjenigen Zuckerarten zu begünstigen, welche dem Charakter des dunklen Malzes entsprechen. Ist dieses in genügender Weise geschehen, das Malz auf der Unterhorde aber noch nicht fertig gedarrt, so muß der Weiterbildung der besonderen Zuckerarten durch vermehrte Luftzufuhr u. Temperaturerniedrigung vorgebeugt werden. Auf der unteren Horde soll dann das Malz bei steigender Temperatur und allmählich verringerter Ventilation weiter gedarrt werden, um schließlich bei einem Wassergehalt von etwa 3—4% und etwa 100° mehrere Stunden lang abgedarrt zu werden. Auf solche Weise lassen sich Malze mit viel l. nicht gerinnbarem Eiweiß, die stets Störungen im Betriebe geben, vermeiden. (Wechschr. f. Brauerei 23. 1—3. 6/1. Erfurt.) Woy.

Wilhelm Biltz, *Beiträge zur Theorie des Färbvorganges*. IV. Mitteilung: *Zur Kenntnis der Farblacke*. Gemeinschaftlich mit Kurt Utescher. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4143—49. 29/12. [2/12.]1905. — C. 1905. II. 1842.) PRAGER.

**L. E. Andés**, *Surrogate in der Lackfabrikation*. Vf. bespricht die in der Lackindustrie aufkommenden und üblichen Surrogate, deren Darst. und Anwendung zur Herst. neuer, billiger Prodd. man im allgemeinen als einen Fortschritt bezeichnen muß. Die Verschneidung guter Fabrikate mit derartigen Surrogaten ist natürlich durchaus zu verurteilen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 9—10. Januar.)  
ROTH-Breslau.

**A. M. Wright**, *Analysen neuseeländischer Kohlen*. Es werden 14 Analysen von Steinkohlen und 4 von Braunkohlen angeführt, nach denen die Kohlen teils jeder Konkurrenz gewachsen sind, teils nur lokalen Wert besitzen. In der Diskussion wird für die vollkommene Oxydation des S das Rösten mit Natriumcarbonat empfohlen. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 1213—14. [13/9. 1905]. Sydney.)  
ETZOLD.

**E. Ott**, *Die Verwertung des Gaswassers in kleineren Betrieben*. In kleineren Gaswerken lohnt sich meist weder der Transport des Rohwassers, noch dessen Aufarbeitung durch Dest. Da auch das bloße Unschädlichmachen größere Schwierigkeiten bereitet, schlägt Vf. als das Einfachste für solche Werke die Überführung des  $\text{NH}_3$  in ein fixes Salz vor, u. zwar durch direkten Säurezusatz u. nachfolgendes Eindampfen der erhaltenen verd. Sole durch irgendwelche Abhitze (heisse Rauchgase.) Als SS. verwendet man am besten Schwefel- oder Salzsäure billiger Herkunft (Abfallsäuren). Bezüglich der technischen Seite dieses Vorschlages verbreitet sich Vf. in ausführlicher Weise. (J. f. Gasbel. 48. 902 u. 1157—58. 7/10. u. 30/12. 1905. Zürich. Gaswerk.)  
HÖNIGSBERGER.

**Johannes Paessler**, *Über Kamatchilrinde*. Diese von Saipan, einer Insel der Marianen, stammende Rinde ist bereits im Tropenpflanzer (1904. Nr. 12) kurz beschrieben worden. Danach handelt es sich um die Rinde von *Pithecolobium dulce*, einem zu den Leguminosen, Abteilung der Mimoseen, gehörigen, ursprünglich aus Mexiko stammenden Baum. FENDLER hatte bei der Analyse einen Gerbstoffgehalt von rund 25% festgestellt. Vf. fand, daß die Rinde von älteren und von jüngeren Stämmen fast den gleichen Gerbstoffgehalt aufwies, 27,7, bzw. 27,4%, neben 4,3, bzw. 5,8% Nichtgerbstoff, 55,0—53,8% Unl. und 13% W. Ein anderes gutes Durchschnittsmuster enthielt 29,3% gerbende Substanz, von der 23% ll. war, und 56% Nichtgerbstoffe, von denen 0,2% traubenzucker- und 0,4% rohrzuckerartige Stoffe waren. Danach ist Kamatchilrinde für solche Leder, bei deren Gerbung eine reichliche Säurebildung erwünscht ist, wie z. B. Unterleder, weniger geeignet. Kamatchilrinde gibt dem Leder eine sehr lichte Farbe, die aber unter Einw. des Lichtes allmählich rot wird, wie das ja auch bei anderen Gerbstoffen, z. B. dem Quebrachoholz, einzutreten pflegt. Bei praktischen, von MENSING ausgeführten Gerbverss. ergab sich, daß die Kamatchilrinde sich zur Gerbung von Oberleder verwenden läßt, daß man aber in der Praxis sie zweckmäßig in Kombination mit anderen Gerbmaterien, wie z. B. Eichen- und Fichtenlohe, benutzen wird. Man hat es nach Vf. wie bei der Malettorinde (vgl. Vf., Collegium 1905. 224. 232. 237; C. 1905. II. 723) mit einem sehr beachtenswerten Gerbmaterien zu tun, das, wenn es in genügender Menge u. zu mäßigem Preise zu beschaffen wäre, sicher eine Stellung in der Lederindustrie sich erobern würde. (Collegium 1905. 397—404. 16/12. 1905. Freiberg i/S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.)  
ROTH-Breslau.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

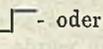
Kl. 1a. Nr. 166469 vom 3/1. 1905. [21/12. 1905].

Henry Livingston Sulman, Hugh Fitzalis Kirkpatrick Picard und John Ballot, London, *Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzen unter Verwendung von Öl und Wasser*. Das bekannte Verf. der Aufbereitung von Erzen unter Verwendung von Öl u. W. soll nun in der Weise ausgeführt werden, daß das zerkleinerte, in W. oder wss. Lsgg. unter Zugabe von nur wenig Öl oder dergleichen zwecks Ölung sämtlicher oder bestimmter Metalle oder Metallverb. durch Verrühren behandelte Erz zunächst der freien Luft oder einer sonstigen Atmosphäre, zweckmäßig außerhalb des Verrührungsbades ausgesetzt u. dann erst auf eine Wasseroberfläche geführt oder mit W. geschlemmt wird. Die Ölschicht auf den Erzteilchen muß so gering sein, daß dieselben dadurch ohne die nachfolgende Luftbehandlung noch nicht zum Schwimmen gebracht werden; erst durch die nachfolgende Luftbehandlung werden sie nun befähigt, mit Leichtigkeit abgeschwemmt und von dem Gang und den ungeöhlten Teilchen vollkommen getrennt zu werden, da letztere u. der Gang sofort in den frischen Wassermengen untersinken. Wird dieses angesäuert, so werden durch dasselbe etwa zufällig mit geölte Gang- oder ähnliche Teilchen, welche nicht geölt werden sollen, entölt und dadurch zum Sinken veranlaßt. Das Verf. wird mittels eines quergeneigten Rüttelschleimherdes ausgeführt (vergl. auch die Pat. 163 750 und 164 605; C. 1905. II. 1297 und 1613).

Kl. 8k. Nr. 166350 vom 12/5. 1904. [22/12. 1905].

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a/M., *Verfahren zum Wasserdichtmachen von Faserstoffen (Gespinsten, Geweben, Leder, Papier und dergleichen)*. Um Faserstoffe poröswasserdicht zu machen, werden sie zuerst mit wss. Emulsionen aus Ammoniumsalzen wasserunlöslicher Fettsäuren oder Harzsäuren einerseits und Fetten, Wachsen, festen KW-stoffen, Paraffin, Ceresin oder dergleichen, event. unter Zugabe von Ölen andererseits in der Wärme getränkt u. hierauf, vorteilhaft in der Wärme, getrocknet, um aus den Ammoniumsalzen das Ammoniak abzuspalten und zuletzt heiß behandelt (gebügelt, kalandriert oder dergleichen). Auf diese Weise werden die in wasserlösliche Form auf die Faser gebrachten Imprägnierungsmittel auf dieser selbst fixiert.

Kl. 12h. Nr. 165486 vom 6/11. 1902. [13/12. 1905].

Karl Kellner, Wien, *Elektroden für elektrolytische Apparate*. Die neuen Elektroden sollen bei solchen elektrolytischen Apparaten verwendet werden, welche der Herst. von Verb. dienen, die sich durch die Vereinigung der Kathoden- und der Anodenprodd. bilden; es soll dabei verhindert werden, daß die gebildete Verb., insbesondere das bei der Elektrolyse von Kochsalzlagg. gebildete *Hypochlorit* durch anodische Oxydation oder kathodische Reduktion wieder zerstört wird. Dies wird dadurch erreicht, daß die Elektroden - oder förmig und entweder voll oder gitterförmig aus einem oder aus zwei verschiedenen Stoffen angefertigt werden, und in dem aus mehreren durch Scheidewände getrennten Zellen bestehenden App. derart angeordnet sind, daß niedere Zwischenwände von denselben in der Art durchdrungen oder überbrückt werden, daß der obere Teil einer solchen Elektrode über den unteren der nächstfolgenden zu liegen kommt, so daß die beiden Teile einer Elektrode mit entgegengesetzten Vorzeichen funktionieren.

Kl. 121. Nr. 165278 vom 14/7. 1904. [2/12. 1905].

Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt vorm. Roessler, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Zinkperborat*. Haltbare Perborate, ausser den Alkalisalzen, sind bisher nicht dargestellt; überraschender Weise lassen sich nun aber Salze des Zinks mit der Überborsäure von unbegrenzter Haltbarkeit verhältnismässig leicht erhalten, wenn man *Natriumsuperoxyd* oder *Natriumsuperoxydhydrat* und *Borsäure* oder *Natriumperborat* auf Zinksalze, oder *Zinksuperoxydhydrat* auf Borsäure einwirken lässt. Die Ausbeute an aktivem Sauerstoff ist nicht weit von der theoretischen entfernt, d. h. man erhält den grössten Teil des als Superoxyd angewendeten aktiven Sauerstoffs in Form von Zinkperborat, was bei der Darst. des Zinksuperoxyds bekanntlich nicht der Fall ist. Ausserdem übersteigt der Gehalt an aktivem Sauerstoff in dem neuen Körper beträchtlich den des Zinksuperoxyds, so dass sich schon daraus eine wesentliche Anteilnahme der Borsäure an der Reaktion ergibt. Die so erhaltenen neuen Körper stellen weisse, amorphe, lockere Pulver dar, die sich ganz so verhalten wie Zinkborate, indem sie beim Auswaschen Borsäure an die Waschflüssigkeit abgeben, wozu auch eine geringe Menge an aktivem Sauerstoff tritt. Das Prod. soll vorzugsweise in der Medizin (Dermatologie) Verwendung finden, wozu es ja seiner Zus. nach in hervorragender Weise geeignet ist.

Kl. 121. Nr. 165279 vom 30/10. 1904. [2/12. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165278 vom 14/7. 1904; vgl. vorstehend.)

Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Magnesiumperborat*. In gleicher Weise wie nach dem Hauptpatent lässt sich nun auch Magnesiumperborat darstellen, wenn man in den dort beschriebenen Verff. die Zinksalze durch Magnesiumsalze ersetzt. Das bisher noch nicht bekannte Magnesiumperborat ist ein weisses, amorphes Nd. und gleicht, abgesehen von seinem Gehalt an aktivem Sauerstoff, in seinen wesentlichen Eigenschaften dem Magnesiumborat. Beim längeren Behandeln mit W. geht saures Magnesiumperborat in Lsg. unter Hinterlassung von basischen Magnesiumperborat, so dass man allein durch Behandeln mit W. ein mehr oder weniger basisches, d. h. eine wechselnde Menge von Borsäure und aktivem Sauerstoff enthaltendes Prod. erhält. Dass im vorliegenden Prod. wirklich Magnesiumperborat und nicht nur ein Gemenge von Magnesiumsuperoxyd und Borsäure vorliegt, folgt, abgesehen von den äusseren und chemischen Eigenschaften des neuen Körpers, auch daraus, dass die Ausbeute an aktivem Sauerstoff fast theoretisch ist, d. h. man erhält den grössten Teil des als Superoxyd angewendeten aktiven Sauerstoffs in Form von Magnesiumperborat, während beim Magnesiumsuperoxyd die Ausbeute bekanntlich sehr viel zu wünschen übrig lässt. Ausserdem ist, was praktisch sehr in Betracht kommt, der Gehalt an aktivem Sauerstoff in Magnesiumperboraten wesentlich höher als bei dem Magnesiumsuperoxyd. Das Magnesiumperborat ist von grosser Haltbarkeit und soll in der Medizin und Bleicherei Verwendung finden.

Kl. 121. Nr. 166152 vom 14/8. 1903. [8/12. 1905].

Adolf Wultze, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Kohlensäure*. Bei diesem Verf. zur Darst. von *Kohlensäure* wird zunächst *Kohlenoxyd*, bezw. solches enthaltende Gase erzeugt, welche dann unter Ausnutzung der Verbrennungswärme zu Kohlensäure verbrannt werden. Dabei wird das aus einem Generator austretende Kohlenoxyd, bezw. kohlenoxydhaltige Gas derart geteilt abgeführt, dass der eine Teil in h. Zustande durch eine Luftpumpe zunächst zur Verbrennungskammer, dann zum Kocher zum Zwecke der Auskochung der Kohlensäure-(Bicar-

bonat-)lauge, u. schliesslich zum mit Carbonatlauge gespeisten Absorber gesogen wird; der andere Teil dagegen wird von einem Explosionsmotor, dessen Abgase sich mit dem ersten Teil der Generatorgase in oder vor der Verbrennungskammer vereinigen, angesogen, um mittels dieses zweiten Teiles der Gase die für den Betrieb (Luftpumpe etc.) notwendige mechanische Kraft gleichzeitig zu schaffen. Es wird also durch eine Minderzuführung von Sauerstoff, als zur direkten Kohlensäuredarstellung nötig, zunächst ein Zwischenprod. erzeugt, dessen chemische Eigenschaften eine Energieaufspeicherung bedingen. Diese Energie, welche bei direkter Kohlensäuredarstellung im Generator lediglich einen heisseren Generatorgang zur Folge hätte, also einen gewissen Übelstand herbeiführen würde, der nur schwer durch Ausnutzung der hohen Temperatur kompensiert werden könnte, ist also hier zunächst örtlich verlegt, dann aber auch gleichzeitig örtlich geteilt worden, indem sie, statt im Generator verhältnismässig wertlos zu bleiben, an zwei anderen Orten mit ausserordentlich technischem und wirtschaftlichem Vorteil benutzt werden kann. Die ausserhalb des Generators verlegte und dort ausgelöste Energie wird an zwei verschiedenen Stellen verwendet, einmal zur Beheizung des Auskochkessels für die gesättigten Kohlensäurelauge und dann an anderer Stelle als Quelle für die mechanische Kraft, welche im Betriebe des Systems gebraucht wird.

**Kl. 121. Nr. 166153** vom 23/10. 1903. [8/12. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 166152 vom 14/8. 1903; vgl. vorstehend.)

**Adolf Wultze**, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Kohlensäure.*

Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, dass die zur Verbrennung der vom Generator direkt der Verbrennungskammer zugeführten Gase bestimmte Luft ganz oder teilweise in die Rohrleitung hinter dem Explosionsmotor eingeführt und auf diesem Umwege zur Verbrennungskammer geleitet wird. Hierdurch werden die Abgase hinter dem Explosionsmotor derart verdünnt, dass etwa unverbrannt entweichenden Gasgemischen die Explosibilität genommen ist.

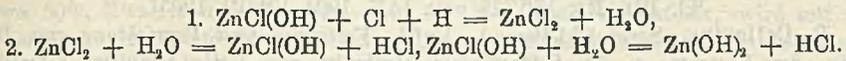
**Kl. 121. Nr. 166557** vom 3/6. 1904. [18/12. 1905].

**Georg Krell**, Bruchhausen bei Hüsten i. Westf., *Einrichtung zur Konzentration von Schwefelsäure.* Die Einrichtung bezweckt eine leichtere Reinigung derjenigen Schwefelsäurekonzentratoren, bei welchen die Schwefelsäure beim Durchfliessen durch eiserne Rohre erhitzt wird. In einem Bleibade liegen mehrere, miteinander durch Kniestücke verbundene Eisenrohre, welche die S. nacheinander durchfließt. Jedes dieser Eisenrohre ist an einem seiner Enden mit einem nach unten gebenden Stutzen versehen, an den sich je ein Schlamm-sammler anschliesst, ein Gefäss, welches, abgesehen von einem an seinem unteren Ende vorgesehenen Mannlochstutzen zur Entfernung des Schlammes, im übrigen vollkommen geschlossen ist. Dieser Schlamm-sammler ist dauernd und ganz mit Schwefelsäure gefüllt, welche, da sie vollkommen ausserhalb der Säurezirkulation liegt, auch kalt bleibt. Ferner ist an der Stirnwand jedes einzelnen Rohres, und zwar am oberen Teil, eine verschliessbare Öffnung angebracht, durch die ein geeignetes Instrument eingeführt werden kann, um den Schlamm zum Schlamm-sammler-stutzen heranzuziehen u. so das Schlamm-sammeln zu befördern. Der Niveaubalter des ganzen Systems wird, um das Innere der Rohre für die Bewegung des Schlamm-schabers freizuhalten, am besten in bekannter Weise ausserhalb des Systems angebracht.

**Kl. 121. Nr. 166598** vom 1/7. 1903. [19/12. 1905].

**Ernst Hoppe**, Leipzig, *Verfahren zur Darstellung von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure aus ihren Bestandteilen.* Zur Darst. von Salzsäure u. Bromwasserstoffsäure aus ihren Bestandteilen bringt man das Gemisch der Bestandteile in

feuchtem Zustande mit durch W. in der Wärme zersetzlichen Metallchloriden, bezw. -bromiden in der Wärme in Wechselwrkg. Die Rkk. verlaufen z. B. bei Anwendung von Zinkverbb. nach folgenden Gleichungen:



Die technische Darst. kann in verschiedener Weise geschehen. So kann man das vorzugsweise bei der Elektrolyse von Kochsalz-, Chlorkalium- und ähnlichen Chloridlagg. auftretende Gemenge von Chlor und Wasserstoff nach Sättigung mit Wasserdampf bei geeigneter Temperatur entweder über poröse Körper leiten, die mit den zu zersetzenden Metallchloriden gefüllt oder mit deren konz. wss. Lsgg. getränkt sind, oder im Gegenstrom auf die Chloridlagg. einwirken lassen, indem die Gase den herabträufelnden Fll. entgegenströmen, oder die wss. Lsgg. der Metallchloride durchstreichen lassen, was sich unter Druck oder Unterdruck, z. B. durch Absaugen der Gase aus den Elektrodenräumen, erreichen läßt. — Die Wrkg. beruht in allen Fällen auf einer abwechselnden Zers. des vorhandenen, bezw. gebildeten Chlorids durch die Wärme u. einer vorübergehenden Neubildung von Chlorid durch das einwirkende Gasgemisch. Als Chlorid eignen sich die Chloride, deren Lsgg. auf Lakmus sauer reagieren, und zwar außer den *Chloriden des Aluminiums, Zinks u. Zinns auch die des Magnesiums, Antimons, Kadmioms, Wismuts u. Bors*, ferner die des *Eisens, Chroms u. Mangans*, bezw. Mischungen dieser Chloride.

Kl. 12i. Nr. 166599 vom 22/6. 1904. [21/12. 1905].

Schlamp vom Hofe & Cie., Ges. für Einrichtung von Säurefabriken m. b. H., Aachen, *Turmartiger Absorptionsapparat für Schwefelsäureanhydrid*. Der turmartige Absorptionsapp. besteht aus mehreren aufeinander ruhenden Abteilungen, deren jede durch eine Zwischenwand so geteilt ist, daß einerseits eine mit treppenförmigem Boden u. pfannenartig ausgebildeter Decke versehene Kühlkammer mit einer von der Decke ausgehenden Rohrschlange entsteht, u. andererseits eine mit durchlochem Boden und durchlochter Decke versehene Absorptionskammer, oberhalb welcher die Rohrschlange ausmündet, gebildet wird. Dabei sind die Kammern derart übereinander angeordnet, daß immer eine Absorptions- über eine Kühlkammer und eine Kühl- über eine Absorptionskammer zu liegen kommt, während gleichzeitig über der obersten Abteilung eine Kappe mit Eintrittsöffnungen für die Absorptionsschwefelsäure vorgesehen ist, welche mit ihren zahnartig ineinander-greifenden Wänden eine mit der obersten Turmabteilung kommunizierende Mischkammer ergibt. Die zur Absorption der Schwefelsäureanhydriddämpfe dienende Schwefelsäure wird in diese Kappe eingeführt, und zwar starke und schwache an verschiedenen Stellen. Ist die Mischkammer genügend gefüllt, so daß die Schwefelsäure durch die mittlere Austrittsöffnung der Kappe austreten kann, so gelangt diese Schwefelsäure in die Pfanne der obersten Abteilung, tritt durch deren Rohrschlange, wobei sie abgekühlt wird, und gelangt alsdann in die Absorptionskammer dieser Abteilung, wo sie durch die in letzterer enthaltene körnige M. rieselt, um von der Pfanne der zweiten Abteilung aufgenommen zu werden. Dieser Vorgang wiederholt sich so oft, als Abteilungen vorhanden sind. Während die Schwefelsäure von oben nach unten die einzelnen Abteilungen in der oben beschriebenen Weise durchwandert, steigen die in die unterste Abteilung eintretenden Schwefelsäureanhydriddämpfe von unten nach oben empor, kühlen sich in jeder Abteilung an dem treppenförmig gestalteten Boden der Kühlkammer ab und werden beim Durchtritt durch die Absorptionskammer teilweise von der in entgegengesetzter Richtung kommenden Schwefelsäure absorbiert, während der Rest der Schwefelsäureanhydriddämpfe in die nächst höher gelegene Abteilung eintritt, sich dort am Boden von deren Kühl-

kammer weiter abkühlt u. durch die Absorptionskammer dieser Abteilung aufsteigt, wobei ein weiterer Teil der Dämpfe absorbiert wird.

**Kl. 12i. Nr. 166745** vom 14/7. 1904. [21/12. 1905].

**B. Cellarius, Sergiefaki-Possad, Rufsl., Verfahren und Vorrichtung zum Befreien der Kammergase der Schwefelsäurefabrikation von fertig gebildeter Schwefelsäure.** Um die an sich bekannte Kondensation der in den Kammergasen bereits gebildeten Schwefelsäure wirksamer zu gestalten, werden die aus der ersten Kammer austretenden Gase vor Eintritt in die zweite Kammer in einen Bleiturm, dessen Wände mit einer dicken Koks-schicht ausgesetzt sind, geleitet u. in geeigneter Weise in lebhaftes Wirbeln derart versetzt, daß die Gasteilchen zusammen mit Dampf gegen die von oben berieselten Koks-wände geschleudert werden und sich gegeneinander u. gegen die feuchten Koksstücke drängen; dadurch wird eine energische Kondensation des Säurenebels und durch die herabrieselnde S. eine rasche Entfernung der gebildeten Schwefelsäure aus dem Gasgemisch bewirkt. Die nicht kondensierten Teilchen der verschiedenen Gase steigen in der Koks-schicht nach oben, wodurch sie weiter gemischt u. ihrer kondensierbaren Anteile beraubt werden. Der Zutritt des Dampfes erfolgt nicht direkt in der Kammer, sondern in dem Bleiturm in der Weise, daß er durch eine in dem Turme befindliche mit Flügeln besetzte Turbine geleitet wird, welche durch die Reaktionswirkung des ausströmenden Dampfes in Drehung versetzt wird, so daß eine energische Durchwirbelung der Gasteilchen und des Dampfes eintritt. Je stärker der Gasstrom ist, desto mehr Dampf wird zugeführt, und desto energischer arbeitet die Turbine u. umgekehrt, so daß Dampfbedarf u. Rotationsgeschwindigkeit sich decken. Auf diese Weise wird der Zustrom des Dampfes nach der Grädigkeit der abfließenden S. geregelt, genau wie bei dem normalen Kammerprozess.

**Kl. 12k. Nr. 166427** vom 4/9. 1904. [19/12. 1905].

**J. Rudeloff, Schlebusch b. Köln a. Rh., Verfahren zur Darstellung nitritfreien Ammoniumnitrats.** Zur Darst. von nitritfreiem Ammoniumsalpeter werden die bei der Dinitrierung der Abfallnitriersäuren durch h. Luft und Dampf ausgetriebenen Salpetersäuredämpfe direkt mit Ammoniakwasser in innige Berührung gebracht.

**Kl. 12k. Nr. 166746** vom 8/9. 1903. [30/12. 1905].

**Emil Naumann, Köln a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Ammoniumnitrat aus Natriumnitrat und Ammoniumsulfat.** Um möglichst natriumsulfatfreien Ammoniumsalpeter bei der bekannten Umsetzung von Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat zu erhalten, trennt man zunächst das aus der h., wss. Lsg. erhaltene feste Natriumsulfat von der h. Mutterlauge, kühlt die Lsg. alsdann nur so weit ab, daß sich im wesentlichen nur Ammonium-Natriumsulfat abscheidet, u. kühlt schließlich die vom Doppelsalz befreite und gegebenenfalls konz. Lauge schnell ab zwecks Abscheidung von festem, nahezu reinem Ammoniumnitrat.

**Kl. 12i. Nr. 166187** vom 12/1. 1904. [19/12. 1905].

**Gewerkschaft Carlsfund, Groß-Rhüden, Verfahren zur Gewinnung von Kieserit aus einem Gemenge von Kieserit und Steinsalz.** Das Verf. bezweckt im besondern die aus Kieserit und Steinsalz bestehenden Löserückstände der Carnallitrohsalzverarbeitung auf Kieserit zu verarbeiten. Zu dem Ende werden diese Lösungsrückstände und die von der h. Carnallitroh-lauge mitgerissenen, durch eine Vorklärung gewonnenen, ebenfalls aus Kieserit und Steinsalz bestehenden Salzteilchen in einer Transportschnecke mit einer an Chlornatrium reichen Lauge gewaschen, um den dem Rückstände anhaftenden Kieseritschlamm abzulösen. Das Gemenge

von Salz und Lauge gelangt alsdann aus dieser Transportschnecke in eine Siebtrommel mit Löchern von passender GröÙe, und in dieser findet eine Vortrennung der groben von den feinen Teilen des Rückstandes statt. Das feine Siebgut, das etwa 50% Kieserit und daneben etwa 18–20% Steinsalz enthält, wird mit der Waschlauge in einem Absetzkasten aufgefangen und hier von Zeit zu Zeit abgetragen, während die benutzte Waschlauge abläuft und weiter verwendet werden kann. Der im Kasten zurückbleibende Kristallbrei wird dann zum Zwecke der weiteren Absonderung des Steinsalzes wieder in eine Siebtrommel oder dergleichen gebracht, welche mit einer entsprechend feineren Lochung versehen ist. Zwecks besserer Siebung kann der Brei mit einer geringen Menge Waschlauge oder W. aufgeschlämmt werden. Das Siebgut wird wieder in einem Absetzkasten aufgefangen u. nach erfolgtem Absetzen von der Fl. getrennt. Die letztere kann ebenfalls wieder zur Verwendung gelangen. Der Rückstand im Kasten ist der Kieserit. Um die Produktion an Kieserit zu steigern, kann der in dem gröÙeren Anteil des Löserückstandes nach der ersten Siebung noch unaufgeschlossen enthaltene Kieserit u. überhaupt roher, bergmännisch gewonnener Kieserit dadurch leicht zum Zerfallen gebracht werden, daß er, bezw. die Rückstände nach vorheriger feiner Vermahlung mit einer geeigneten, an Chlornatrium reichen Abfalllauge gerührt wird, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Erwärmung, welche letztere das Zerfallen beschleunigt. Das hierdurch erzielte Gemenge von Kieserit- und Steinsalzkristallen wird dann in oben beschriebener Weise separiert. Je nach der LochgröÙe der einzelnen zur Verwendung gelangenden Siebe kann man Kieserit von verschiedener Reinheit herstellen, wenn man auch im wesentlichen unter eine bestimmte Grenze nicht heruntergehen wird.

**Kl. 12i. Nr. 166558** vom 1/6. 1904. [28/12. 1905].

**Joseph Maurer**, Leipzig-Schleusig, *Verfahren zur Gewinnung von Chlorkalium aus Kalirohsalzen*. Zur Herst. hochprozentigen Chlorkaliums durch Kristallisation der Rohsalzlg. wird die gereinigte h. Rohsalzlauge (von 90–100°) in einem ersten Kristallisationsbehälter auf mäßige Temperatur (etwa 15–30°) abgekühlt und ihr während der Auskristallisierung des Chlorkaliums gleichzeitig frische, noch erwärmte Rohlauge (von 90–100°) zwecks Erleichterung der Kristallisation zugeführt, hierauf die nach Beendigung der Auskristallisation erhaltene abgekühlte Lauge (von etwa 15–30°) in einem zweiten Kristallisationsbehälter auf etwa 80° erwärmt und ihr zwecks Abscheidung von möglichst viel Chlorkalium eine entsprechende Menge von hochprozentigem, kristallisiertem Chlorkalium zugesetzt und schließlic die erhaltene Lauge dieses und jedes folgenden Behälters in jedem nächstfolgenden Behälter unter jedesmaliger Zugabe frischer, noch erwärmter Rohlauge (von 90–100°) und jedesmaliger erneuter Abkühlung bis zur Erlangung einer genügend chlorkalium-armen Endlauge weiterbehandelt.

**Kl. 12m. Nr. 165612** vom 16/3. 1905. [20/11. 1905].

**Compagnie des produits chimiques d'alais et de la camargue**, Salindres (Gard, Frankr.), *Verfahren zur Gewinnung vollkommen wasserfreier Tonerde durch Calcination von Tonerdehydrat*. Die Calcination des Tonerdehydrats wird wesentlich erleichtert, wenn demselben eine Fluorverb. zugesetzt wird. Das auf diesen Beobachtungen fußende neue Verf. besteht darin, daß man eine fluorhaltige Verb. mit der zu calcinierenden Tonerde vermengt. Dies kann in der Weise erfolgen, daß mau das der Calcination zu unterwerfende Prod. mit verd. Fluorwasserstoffsäure oder mit einer verd. Lsg. von Fluoraluminium anfeuchtet oder vermischt. Die erforderliche Fluormenge ist sehr gering; es genügen 0,25 Teile Fluor auf 100 Teile

wasserfreie Tonerde, um ein noch merkbares Ergebnis zu erzielen. Wenn man bis auf 1% Fluor geht, erhält man die besten Ergebnisse, so daß dieses Verhältnis sowohl hinsichtlich der Kosten, als auch der Vollkommenheit der Calcination zu empfehlen ist. Hierbei erhält man auch den höchstmöglichen Konsistenzgrad bei der Zusammenballung der wasserfreien Tonerde. Als am besten geeignet von allen Fluorverb. hat sich die Verwendung von Fluorwasserstoffsäure und von Aluminiumfluorid erwiesen, weil diese Verb. zu der Tonerde andere Verunreinigungen als Fluor nicht hinzubringen können. Da im übrigen Fluor sich bei der Calcination fast vollkommen verflüchtigt, so kann man in der calcinierten Tonerde nur mit Mühe Spuren von Fluor nachweisen.

Kl. 12. Nr. 165807 vom 22/4. 1904. [11/12. 1905].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure*. Bekanntlich haben die Verb. von Formaldehyd mit Hydrosulfiten die Eigenschaft, bei großer Beständigkeit an der Luft und gegen Alkalien ihre reduzierende Kraft erst in der Wärme, insbesondere beim Dämpfen zur Geltung zu bringen. Infolge dieser Eigenschaften ist das Einwirkungsprod. von Formaldehyd auf Hydrosulfit ein geeignetes Ätzmittel für eine Reihe von Farbstoffen u. ein Reduktionsmittel für Aufdruck von Indigo. Es hat sich nun gezeigt, daß man dieses Einwirkungsprod. von *Formaldehyd* auf *Hydrosulfit*, ohne Änderung der sonstigen Eigenschaften, durch Reduktion in neue Verb. von etwa der doppelten Reduktionskraft überführen kann, die als Salze einer neuen Säure der *Formaldehydsulfoxylsäure* — angesprochen werden. Unterwirft man z. B. eine mit Formaldehyd bis zum Verschwinden der Reduktionskraft in der Kälte versetzte Lsg. von Natriumhydrosulfit (hergestellt aus 215 g Natriumhydrosulfit rein B. A. S. F., welches gemäß Tritation 93,1%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  enthielt), von welcher 25 ccm nach geeignetem Verdünnen 50 ccm einer ammoniakalischen Kupferlsg. reduzieren, in angesäuert Form der Einw. von reduzierenden Metallen, z. B. von Zinkstaub, so erhält man eine Lsg., von welcher 25 ccm nunmehr 94,8 ccm Kupferlsg. reduzieren. Annähernd das gleiche Verhältnis zwischen der beiderseitigen Reduktionskraft bleibt bestehen, wenn die Lsg. im Vakuum zur Trockene gedampft werden. Entfernt man nach der Reduktion das in Lösung gegangene Zink mit Soda, so kann man das Natronsalz der Formaldehydsulfoxylsäure, verunreinigt durch geringe Mengen des Natronsalzes der bei der Reduktion verwendeten Säure durch Eindampfen im Vakuum in fester Form gewinnen. Durch Ausfällen mit Alkoholen erhält man es in reinem Zustande. Es hat sich weiter gezeigt, daß man zur Darstellung der genannten Formaldehydsulfoxylsäure nicht auf die Verwendung der Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Hydrosulfit beschränkt ist, sondern daß man auch von den Formaldehydbisulfitverb. ausgehen kann, wenn man diese mit einer solchen Menge Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und S., bei höherer Temperatur behandelt, als für die Elimination eines Sauerstoffatoms aus der  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe erforderlich ist

Eine Reduktion von Formaldehydbisulfit mit Zinkstaub u. SS. ist bereits Gegenstand des Patents 165280. Danach soll das im Formaldehydbisulfit enthaltene Bisulfit zu Hydrosulfit reduziert werden gemäß dem folgenden Schema (in welchem der Formaldehyd fortgelassen worden ist):  $2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Das vorliegende Verf. führt hingegen nicht zu der durch die hydroschweflige S., bzw. deren Formaldehydverb. charakterisierten Oxydationsstufe des Schwefels ( $\text{S}_2\text{O}_3$ ), sondern zu einer niedrigeren (SO), welche der Sulfoxylsäure  $\text{H}_2\text{SO}_2$  entspricht. Zur Darst. dieser Formaldehydsulfoxylsäuren bedarf es einer doppelt so großen Menge Reduktionsmittel als zur Gewinnung des Formaldehydhydrosulfits. Die Patentschrift

enthält ausführliche Beispiele für die Reduktion von Natriumhydrosulfitformaldehyd mit Zinkstaub u. Essigsäure, sowie diejenige *Formaldehydbisulfit* mit Eisenfeilspänen und Essigsäure; für letzteren Fall ist auch der Ersatz des Eisens durch Aluminium sowie die Anwendung von Zinnchlorür vorgesehen.

Kl. 12. o. Nr. 165808 vom 29/12. 1904. [15/11. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 162875 vom 27/1. 1904; vgl. C. 1905. II. 1206.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung haltbarer Präparate aus Hydrosulfiten und Ketonen*. Das durch Patent 162875 geschützte Verf. zur Darst. haltbarer Hydrosulfitpräparate besteht darin, daß man *Hydrosulfite* in Ggw. von Alkalien mit *Ketonen* zusammenbringt. Die ätzalkalischen u. namentlich die zugleich mit Ammoniak versetzten Lsgg. von Ketonhydrosulfiten sind als solche beständig, und sie lassen sich auch eindampfen. Diese Ketonhydrosulfitpräparate sind wie die Aldehydhydrosulfite für Küpenfärbungen nicht direkt verwendbar; für solchen Zweck müssen sie z. B. mit Bisulfit versetzt werden, damit das Hydrosulfit zur Wirkung gelangen kann. Es wurde nun gefunden, daß man ein direkt zum Färben in der Küpe verwendbares Präparat erhält, das auch relativ beständig ist, indem man Alkalihydrosulfit mit Aceton oder Äthylmethylketon und Ammoniak versetzt und die Lsg. im Vakuum zur Trockene verdampft. Das entstehende Präparat ist ein weißes in W. ll. Prod., das zwar beständiger als Natriumhydrosulfit ist, aber wie dieses Indigosulfosäure schon in der Kälte reduziert. Ein wie beschrieben hergestelltes Präparat enthält beispielsweise 12,6% Aceton, 4,2% Ammoniak, und sein Reduktionswert entspricht einem Gehalt von 51,2%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .

Kl. 12. o. Nr. 165894 vom 17/12. 1902. [9/12. 1905].

Heine & Co., Leipzig, *Verfahren zur Darstellung eines Terpenalkohols,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  (Nerol)*. Nach BERTRAM und GILDEMEISTER (J. f. pr. Chem. [2] 49. 193) und STEPHAN (J. f. pr. Chem. [2] 58. 109) geht Linalool durch Einw. von organischen SS., z. B. Essigsäure, bei Ggw. von Mineralsäuren (Schwefelsäure) oder von organischen Säureanhydriden, z. B. Essigsäureanhydrid, und Verseifung in Geraniol und bei 35° schm. d-Terpineol über. Dieses Geraniol läßt sich nach STEPHAN (a. a. O.) durch Behandeln mit gepulvertem, wasserfreiem Chlorcalcium und Auswaschen der entstandenen Geraniolchlorcalciumverb. mit wasserfreiem Äther isolieren. Auch das von BARBIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 116. 1200; 117. 120) aus Linalool in der vorstehend angegebenen Weise erhaltene zuerst als neuer Alkohol  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  angesprochene „Licarhodol“ ist nach vorgenannten Forschern ein Gemenge von Geraniol und Terpeneol.

Es wurde nun gefunden, daß aus *Linalool* sowohl durch Essigsäure und Schwefelsäure, wie auch durch Essigsäureanhydrid der zuerst im Neroliöl aufgedene (A. HESSE u. O. ZEITSCHEL, J. f. pr. Chem. [2] 66. 502; C. 1903. I. 517) und gemäß Pat. 150495 (C. 1904. II. 69) erhältliche Terpenalkohol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , der den Namen *Nerol* erhalten hat, gewonnen werden kann. Aus dem durch Verseifung des Reaktionsprod. gewonnenen Gemisch von Terpenalkoholen stellt man durch Einw. von Phtalsäureanhydrid oder von Anhydriden anderer zweibasischer SS. die sauren Ester der primären Alkohole her, verseift nach vorausgegangener Reinigung, rektifiziert im Vakuum oder mit Wasserdampf und entfernt aus dem so erhaltenen Gemisch von Nerol mit Geraniol das letztere durch Behandeln mit wasserfreiem Chlorcalcium.

Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 165895 vom 16/1. 1903. [11/12. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165894 vom 17/12. 1902; s. vorstehend.)

Heine & Co., Leipzig, *Verfahren zur Darstellung eines Terpenalkohols, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (Nerol)*. Nach dem Verf. des Patents 165894 wird durch Einw. von Eg. und Schwefelsäure oder von Essigsäureanhydrid auf Linalool oder solches enthaltende äth. Öle *Nerol* erhalten, das man mittels Phtalsäureanhydrid oder der Anhydride anderer zweibasischer SS. aus dem Reaktionsprod. isolieren kann. Es hat sich nun gezeigt, daß an Stelle von Linalool auch dessen Ester mit Essigsäure und anderen Fettsäuren, bezw. Öle, welche, wie z. B. Petitgrainöl, diesen Alkohol und dessen Ester enthalten, zur Gewinnung des Nerols verwendet werden können, wobei unter Linalool alle diejenigen ungesättigten aliphatischen Terpenalkohole, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, zu verstehen sind, welche bei etwa 195—200° sieden u. bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Citrale geben, also auch Coriandrol, Nerolol, Lavendol, Aurantiol u. andere. Nach einem ausführlichem Beispiel gewinnt man aus technischen *Linalylacetat*, das etwa 80% Ester enthält, etwa 15% *Nerol*.

Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 165896 vom 16/1. 1903. [11/12. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165894 vom 17/12. 1902; vgl. früheres Zus.-Pat. 165895; siehe vorstehend.)

Heine & Co., Leipzig, *Verfahren zur Darstellung eines Terpenalkohols, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (Nerol)*. Bei dem Verf. der Patente 165894 u. 165895 kann man zur Umwandlung von Linalool und dessen Estern in *Nerol* an Stelle von Eg. und Schwefelsäure auch andere Fettsäuren und andere Mineralsäuren, wie Salzsäure, Phosphorsäure u. Salpetersäure, oder analog wirkende Mittel, wie saure Sulfate, Zink-, Aluminium- oder Eisenchlorid, anwenden. Die Umwandlung wird auch bereits bewirkt durch organische SS. allein, z. B. Ameisensäure oder Essigsäure, welche man bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat oder mit oder ohne Anwendung von Druck, einwirken läßt. Weiter kann auch die Wrkg. des in der Beschreibung des Hauptpatents genannten Essigsäureanhydrids durch Zusatz eines Acetats, z. B. Natriumacetat, unterstützt werden. Auch kann man das Essigsäureanhydrid durch Anhydride anderer Fettsäuren oder aromatischer SS., so z. B. Phtalsäureanhydrid, ersetzen, welche für sich oder in Ggw. von Acetaten oder den Salzen anderer organischer SS. zur Anwendung kommen. Die Benutzung des Phtalsäureanhydrids an Stelle von Essigsäureanhydrid zur Umlagerung des Linalools bietet den Vorteil der Ersparnis eines anderen Säureanhydrids, indem gleich der zur Reinigung besonders geeignete Phtalsäureester gebildet wird. In allen genannten Fällen kann die Umlagerung durch Anwendung von Druck beschleunigt werden. Schliesslich kann man die erhaltenen sauren Phtalsäureester oder sauren Ester anderer zweibasischer SS. der in dem Reaktionsprod. vorhandenen primären Alkohole auch in der Weise reinigen, daß man, anstatt sie in verd. Sodalg. zu lösen und mit Äther auszuschütteln, das Gemisch der Phtalestersäuren von den nicht in Rk. getretenen öligen Verunreinigungen durch Dest. mit Wasserdampf bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck trennt, wobei die flüchtigen Verunreinigungen übergehen, während die so gut wie nicht flüchtigen Estersäuren zurückbleiben. Diese Arbeitsweise gestattet auch die Gewinnung der bei B. der sauren Ester gleichzeitig in geringerer Menge entstehenden neutralen Ester der primären Alkohole. In analoger Weise lassen sich auch die Ester höherer Fettsäuren oder aromatischer SS., welche dann entstehen, wenn solche SS. zur B. des Nerols verwendet werden und welche mit Wasserdampf schwer oder nicht flüchtig sind, wie z. B. der Benzoessäureester des Nerols, reinigen.