

## Apparate.

W. Iwanow, *Ein neues Tropfglas* (Fig. 15). Die Öffnung des Glases trägt eine dünne Gummikappe oder einen durchbohrten Kork mit Glasröhrchen und Druckball. Die Fl. wird bis zum Knie des Röhrchens in das Tropfglas gefüllt und die Gummikappe fest angeschlossen. Beim Andrücken der Gummikappe entfließen je nach der Stärke des Andrückens dem Glase Strahlen oder gleichmäßige Tropfen. Das Gefäß hat ein Volumen von 75 ccm, hat keine eingeschliflenen Teile und die Fl. kann mit einer Hand entnommen werden. (Chem.-Ztg. 30. 19. 10/1.) BLOCH.

A. Mandl u. F. Ruß, *Schüttelapparat* (Fig. 16). Besonders geeignet bei Rkk. zwischen Gasen und Fll. *a* ist ein Kasten aus Blech, gegebenenfalls mit einem wärmeisolierenden Material verkleidet, *b* eine gekröpfte Achse mit Klemmen zur Aufnahme der Gefäße. Letztere vollführen eine Drehung um ihre eigene Querachse, wodurch die Wrkg. der Centrifugalkraft ausgeschaltet ist. Balancier *c* gewährleistet ruhigen Gang der Achse und geringen Kraftaufwand. Spangen 1, 2, 3 u. 4 sind abnehmbar und den verschiedenen Gefäßdimensionen angepaßt. Die Temperatur wird mittels Thermoregulator reguliert, *f* ist eine Übertragung. — Zu beziehen von W. J. ROHRBECK'S Nachf., Wien. (Chem.-Ztg. 30. 19. 10/1.) BLOCH.

A. Wohl und M. S. Losanitsch, *Über die Benutzung der Luftabsorption nach Dewar für die Destillation im hohen Vakuum und eine verkürzte Form des Mac Leod'schen Vakuummessers*. Die Vf. beschreiben unter Benutzung der Beobachtung DEWAR'S über die absorbierende Kraft tiefgekühlter Kohle eine Anordnung (Fig. 17), die gestattet, für die Dest. im luftverd. Raum hohes Vakuum schnell zu erhalten ohne Öl- oder Hg-Pumpe und besonders, ohne die höchste Anforderung an die Dichtigkeit des Apparates zu stellen. — Extrahierte *Blutkohle* I (von H. FLEMMING, Kalk b. Köln) übertrifft die beste Holzkohle (Lindenkohle) weit in ihrer Wirksamkeit und braucht nicht ausgeglüht zu werden; sie gibt nach Erreichung der Grenze ihrer Aufnahmefähigkeit beim Erwärmen auf Zimmertemperatur alle absorbierte Luft wieder ab. Verzichtet man auf genaue Messung des Vakuums nach MAC LEOD, so schaltet man nur ein T-Stück an die zu evakuierende Apparatur, daran mittels eines Gummischlauches eine Vorlage und daran wieder das Absorptionsgefäß mit 20–30 g Blutkohle; letztere beide sind durch fl. Luft zu kühlen.

Nebestehender App. ist für bequeme Erzeugung und zugleich genaue Messung geeignet. Absorber *A* mit 24–30 g Blutkohle ist mit dem MAC LEOD'schen Vakuummesser *M* und der Wasserstrahlpumpe, sowie mit der Kondensationsvorlage *V* durch Schiffe verbunden; an letztere schliessen sich die zu evakuierenden Gefäße. Durch die Hähne *w* und *e* kann Luft eingelassen werden. Zur Herst. des Vakuums wird der App. mit dem angeschlossenen Gefäß vorsichtig (damit die Kohle nicht zu stark aufgewirbelt wird) durch die Pumpe auf ca. 20 mm vorgepumpt (am besten erst der Absorber vorgepumpt, Hahn *a* geschlossen und, während die anderen

Gefäße vorgepumpt werden, der Absorber in die fl. Luft getaucht), Hahn *w* geschlossen und durch allmähliches Heben des Dewarcyinders *D*<sub>1</sub> der Absorber in die fl. Luft hineingetaucht. Die Absorption geht dann rasch vor sich. Der Enddruck, etwa 0,095 mm Hg 10 Minuten, 0,006 mm 30 Minuten nach Einschalten der fl. Luft, stellt sich als das Gleichgewicht zwischen der absorbierenden Wrkg. der Blutkohle u. dem Einströmen von Luft durch undichte Stellen dar. — Ein Brei von fester CO<sub>2</sub> und Ä. als Kühlmittel (—80°) hat sich nicht bewährt; Aceton gibt mit fester Kohlensäure —86°, Aldehyd —87°.

Bequem und tragbar wird der App. durch Abkürzung des MAC LEODSchen Vakuummessers (s. Figur). Vakuummesser *M* und Birne *B* sind aus einem Stück; *B* trägt den Hahn *b*, ist mit der Wasserstrahlpumpe durch Gummischlauch verbunden und wird bis zum Hahn mit Hg gefüllt. Bei der Druckmessung sind *b*



Fig. 15.

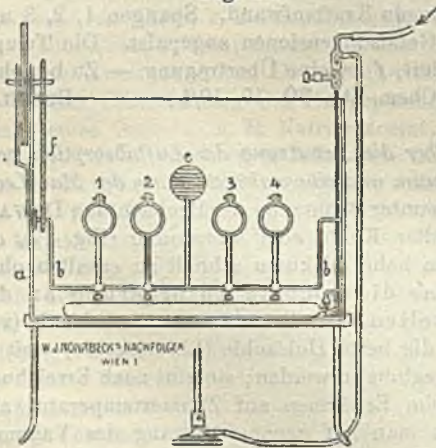


Fig. 16.

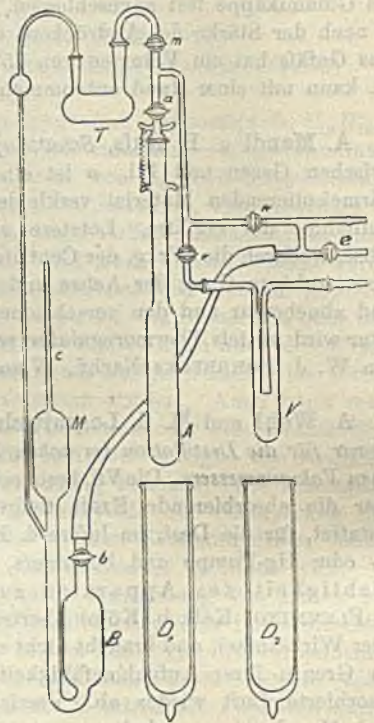


Fig. 17.

und *e* geöffnet, Hg wird durch den äußeren Druck in die Höhe getrieben und preßt die im App. befindliche verd. Luft bis in die Kapillare *c* bis zu einer bestimmten Marke, was hier durch die von WOHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3495; C. 1902. II. 1523) eingeführten Feilstriche am Hahn *b* leicht ermöglicht wird. Das Hg wird dann in *B* zurückgeführt, indem man *e* schließt, die Wasserstrahlpumpe in Tätigkeit setzt und *b* schließt, sobald das Hg bis unter die Abzweigung des MAC LEODSchen Gefäßes gesunken ist. Hier bleibt das Hg dadurch, daß es nicht mit Gummi in Berührung kommt, rein, doch muß die Luft im App. ganz trocken



sein; deshalb muß Trockenrohr *T* immer genügend  $P_2O_5$  enthalten, niemals soll in den Vakuummesser unnötig Luft gelassen werden, Hahn *m* ist außer im Augenblick der Druckmessung stets geschlossen zu halten, und es ist ratsam, zwischen App. und Pumpe ein Chlorcalciumrohr einzuschalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 4149—54. 29/12. [14/12.] 1905. Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)  
BLOCH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, H. Moissan, K. Seubert u. T. E. Thorpe, *Bericht der internationalen Atomgewichtskommission*. Es sind Neubest. der At.-Geww. folgender Elemente im Verlauf des vergangenen Jahres veröffentlicht worden: RICHARDS u. WELLS fanden für Cl 35,473 (35,455), für Na 23,008 (23,048). Die bisherigen Werte (nach STAS) sind eingeklammert. — DIXON u. EDGAR haben das Verhältnis H : Cl direkt ermittelt und für Cl 35,463 gefunden, was ca. das Mittel zwischen dem von STAS und dem von den erstgenannten Autoren erhaltenen ist. — URBAIN fand für Gd 157,23 ( $S = 32$ ). — BAXTER wandte für J drei Wege an u. erhielt aus 6 Reihen als Mittel 126,985, wenn  $Ag = 107,93$ ,  $Cl = 35,473$  und  $Br = 79,955$  gesetzt wurde. — Nach demselben Autor und HINES ist das At.-Gew. von Cd 112,469. — Nach ARCHIBALD ist das At.-Gew. des K unter Benutzung des neuen Wertes für Cl = 39,122. — PARSONS berechnete aus Daten über Be-Acetat u. Acetylacetonat das At.-Gew. von Be zu 9,112 und von Ca zu 12,007. — Nach W. BECKER und J. MEYER ist das At.-Gew. des Si = 28,257. — Mit N hat sich R. W. GRAY beschäftigt und 14,005, resp. 14,006 gefunden. GUYES Best. gehen dahin, daß N höchstens 14,01, sicher aber kleiner als STAS' Wert 14,04 ist. — Sr ist nach RICHARDS = 87,661, Te nach GALLO 127,61 und Cu = 63,58. — R. J. MEYER u. A. GUMPERZ fanden für Th 232,2 u. 232,7. Die Ergebnisse werden bald eine große Reihe Änderungen im System zur Folge haben, weil Änderungen von Cl oder N, Ag, Br wegen ihrer fundamentalen Bedeutung für die Berechnungen von großem Einfluß sein müssen. Vorläufig ist aber von Änderungen abgesehen worden, weil die Best. noch durch erneute Vers., welche bereits im Gange sind, event. noch beeinflusst werden könnten. Die Vff. empfehlen daher, die Tabelle des Vorjahres beizubehalten. Die auf H bezogene Tabelle wird in Übereinstimmung mit den Wünschen der großen Kommission in Zukunft wegfallen.

RALEIGH, LEDUC, GUYE, GRAY u. a. haben Beweise zu Gunsten des niedrigeren Wertes für N erbracht. Dafür sprechen die gute Übereinstimmung der Werte untereinander und die direkte Vergleichung mit O. STAS und andere Chemiker haben ebenfalls gut übereinstimmende Werte, allerdings auf indirektem Wege, gewonnen, unter Verknüpfung mit den At.-Geww. des Ag, Cl, Br und den Ag-Bromaten, resp. -Chloraten. Deren Genauigkeit ist bisher stillschweigend vorausgesetzt worden. Da keines der angewandten Verff. völlig einwandfrei ist, so bleibt die Schlussfolgerung unsicher, ob der einen oder anderen Best. mehr Wert beizulegen ist. Die Stellung der Kommission ist daher zweckmäßig abwartend, bis durch bereits versprochene u. auch zu erhoffende Bemühungen von Forschern die Lsg. des Problems weitere Förderung erfahren hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 6—14. 27/1.; Z. f. anorg. Ch. **48**, 129—36. 2/1. 1906; Z. f. physik. Ch. **54**, 376—82; Chem.-Ztg. **30**, 3—4. 3/1. 1906. [13/12. 1905.])  
MEUSSER.

Philip Blackman, *Weitere Versuche über eine neue Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten*. (cf. J. Chem. Soc. London **87**, 1474; C. 1905. II. 1766.) Beim Arbeiten mit Lösungsmitteln von hohem Kp. muß unter vermindertem Druck gearbeitet werden. Um Verlust an Substanz infolge zu heftigen Siedens zu ver-

hüten, muß jeder Schenkel des umgekehrten U-Rohres mit 2 Kugeln versehen werden; ein Kühler ist dann nicht erforderlich. Wenn ein großer Teil des Dampfes sich in den Kugeln kondensiert hat, wird die Ablesung vorgenommen, ohne daß während derselben die Flüssigkeit in das Meßrohr zurückfließt. Dann läßt man dies eintreten und wiederholt den Versuch beliebig oft. An Stelle von Pt-Draht, verwendet man zweckmäßig Glasstücke. Am besten bewährt sich die Methode bei flüchtigen Lösungsmitteln, wie Aceton und Bz. (Proceedings Chem. Soc. 21. 304. [21/12.\* 1905.])

SACKUR.

George Barger und Arthur James Ewins, *Anwendung der mikroskopischen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden auf Lösungsmittel von hohem Siedepunkt.* (J. Chem. Soc. London 87. 1756—63. Dezember. 1905. London. The WELLCOME Phys. Research Lab. — C. 1906. I. 206.)

POSNER.

O. Lehmann, *Scheinbar lebende weiche Kristalle.* Früher war dem Vf. der Nachweis gelungen, daß das Verschmelzen zweier fließender Kristallindividuen ähnlich vor sich geht, wie die Kopulation von Organismen. Jetzt konnte er auch den Vorgang beobachten, daß ein Individuum sich in zwei oder mehrere gleicher Struktur teilt, ein Wachstum durch Innenaufnahme und Bewegungerscheinungen wie bei Mikroorganismen stattfindet. Prof. VORLÄNDER und C. SIEBERT haben neue Beispiele für flüssige Kristalle aufgefunden. An dreien, *Paraoxyzimtsäure-äthylester* und den homologen *Allyl-* und *Propylestern*, wurden die Beobachtungen gemacht. Vf. beschreibt zunächst die Erscheinungen beim Erwärmen u. Abkühlen und die hier zu beobachtende Kopulation. Die beweglichen Kristalle treten auf, wenn man mit einem Lösungsmittel (Monobromnaphthalin) befeuchtet und nahe zum F. erhitzt. Abhängig davon, ob die Kristalle, welche beim Abkühlen auftreten, in der I. oder II. Hauptlage zur Beobachtung kommen, zeigen sie ein anderes Bild oder vereinigen sich bei der Berührung in verschiedener Weise, in der I. Hauptlage als Analogon der Kopulation.

Beim Wachsen eines einfachen Tropfens kann eine Abplattung plötzlich in eine Verwölbung übergehen, indem sich neu hinzutretendes Material in Zwillingsstellung ansetzt. Es bildet sich eine Knospe, die zur Größe und Form des ursprünglichen Tropfens auswachsen kann. Die Knospe erscheint häufig als eine heftig hervorschießende, gleichmäßig dicke Schlange, welche sich wie ein Wurm krümmt, heftig schlängelnde Bewegungen ausführt u. trotz seitlicher Aufnahme des Materials ausschließlich in die Länge wächst, nach Art von Intussuszeption. Bei anderen fazettierten Kugelgebilden tritt die Störung der inneren Struktur beim Wachstum sehr deutlich hervor. Die Schlangen werden häufig sehr groß und kontrahieren sich, wobei sie fortgeschleudert werden, zu einer Kugel. Der Tropfen in der I. Hauptlage kann ein bakterienartiges Stäbchen bilden, welches zwischen anderen vorwärts und rückwärts hin- und herkriecht. Die Bewegungsvorgänge und Kraftäußerungen machen den Eindruck eines von Infusorien erfüllten Wassertropfens. Das Zusammenschrecken der Schlangen erinnert an das der Vortizellen. Manchmal bildet sich an der Teilungsstelle eine Art Querwand, dann tritt plötzlich Bruch ein, indem die Teile die Struktur der ursprünglichen Stäbchen einnehmen (Analogon der Zellbildung). Der Formenreichtum ist noch mannigfaltiger, als hier angedeutet. (Chem.-Ztg. 30. 1—2. 3/1.)

MEUSSER.

Richard Thöldte, *Die Bestimmung der galvanischen Polarisation während des Schlusses des Stromes.* Bezüglich der Methode und Schaltung sei auf das Original verwiesen. Zn in  $ZnSO_4$ -Lsg. und Cu in  $CuSO_4$ -Lsg. erweisen sich, wenn die Elektroden rein sind, auch nach dieser Methode als unpolarisierbar; Vf. untersucht



weiter Pt in 10%ig.  $H_2SO_4$ . Die Polarisation bei verschiedenen Stromstärken und Elektrodengrößen wird bestimmt. Bei Verkleinerung der Elektroden wird ein Maximalwert erreicht. Dies Maximum ist ein Beweis dafür, daß in der Fl. keine Vereinigung von entgegengesetzt geladenen Ionen mehr stattfindet. (Ann. der Physik [4] 18. 1061—69. 28/12. [Nov.] 1905. Dessau.) W. A. ROTH-Berlin.

G. C. Schmidt, *Über Polarisationserscheinungen in Vakuumröhren*. Vf. resumiert etwa folgendermaßen: Läßt man durch eine Sonde, die sich in einer stromdurchflossenen Entladungsröhre befindet, einen Teil des Hauptstromes gehen, so polarisiert sie sich, infolge der Verarmung von Ionen, nicht infolge einer chemischen Veränderung der Elektrode. Bei gleicher Stromdichte des durch die Sonde fließenden Stromes ist die EMK. der Polarisation die gleiche. Ändert man die Stromstärke im Hauptkreise, so ist bei der gleichen EMK. der Polarisation die Stromstärke im Nebenkreis der im Hauptkreis angenähert proportional. Im positiven Licht ist das Anodengefälle für kleine Stromstärken klein, wächst aber mit steigender Stromstärke zu einem Maximum, dem n. Anodengefälle; das Kathodengefälle im positiven Licht ist für kleine Stromstärken ebenfalls sehr klein und wächst rasch mit der Stromstärke. Im dunkeln Zwischenraum verläuft Anoden- und Kathodengefälle so, als wenn sich die Sonde im positiven Licht befindet. Im Glimmlicht wachsen beide Gefälle mit wachsender Stromstärke weit langsamer als im positiven Licht oder im dunkeln Zwischenraum. Im dunkeln Kathodenraum sind beide Gefälle am größten, das Anodengefälle aber im Gegensatz zu den übrigen Teilen der Entladung größer als das Kathodengefälle. (Ann. der Physik [4] 18. 869—903. 28/12. [19/10.] 1905. Königsberg i/Pr. Physik. Kabin. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

James W. Mc Bain, *Die Messung der Wanderungsgeschwindigkeiten komplexer Ionen*. Es existieren 3 Methoden zur Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit eines komplexen Ions, das zum Teil zerfallen ist. Die erste ist von BURGESS und CHAPMAN (J. Chem. Soc. London 85. 1305; C. 1904. II. 1278), die anderen beiden vom Vf. (Z. f. Elektroch. 11. 215; C. 1905. I. 1308). Nur die letzte ist allgemeiner Anwendung fähig. Sie beruht darauf, daß die Überführung eines jeden Ions gleich seiner Konzentration mal der Wanderungsgeschwindigkeit ist. Vf. gibt jetzt noch eine einfache Berechnungsweise an, die für Kalium-Kadmiumjodidlgg. durchgeführt wird; sie beruht auf der Annahme, daß die Beweglichkeit eines Ions bei der betreffenden Konzentration gleich der Beweglichkeit bei unendlicher Verdünnung ist, oder wenigstens, daß die Beweglichkeiten aller Ionen von der Verdünnung gleichmäßig beeinflusst werden. Dies ist z. B. für  $CaSO_4$  von STEELE u. DENISON (J. Chem. Soc. London 81. 456; C. 1902. I. 970) annähernd gefunden worden. Sind in einer Lsg. von Ionen n-analytische Bestandteile, so genügen 1 n Überführungsverss. zur Berechnung aller n Überführungszahlen. Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten beweist, daß unvermutete Ionenbestandteile nicht vorhanden sind.

Man hat durch Überführungsverss. in Ggw. eines Nichtelektrolyten das Vorhandensein einer etwaigen Hydratation nachweisen wollen. Dies ist jedoch nicht möglich, wenn eine Verb. der Ionen mit dem Nichtelektrolyten eintreten kann. Die scheinbare Überführung des Nichtelektrolyten kommt dadurch zu Stande, daß die Ionen das Hydratwasser mitnehmen, u. da der Grad der Hydratation von der Verdünnung unabhängig ist, so muß die scheinbare Überführung des Nichtelektrolyten von der Konzentration des Elektrolyten unabhängig, dagegen der Konzentration des Nichtelektrolyten direkt proportional sein. (Z. f. Elektroch. 11. 961 bis 963. 22/12. [27/11.] 1905. Heidelberg.) SACKUR.



V. H. Veley, *Veränderte Form des Apparates zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten nichtleitender Flüssigkeiten*. Die übliche Methode zur Best. von Dielektrizitätskonstanten beruht auf der Gleichung:  $W:W' = C':C$ , wenn  $W$  zwei Widerstände u.  $C$  zwei Kapazitäten sind.  $W$  u.  $C$  werden konstant gehalten, und  $W'$  variiert, bis das Nullinstrument Null anzeigt. Vf. hält  $W$  u.  $W'$  konstant und variiert  $C$ . Er benutzt Flüssigkeitswiderstände und Telephon. Die Kondensatoren war analog den von COHN u. ARONS benutzten (Ann. der Physik [3] 28. 461), mit dem Unterschied, daß die Scheibe in vertikaler Richtung beweglich war. Der eine Kondensator enthielt Luft, der andere wurde mit der zu untersuchenden Fl. gefüllt. Die Flüssigkeitswiderstände bestanden aus dest. W. zwischen platinirten Elektroden und besaßen etwa 9000 Ohm. Zur Messung hoher Dielektrizitätskonstanten bewährten sich MANGANINISCHE Lsgg. besser. Nach dieser Methode wurden die Dielektrizitätskonstanten von Benzol zu 2,27, von Tetrachlorkohlenstoff zu 2,049, von Äthylenchlorid zu 11,29 u. von Monochlorbenzol zu 10,95 bestimmt. Chlorderivate müssen kurz vor der Messung sorgfältig gereinigt werden, weil sie sich im Sonnenlicht zersetzen. (Philos. Mag. [6] 11. 73—81. Januar.) SACKUR.

W. Nernst, *Der numerische Wert der Gaskonstante*. Es wird empfohlen, folgende numerische Werte für die Gaskonstante  $R$  zu verwenden:  $R = 0,8316 \cdot 10^6$  Erg, = 0,0821 Literatmosphären, = 1,985 Grammkalorien (15° — Kalorie). Das Volumen eines Grammmoleküls eines Gases ist dann bei 0° und 760 mm Hg = 1033,3 g/qcm Druck gleich 22,412 l. Die elektrolytische Gaskonstante  $\frac{R}{F}$  ist =  $0,861 \cdot 10^{-4}$ , wenn  $F = 96\,540$  Coulombs beträgt.

*Die Zählung der Elektrodenpotentiale*. Über die Zählung der Elektrodenpotentiale ist noch keine Einigung erzielt worden. Es wird daher empfohlen, stets die elektromotorische Kraft der direkt gemessenen galvanischen Kette anzugeben und dann erst die Einzelpotentiale zu berechnen. Das Potential gegen eine n. Wasserstoffelektrode ist mit  $\epsilon_n$ , das Potential gegen die n. Kalomelektrode mit  $\epsilon_c$  zu bezeichnen. (Z. f. Elektroch. 12. 1. 5/1. Mafseinheitenkommission der deutschen Bunsengesellschaft.) SACKUR.

W. Wien, *Über die Energie der Kathodenstrahlen im Verhältnis zur Energie der Röntgen- und Sekundärstrahlen*. Vf. mißt die Wärmeentw. durch die Strahlen bolometrisch und thermoelektrisch. Die Energie der erzeugenden Kathodenstrahlen wird kalorimetrisch bestimmt. Vf. findet die Energie der RÖNTGEN-Strahlen: Energie der Kathodenstrahlen =  $9,17 \cdot 10^{-4}$ , nach der Korrektur für die Absorption in der Röhrenwand  $1,35 \cdot 10^{-3}$ . Für die Impulsbreite der RÖNTGEN-Welle ergibt sich  $1,15 \cdot 10^{-10}$  cm. Die Energie der RÖNTGEN-Strahlen ist ca. 530-mal so groß als die der Sekundärstrahlen. Die großen Geschwindigkeiten der Sekundärstrahlung ist nur schwierig zu erklären. (Ann. der Physik [4] 18. 991 bis 1007. 28/12. [Nov.] 1905. Würzburg. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

L. R. Ingersoll, *Der Faraday- und Kerreffekt im ultraroten Spektrum*. Der Faradayeffekt besteht in der Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes im Magnetfelde u. der Kerreffekt in der Drehung dieser Ebene, welche hervorgerufen wird durch Reflexion an der polierten Oberfläche eines Magnetpoles oder an einem paramagnetischen Spiegel im Magnetfelde. Unter Rotationsdispersion versteht man die Variation dieser Drehung mit der Wellenlänge. Vf. stellt sich die Aufgabe, diese Veränderung im ultraroten Teile des Spektrums zu untersuchen. Zur Unters. des Faradayeffekts wurde polarisierte Strahlung einer bestimmten Wellenlänge (0,5—4,3  $\mu$ ) durch Schwefelkohlenstoff, der sich zwischen den Polen eines starken



Elektromagneten befand, und einen Analysator hindurch auf ein Bolometer geschickt; die Drehung der Polarisationssebene konnte dann aus der Veränderung des Galvanometeraussschlages berechnet werden. Bei konstanter Feldstärke nimmt die Drehung bei wachsender Wellenlänge stark ab. Die alten Formeln von MAXWELL, DRUDE u. a. sind zur Berechnung nicht brauchbar; fügt man aber zur DRUDESchen Formel ein Korrektionsglied, welches dem Absorptionsband des CS<sub>2</sub> im Ultrarot entspricht, so erhält man gute Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte.

DU BOIS hatte gezeigt [Ann. der Physik 31. 25(1891)], daß der Kerreffekt im sichtbaren Spektrum mit der Wellenlänge wächst, bei langen Wellen ist dies jedoch nicht mehr der Fall. Der benutzte App. war mutatis mutandis dem für den Faradayeffekt benutzten analog. Die Drehung nimmt bei den magnetischen Metallen *Stahl, Kobalt, Nickel* u. bei *Magnetit* oberhalb 1  $\mu$  ab. Die vollständigen Rotationskurven zeigen eine deutliche Ähnlichkeit mit den typischen Dispersionskurven im Gebiete eines Absorptionsbandes. Bei Ni u. Magnetit wird die Drehung für eine bestimmte Wellenlänge Null u. ändert dann ihr Vorzeichen. Für eine magnetische Legierung nach HEUSLER ist sie, wenn überhaupt vorhanden, geringer als  $\frac{1}{10}$  der des Stahls oder Eisens, obwohl ihr Magnetismus von derselben Größenordnung ist. Eine eindeutige Entscheidung zwischen den verschiedenen Theorien zur Erklärung der magnetischen Drehung läßt sich aus den Ergebnissen nicht ableiten; doch scheint manches dafür zu sprechen, daß die Ursache im Halleffekt zu suchen ist. (Philos. Mag. [6] 11. 41—72. Jan. 1906. [Juli 1905.] Phys. Lab. Univ. Wisconsin.) SACKUR.

Gerhard Glage, *F. E. Neumanns Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit gut leitender Körper in Stab- und Ringform und ihre Durchführung an Eisen, Stahl, Kupfer, Silber, Blei, Zinn, Zink, Messing, Neusilber*. Die Methode wird ausführlich mathematisch diskutiert: sie ist unabhängig von einem theoretisch genau definierten Anfangszustande. In der Nähe der Enden des Stabes werden zwei Thermoelemente angebracht und die Summe und die Differenz ihrer EMK. durch Kompensation gemessen. Die Resultate sind auf ca.  $\frac{1}{2}\%$  genau. Die Resultate sind im Mittel:

Material	Temperatur	Temperaturleitfähigkeit	Innere Wärmeleitfähigkeit
„Eisen“	80°	0,182	0,147
„Stahl“	80°	0,118	0,110
Kupfer	75°	1,12	0,905
Messing	75°	0,375	0,293
Zink	50°	0,412	0,274
Neusilber	80°	0,131	0,106
Silber	80°	1,69	0,994
Blei	40°	0,244	0,0857
Zinn	35°	0,378	0,149

(Ann. der Physik [4] 18. 904—40. 28/12. [Oktober.] 1905. Mariendorf bei Berlin.)  
W. A. ROTH-Berlin.

Max Reinganum, *Über Energie und spezifische Wärme in der Nähe der kritischen Temperatur*. Der VAN DER WAALSsche Koeffizient  $a$  ist nicht konstant. Vf. berechnet die Abhängigkeit von  $a$  in der Nähe der kritischen Temperatur von Volumen und Temperatur für Ä., CO<sub>2</sub>, Äthylen, i-Pentan nach AMAGAT, RAMSAY und YOUNG.  $a$  nimmt bei konstanter Temperatur und wachsender D. bis auf die Hälfte seines Wertes bei großer Verdünnung ab, um dann wieder zu steigen. Zwischen  $v = 2,4$  und 10 ccm hat  $c_p$  sowohl nach der Isothermen-, wie nach der



kalorimetrischen Methode im Maximum. Oberhalb der kritischen Temperatur gilt das VAN DER WAALSsche Gesetz immer besser, wird  $a$  immer unabhängiger vom Volumen. (Ann. der Physik [4] 18. 1008—19. 28/12. [22/10.] 1905.) W. A. ROTH-Berlin.

## Anorganische Chemie.

Philip Blackman, *Molekulares Leitvermögen von Wasser*. Das molekulare Leitvermögen  $K$  von  $W$ . kann durch die Formel  $K = \mu v_{HX} + \mu v_{M,OH} - \mu v_{M,X}$  berechnet werden.  $K$  hängt von der Temperatur, der molekularen Konzentration u. der Natur der  $S$ . ab. Es läßt sich zeigen, daß der Wert von  $K$  um so größer ist, je stärker die  $S$ . ist. Dies liefert eine Methode zur Best. der relativen Stärke von  $SS$ . (Proceedings Chem. Soc. 21. 237. 10/11. 1905.) SACKUR.

A. Leduc, *Über die Schmelzwärme des Eises*. Die Schmelzwärme des Eises ist nicht hinreichend genau bekannt, da die verschiedenen Angaben um mehr als 1% schwanken. In der Unsicherheit der kalorimetrischen Methoden kann dieser Umstand nicht begründet sein. Der BUNSENSche Wert 80,03 kal. ist berechnet aus der Volumendifferenz des festen und fl. Wassers. Eine geringe Änderung der  $D$ . des Eises muß daher auf die Schmelzwärme einen bedeutenden Einfluß ausüben. Tatsächlich fand Vf., daß die  $D$ . des Eises nicht, wie BUNSEN angenommen 0,916 74 bei 0°, sondern 0,9176 ist. Dann berechnet sich aus den BUNSENSchen Verss. für die Schmelzwärme der Wert 79,15 kal. (15° kal.), in guter Übereinstimmung mit dem von LAPROVOSTAYE und DESAINS zu 79,25 gefundenen. Die Schmelzwärme des Eises kann daher mit Sicherheit zu 79,2 kal. angenommen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 46—48. [2/1.\*].) SACKUR.

Victor Sammet, *Die Gleichgewichte  $6H' + 5J' + JO_3' \rightleftharpoons 3J_2 + 3H_2O$  und  $6H' + 5Br' + BrO_3' \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$ , chemisch und elektromotorisch bestimmt*. Vf. hat die Resultate zusammen mit LUTHER kurz mitgeteilt (Z. f. Elektroch. 11. 293; C. 1905. II. 13) und gibt hier das ausführliche Zahlenmaterial, auch Vergleiche seiner Zahlen mit früher von anderen Autoren gefundenen. Für  $HJO_3$  findet Vf. bei 60° und  $\frac{1}{3}$ - $\frac{1}{11,2}$ -n. Lsgg. aus dem Leitvermögen Dissociationskonstanten zwischen 0,140 und 0,114, während ROTHMUND und DRUCKER (Z. f. physik. Ch. 46. 849; C. 1904. I. 508) bei 25° 0,190 gefunden haben. Um an Jod ungesättigte Lsgg. untersuchen zu können, schüttelt Vf. die Lsgg. mit  $CCl_4$ , das eine bekannte Menge Jod gel. enthält und sich mit der wss. Lsg. ins Gleichgewicht setzt (Verteilungskonstante von JAKOWKIN). Die unter ganz verschiedenen Verhältnissen gefundenen Werte der Gleichgewichtskonstanten stimmen sehr gut (0,23 bis  $0,46 \cdot 10^{-46}$ ). Alle Folgerungen aus der Dissociationstheorie und dem Massenwirkungsgesetz gelten also auch für diese komplizierte Rk. Auch bei 60° ist die Übereinstimmung überraschend gut.

Die EMK. der Kette  $Pt(JO_3', H', J_2) - (J_2 - J')Pt$  wird nicht direkt gemessen, sondern durch Vergleich beider Elektroden mit der Kalomelnormalelektrode. Wie es scheint, wird an der ersten Elektrode die Jodsäure direkt zu Jod reduziert. Das n. elektrolytische Potential der Jodionjodelektrode ist bei 25° 0,905 Volt. Für die entsprechende Bromelektrode ist der Wert 1,337 Volt.

Die Verss., das Jodsäuregleichgewicht in gesättigten Borsäure-Natriumborat-Lsgg. zu messen, führen nicht zum Ziel, da sich unterjodige  $S$ . bildet. (Z. f. physik. Ch. 53. 641—91. 22/12. 1905. Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Ernest Linder und Harold Picton, *Lösung und Pseudolösung*. (Forts. von



J. Chem. Soc. London 61. 114; C. 92. I. 371.) Wird kolloidales *Arsensulfid* durch Metallsalze koaguliert, so ist der Nd. ein Metallderivat eines komplexen Hydro-sulfids, nach der Gleichung:  $xAs_2S_3 \cdot H_2S + BaCl_2 = xAs_2S_3 \cdot BaS + 2HCl$ . Vierwertige Metalle, wie Platin und Zirkonium koagulieren  $As_2S_3$  in verd. Lsgg. nicht. Kolloidales Ferrihydroxyd verschiedenen „Grades“ wurde durch Dialyse hergestellt und die physikalischen und chemischen Eigenschaften seiner Lsgg. ähnlich wie beim  $As_2S_3$  untersucht. Die substantive Färbung von kolloidalem  $Fe(OH)_3$  u.  $As_2S_3$  durch Methylviolett und Anilublau ist dem Vorgange sehr ähnlich, welcher bei der Koagulierung dieser Kolloide durch Metallsalze eintritt. (Proceedings Chem. Soc. 21. 240. 10/11. 1905.)

SACKUR.

A. Smits, *Über die relativen Dampfspannungen der drei verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen*. Vf. hat aus der Arbeit von RUDOLF SCHENCK und W. HELLER, (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2139; C. 1905. II. 192) Schlüsse gezogen, die einerseits die Bedeutung der Ergebnisse dieser Arbeit erhöhen, andererseits aber zeigen, daß SCHENCK u. HELLER bei 2 oder 3 Versuchsreihen Drucke gemessen haben, die ein wenig unter den Gleichgewichtsdrucken liegen.

Die verschiedenen C-Modifikationen beteiligen sich am homogenen Gleichgewichtssystem nur im Gaszustand, und die Ursache der Verschiedenheit der Konstanten des Gleichgewichtes zwischen  $CO$ ,  $CO_2$  und den 3 Formen des C bei derselben Temperatur ist in der Verschiedenheit der Dampfspannung der 3 C-Modifikationen zu suchen. Der Partialdruck des C,  $p_C =$  Maximaldruck des festen C bei der betrachteten Temperatur ist als solcher für dieselbe C-Modifikation eine Konstante; variiert man aber mit SCHENCK u. HELLER die C-Modifikation, so muß man  $p_C$  in den Gleichgewichtsgleichungen beibehalten. Für  $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$  ist also  $K_1 p_C = p_{CO}^2 : p_{CO_2}$ , für  $Fe + CO_2 \rightleftharpoons FeO + CO$  vereinfacht sich der Wert der Gleichgewichtskonstante  $K_2 = (p_{CO} \cdot p_{FeO}) : (p_{CO_2} \cdot p_{Fe})$  zu  $K_2 = p_{CO} : p_{CO_2}$ , unter der Annahme, daß die verschiedenen C-Modifikationen sich in gleichem Maße in Fe lösen, also die Dampfspannung des Fe in gleichem Maße beeinflussen. Die Summe des Partialdruckes von  $CO$  und  $CO_2$  ist dann der Gleichgewichtsdruck  $P = k_1 p_C (1 + k_2) : k_2^2$ , woraus sich ergibt, daß  $P$  umso größer, je größer die Dampfspannung der C-Modifikation, für die 3 Formen des C also  $P : P' : P'' = p_C : p'_C : p''_C$ .

In dem von SCHENCK und HELLER untersuchten Temperaturintervall ist der Graphit die stabile, amorphe Kohle aber und Diamant die metastabile Modifikation des C, in Systemen einer Komponenten besitzt die stabile Form die kleinste, die metastabile Form die größte Dampfspannung. Auffallenderweise findet, wenn die C-Dampfspannung über die Dampfspannung des Graphits hinausgegangen ist, keine Kondensation zu Graphit statt, obwohl der Dampf doch in Bezug auf Graphit übersättigt ist. Bei den Verss. von SCHENCK u. HELLER nun, wo neben der Reaktion  $CO_2 + C \rightarrow 2CO$  die Rk.  $2CO \rightarrow CO_2 + C$  verläuft, bildet sich aus  $CO$  in Kontakt mit Fe Graphit; man erreicht also hier auf einem Umweg, was sich bei derselben Temperatur auf direktem Wege nicht realisieren liefs, die Umwandlung der metastabilen C-Modifikation Diamant, in die stabile Modifikation Graphit. Die Spannung, mit der sich der C am vermeintlichen Gleichgewicht beteiligt, wird unterhalb des Dampfdruckes von Diamant liegen, und die Differenz zwischen seiner Spannung und der des Graphits wird nur von der Geschwindigkeit abhängen, mit der Diamant verdampft und der C-Dampf sich zu Graphit kondensiert. Gleichgewicht kann erst eintreten, wenn die Umwandlung vollständig ist, also bei der C-Dampfspannung des Graphits. Was für Diamant gilt, gilt auch für amorphe Kohle, und SCHENCK und HELLER haben bei ihren Verss. mit amorpher Kohle und Dia-

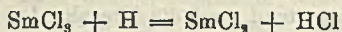


mant keine Gleichgewichtsdrucke gemessen, wiewohl man aus den beobachteten grossen Unterschieden in den Enddrucken schliessen muß, daß die herrschende C-Dampfspannung ziemlich weit oberhalb derjenigen von Graphit lag.

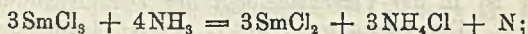
Vf. berechnet dann noch aus einer Tabelle von SCHENCK u. HELLER das Verhältnis der Dampfspannungen  $p_C : p'_C : p''_C$  für  $500^\circ = 3,7 : 1,8 : 1$ , für  $550^\circ = 4,1 : 2,4 : 1$ , für  $600^\circ = 5,2 : 4,1 : 1$ , für  $641^\circ = 5,4 : 4,2 : 1$ , macht auf die Bedeutung dieser Zahlen aufmerksam und auf ihre Verwertung bei dem Studium des Gleichgewichtes  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$ , dessen Fortsetzung er sich vorbehält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4027—33. 29/12. [11/11.] 1905. Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. der Univ.)

LEIMBACH.

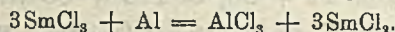
C. Matignon und E. Cazes, *Ein neuer Verbindungstypus in der Gruppe der seltenen Metalle*. (Vgl. S. 325.) Das wasserfreie Samariumchlorid,  $\text{SmCl}_3$ , besitzt die Eigenschaft, durch H zum *Samariumchlorür*,  $\text{SmCl}_2$ , reduziert zu werden. Die Reduktion erfordert eine ziemlich hohe Temperatur; man verarbeitet zweckmässig nur geringe Mengen von  $\text{SmCl}_3$ , die man in einem Platinschiffchen in einer dicken Glasröhre in einem Strom von absolut trockenem H stark erhitzt. Die M. schwärzt sich, schm. und bläht sich durch den entweichenden HCl auf. Die Rk.:



ist umkehrbar. Der H läßt sich mit Vorteil durch trockenes  $\text{NH}_3$ -Gas ersetzen:



nach Beendigung der Reduktion läßt man das  $\text{SmCl}_2$  im H-Strom erkalten, um die B. von  $\text{NH}_3$ -Additionsprodd. zu verhindern. — Ein dritter Weg zur Darst. des Chlorürs besteht darin, das  $\text{SmCl}_3$  mit der berechneten Menge von Aluminiumpulver zu mischen und das Gemisch in einem H-Strom kräftig zu erhitzen:



Das Samariumchlorür bildet eine dunkelbraune Kristallmasse, zerrieben ein braunrotes Pulver, D<sup>20</sup>. 3,687, unl. in  $\text{CS}_2$ , k. absol. A., Chlf., Bzl., Pyridin etc. Die Unlöslichkeit in absol. A. ist besonders bemerkenswert! W. löst das  $\text{SmCl}_2$  sogleich zu einer dunkel braunroten Fl.; gleichzeitig tritt Entw. von H und allmähliche Entfärbung ein. Zum Schlufs hat sich unl. gelbliches Samariumoxyd gebildet, während in der Fl. das gesamte Cl enthalten ist. An der Luft zieht das Chlorür rasch W. an, färbt sich zunächst blutrot und erleidet dann die eben erwähnte Umwandlung.

Unter denjenigen Bedingungen, wo  $\text{SmCl}_3$  zu  $\text{SmCl}_2$  reduziert wird, bleiben H- und  $\text{NH}_3$ -Gas auf Neodym- und Praseodymchlorid ohne Wrkg. Sehr wahrscheinlich bilden aber auch diese beiden Metalle unter geeigneten Bedingungen ein Chlorür. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 83—85. [8/1\*].) DÜSTERBEHN.

E. H. Riesenfeld, *Vom Überchromsäureanhydridtriamin*. (Nach Verss. von W. A. Kutsch und Ohl.) (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1885. 3380. 3578; C. 1905. II. 103. 1573. 1715.) Die Zus. der bei der Oxydation von Chromat mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  entstehenden Substanzen ist nicht nach dem Ammoniakgehalt der Lsg. verschieden, wie HOFMANN und HIENDLMAIER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3059; C. 1905. II. 1409) angeben. Ob die  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Lsg. nur 2,5 % freies  $\text{NH}_3$  enthält oder an  $\text{NH}_3$  gesättigt ist, es entsteht zunächst immer das *Ammoniumperchromat der Formel*  $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$ , vorausgesetzt, daß die Lsg. hinreichend  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthält (3—5 %), u. daß sie sich bis zum völligen Auskristallisieren nicht über  $0^\circ$  erwärmt. Dagegen ist die Ausbildungsform der Kristalle vom  $\text{NH}_3$ -Gehalt abhängig; bei geringem  $\text{NH}_3$ -Gehalt entstehen rotglänzende, oktaedrische Pyramiden, bei hohem  $\text{NH}_3$ -Gehalt die von HOFMANN und HIENDLMAIER als Verunreinigung erhaltenen, sternförmig zu-



sammengewachsenen und kreuz- und sternartig gruppierten rötlichgelben, nicht pleochroitischen Spießee; bisweilen sind diesen annähernd quadratische, plattenförmige Kristalle mit diagonaler Auslöschung beigemischt. Diese 3 Kristallarten scheinen dem gleichen System anzugehören; sie zeigen sämtlich sehr schwachen Pleochroismus.

Enthält die Lsg. ungenügendes  $H_2O_2$ , oder erwärmt sie sich während der Darst. über  $0^\circ$ , so entsteht entweder ein Gemisch von überchromsaurem Ammonium,  $(NH_4)_3CrO_8$ , u. Überchromsäureanhydridtriamin,  $(CrO_3 \cdot 3NH_3)$ , oder nur das letztere; denn sie ist die beständigere Verb. u. entsteht auch unter O-Entw. aus  $(NH_4)_3CrO_8$  durch Erwärmen auf  $40^\circ$  in 10 % ig.  $NH_3$  momentan oder in 10 % ig.  $NH_3$  bei Zimmertemperatur allmählich. — Zur Darst. von reinstem Überchromsäureanhydridtriamin versetzt man daher 25 ccm 10 % ig.  $NH_4OH$  und 5 ccm 50 % ig. Chromsäureanhydridlsg. bei  $0^\circ$  tropfenweise mit 5 ccm  $H_2O_2$  von 30 %, läßt 1 Stunde in einer Kältemischung stehen, erwärmt die Lsg. mit dem abgeschiedenen  $(NH_4)_3CrO_8$  auf  $50^\circ$ , bis die lebhaft Gasentw. aufhört und sich das Salz fast vollständig gel. hat, filtriert und kühlt auf  $0^\circ$  ab, wobei sich lange, schon von WIEDE beschriebene Nadeln ausscheiden; diese sind nach HOFMANN und HIENDLMAIER ( $\alpha$ -Perchromatoamin) isomer zu den plattenförmigen Gebilden ( $\beta$ -Perchromatoamin). Nach kristallographisch-optischer Unters. durch A. Osann (vgl. Original) sind aber beide Kristallformen sehr wahrscheinlich identisch. Auch das spez. Gewicht aller drei Formen ist gleich (gemessen an einer Mischung von Ä. und Acetyltetrabromid), beträgt 1,964 bei  $15,8^\circ$ , und so dürften sie wohl identisch sein.

Bei Zers. von Überchromsäureanhydridtriamin mit SS. wird, wie bei überchromsauren Salzen, nicht aller O gasförmig entwickelt, sondern die Lsg. scheidet mit HJ noch J aus; sie enthält merkliche Mengen Wasserstoffsperoxyd (nachweisbar mit  $CrO_3$  oder Titansäure), besteht also nicht aus Chromiperoxyd (HOFMANN, HIENDLMAIER), sondern aus einem Gemisch von Chromoxyd u.  $H_2O_2$ . Die Menge des gasförmig entwickelten O und des gebildeten  $H_2O_2$  hängt von der Konzentration der zur Zers. verwandten S. ab; je konzentrierter diese ist, desto mehr  $H_2O_2$  bleibt in Lsg.; man kann so jede gewünschte Anzahl von Äquivalenten O in Gasform erhalten, wie Vf. in Tabellen darthut. — Dafs Überchromsäureanhydridtriamin, mit S. übergossen, sich nicht wie die überchromsauren Salze zu grünem, sondern zu rotvioletttem Oxydsalz zersetzt, scheint beim hohen  $NH_3$ -Gehalt des Salzes nicht bemerkenswert; das rotviolette Prod. geht bei längerem Kochen in grünes Chromoxydsalz über.

Da somit weder die Existenz zweier Isomeren des Überchromsäureanhydridtriamins, noch die B. von Chromiperoxyd bei seiner Zers. in saurer Lsg. bestätigt werden konnte, sind alle von HOFMANN und HIENDLMAIER hieraus auf die Konstitution dieser Verb. gezogenen Schlüsse vorläufig hinfällig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4068—74. 29/12. [13/11.] 1905. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. Philos. Abt.)

BLOCH.

Z. Karaoglanow, Über Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse von Eisensalzlösungen. (Z. f. Elektroch. 11. 401; C. 1905. II. 607.) Die elektrolitische Reduktion von Ferrisalz kann in ihrem zeitlichen Verlauf durch die Depolarisationsgeschwindigkeit oder durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Ferriions oder des in das Ion zerfallenden komplexen Ions bedingt werden, je nachdem welcher Vorgang der langsamere ist. Es gibt verschiedene Versuchsanordnungen, mit deren Hilfe man die Nachdiffusion berechnen kann. Vf. benutzt das von H. J. B. SAND gegebene (Z. f. physik. Ch. 35. 641; C. 1901. I. 241), nämlich die Beobachtung der Zeit  $\vartheta$ , nach welcher im ungerührten Elektrolyten bei konstanter Stromstärke an den Elektroden an Stelle des ursprünglichen Vorganges ein anderer auftritt (meist  $O_2$ - oder  $H_2$ -Entw.). Die mathematische Durchführung des Problems ergibt die Gleichung:



(1)  $i\sqrt{t} = c \cdot \text{konst.}$  Gilt ferner für die Ferrireduktion und Ferrooxydation die PETERSsche Gleichung, und trägt man die Elektrodenspannung als Funktion der „reduzierten“ Zeit, d. h. des Verhältnisses der jeweilig verflossenen Zeit  $t$  zu  $\mathcal{F}$  graphisch auf, so werden alle Kurven identisch und unabhängig von Konzentration und Stromdichte, allerdings nur, wenn Konvektion ausgeschlossen wird. Zur experimentellen Prüfung dieser Beziehungen wird die schon früher benutzte Zersetzungszelle und das übliche Verf. benutzt. Die Einzelspannungen werden durch Kompensation gegen eine Kalomelelektrode gemessen, die zahlreichen Versuchsergebnisse werden tabellarisch u. graphisch wiedergegeben. Für ein u. dieselbe Konzentration ist die Formel (1) gültig. Aus dem Zahlenwert der Konstanten kann die Veränderung der Diffusionskonstante durch verschiedene Umstände berechnet werden. Mit Erhöhung der Temperatur steigt diese nicht linear, sondern schneller. Für Ferri- und Ferroion ist sie gleich, ähnlich wie es GRAHAM für Ferro- und Ferricyankalium gefunden hat. Mit steigender Konzentration nimmt der Ausdruck  $\frac{i\sqrt{\mathcal{F}}}{c}$  ab. Mit blankem Pt, Ir, vergoldeten oder versilberten Elektroden erhält man identische Resultate, für platinirtes Pt ist bei gleichen Dimensionen die Konstante  $i\sqrt{\mathcal{F}}$  gröfser. Der störende Einfluss der Konvektion ist um so gröfser, je wärmer und je konzentrierter die Lsg. ist. (Z. f. Elektroch. 12. 5—16. 5/1. 1906. [1/10. 1905.] Leipzig. Physik. chem. Inst.) SACKUR.

James Moir, *Löslichkeit von Zinkhydroxyd in Alkalien.* Bei der Auflösung von  $\text{Zn(OH)}_2$  in Alkali stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Alkali u. der Zinksäure ein, welches von 2 Seiten erreicht werden kann, nämlich 1. durch Zusatz von überschüssigem  $\text{Zn(OH)}_2$  zu Alkali, und 2. durch Verdünnen einer konzentrierten an  $\text{Zn(OH)}_2$  gesättigten Alkalilsg. durch W. Im letzteren Falle wird etwas  $\text{Zn(OH)}_2$  gefällt, und das Gleichgewicht stellt sich langsam ein. In beiden Fällen ist dasselbe nur von der Konzentration an freiem Alkali abhängig. Die Verss. wurden in einem Konzentrationsbereich von 7—0,01-n. Alkali ausgeführt; es ergab sich, dafs der Zinkgehalt nur von der Konzentration der *Hydroxytionen* abhängt. Die entsprechende Löslichkeitskurve hat ungefähr die Form einer Parabel, deren Tangente niemals durch den Nullpunkt geht. Demnach ist kein Anzeichen für das Bestehen einer Verb. wie  $\text{ZnO} \cdot 8\text{KOH}$  vorhanden. Beim Arbeiten mit Cyanidlösungen ist praktisch das gesamte Zn als Cyanid und nicht als Zinkat gelöst. Ist  $y$  der Gehalt an Zn,  $x$  der an Alkali, so gilt die Gleichung  $y = 0,004x \frac{79x + 6}{x + 2}$ . Beim Verdünnen von K- oder Na-Zinkatlösungen tritt zwar langsame, aber vollständige Hydrolyse ein; daher ist die Dissociationskonstante der S.  $\text{H}_2\text{ZnO}_3$  ( $\text{K} \cdot \text{H}_2\text{ZnO}_3 = \text{H} \cdot \text{HZnO}_3$ ) kleiner als die des W. (Proceedings Chem. Soc. 21. 310—11. [21/12.\* 1905]) SACKUR.

B. Hollmann, *Über die Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle. III.* (Vgl. Z. f. physik. Ch. 50. 567; C. 1905. I. 577.) Untersucht werden  $\text{MnSO}_4 + \text{CuSO}_4$  und  $\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4$ . Mn und  $\text{CuSO}_4$  gehören zur Gruppe I (Abt. 2), da beide Komponenten identische Hydrate besitzen. Vf. arbeitet bei 0 und 17°. Die Isothermen werden gezeichnet und diskutiert. Zn und  $\text{CuSO}_4$  gehören der Gruppe IV (Abt. 14) der Spaltungstypen an, da sie kein gemeinsames Hydrat besitzen. In einem gewissen Temperaturintervall können vier verschiedene Arten von stabilen Mischkristallen  $(\text{ZnCu})\text{SO}_4$  dargestellt werden. Aus den Spaltungsdiagrammen lassen sich Schlüsse über Gleichgewichtstemperaturen in übersättigten Lsgg. reiner Salze ziehen. (Z. f. physik. Ch. 54. 98—110. 22/12. [Juli] 1905. Heidelberg und Göttingen.) W. A. ROTH-Berlin.



**B. Sahmen**, *Über die Mischkristalle von Mangansulfat und Zinksulfat zwischen 0° und 39°*. Die Salze gehören wie  $(\text{ZnCu})\text{SO}_4$  zur Gruppe IV der Spaltungstypen, da sie kein gemeinsames Hydrat besitzen (s. vorst. Ref.). Vf. arbeitet nach der Kristallisationsmethode und analysiert die ausgeschiedenen Mischkristalle. Die Diagramme werden diskutiert. Das Salzpaar gehört auch oberhalb 40° zur selben Gruppe der Spaltungstypen. (Z. f. physik. Ch. 54. 111—20. 22/12. [Juli] 1905. Dorpat-Göttingen.)  
W. A. ROTH-Berlin.

**A. Werner und A. Grün**, *Über gemischte, Äthylendiamin und Ammoniak enthaltende Triamminkobaltsalze*. Es zeigte sich, daß der Eintritt von Äthylendiamin den Chemismus und die physikalischen Eigenschaften von Triamminsalzen mehr ändert als bei Tetramminsalzen, und daß die Beständigkeit des Kobaltiakradikals durch Eintritt von Äthylendiamin erniedrigt wird. Als Ausgangsmaterial für die Unters. diente ein *Trinitro-äthylendiamin-amminkobalt*  $[(\text{en})(\text{H}_2\text{N})\text{Co}(\text{NO}_2)_3]$ , welches sich aus Äthylendiamin (en) und ERDMANN'schem Salz neben anderen bildet. Es ähnelt dem Trinitrotriamminkobalt auch konstitutionell und tritt, wie dieses, in dimorpher Form auf. Durch kochende HCl verwandelt es sich in ein schwarzes Salz, das nach Kristallisation aus HCl haltendem W. in grünschwarze Nadeln übergeht und sich als en-haltiges *Dichloro-aquo-en-amminkobaltchlorid*,  $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)(\text{en})]:\text{Cl}'$ , erweist. Durch W. tritt infolge von Hydratation rasch Dissociation ein, wobei die grüne Lsg. blau wird. Das in der Lsg. vorhandene Radikal läßt sich als Oxalat abscheiden: *Chloro-aquo-en-ammin-kobalt-oxalat*,  $[\text{ClCo}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)(\text{en})]:\text{C}_2\text{O}_4'$ . Durch HBr wird aus der blauen Lsg. *Chloro-bromo-aquo-en-ammin-kobaltbromid*,  $[(\text{Cl})(\text{Br})\text{Co}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)(\text{en})]:\text{Br}'$ , in olivgrünen Nadeln abgeschieden. — Hieraus entsteht durch HBr *Dibromo-aquo-en-amminkobaltbromid*,  $[(\text{Br})(\text{Br})\text{Co}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)(\text{en})]\text{Br}$ , in blauschwarzen oder braunen Kristallen, die beim Zerdrücken ein grünes Pulver geben. Über die experimentellen Einzelheiten vgl. das Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4033—40. 29/12. [30/11.] 1905. Zürich. Univ.-Lab.)  
MEUSSER.

**Herbert N. McCoy**, *Die Beziehung zwischen der Radioaktivität und der Zusammensetzung von Uranverbindungen*. Man hatte früher nur eine ungefähre Proportionalität zwischen der Aktivität und dem Prozentgehalte an Uran in dessen Verb. gefunden. Vf. hat gezeigt (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 391; C. 1905. I. 1456), daß die Differenzen durch die verschieden starke Absorption der  $\alpha$ -Strahlen hervorgerufen werden. Zur Herst. eines Normalmaßes der Radioaktivität empfiehlt sich das folgende Verf.: Käufliches U-Salz wird nacheinander mit Ammoniumcarbonat, -sulfid und Bariumsalzen behandelt und auf diese Weise gereinigt. Das gefällte Ammoniumuranat wird im Sauerstoffstrom zu  $\text{U}_3\text{O}_8$  geglüht, dieses im Achatmörser zerkleinert, mit Chlf. zu einer Paste verrieben und dann mit mehr Chlf. auf einen Metallteller aufgegossen. Durch Verdunsten des Chlf. entsteht ein völlig gleichmäßiger Film, dessen Aktivität monatelang konstant bleibt.

Mit diesem Normalmaß wurden die Aktivitäten von Uranerzen verglichen; um den durch die verschiedene Absorption bedingten Fehler der  $\alpha$ -Strahlen zu eliminieren, wurde auf unendlich dünne Schichtdicken extrapoliert. Die Erze — *Pechblende*, *Gummit*, *Carnotit* — wurden mit A. im Achatmörser sehr fein zerrieben u. dann Films mit Chlf., A. und W. hergestellt. Für 5 verschiedene Erze, deren U-Gehalt zwischen 51,1 und 39,9% schwankte, war das Verhältnis Urangehalt zu Aktivität sehr genau konstant, und zwar war die Aktivität 4,15 mal so groß, wie man aus dem U-Gehalt durch Vergleich mit den reinen U-Verbb. erwarten durfte. Ist dieser Mehrbetrag durch Ra und die anderen radioaktiven Elemente zu erklären, so ist anzunehmen, daß das U der Stammvater aller dieser Stoffe ist. Vernachlässigt man die anderen aktiven Stoffe, so kann man die relative Aktivität des Ra und U berechnen.



RUTHERFORD und BOLTWOOD (Am. J. Science, SILLIMAN 20. 55; C. 1905. II. 536) haben gezeigt, daß ein Teil Ra mit  $1,35 \cdot 10^6$  Teilen U im Gleichgewicht ist; mithin ist das Ra  $3,15 \cdot 1,35 \cdot 10^6 = 4,25 \cdot 10^6$  mal stärker als U. Aus der Intensität des Sättigungsstromes über 1 g U und 1 g Ra berechnet sich dies Verhältnis zu  $3,3 \cdot 10^6$ . Möglicherweise sind *Emanium* und *Aktinium* die Zwischenprodd. zwischen U und Ra. (Philos. Mag. [6] 11. 176—86. Jan. 1906. [Aug. 1905.] Chicago.) SACKUR.

Gottlieb Kucera, *Über die von den sekundären  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen des Radiums in verschiedenen Gasen hervorgebrachte Ionisation*. Die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung von 5 mg RaBr<sub>2</sub> trifft auf einen Schirm, der die Sekundärstrahlung in ein mit verschiedenen Gasen gefülltes Elektrometer fallen läßt. Die Zeit, die die Blättchen zum Zusammenfallen brauchen, wird gemessen. Die  $\beta$ -Strahlung und ein Teil der  $\gamma$ -Strahlung kann durch Pb abgefangen werden. Die auf Pb als Radiator bezogene relative Ionisation durch Sekundärstrahlung verschiedener Stoffe (Pt, Zn, Cu, Ni, Fe, Al, Glas, Ebonit, Papier, Luft) ist in allen Gasen (H<sub>2</sub>, Luft, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) dieselbe. Das Verhältnis der sekundären Strahlung: Atomgewicht, als Funktion des At.-Gew. aufgetragen, scheint eine glatte, zur Abszissenachse schwach konvexe Kurve zu bilden. Die durch  $\gamma$ -Strahlung allein hervorgerufene Sekundärstrahlung, wobei eine 6,2 mm starke Pb-Platte eingeschaltet war, ist ca. 1% der durch alle  $\beta$ - +  $\gamma$ -Strahlen hervorgerufenen. Die  $\gamma$ -Strahlen veranlassen auch da, wo sie aus einem Körper heraustreten, eine sekundäre Strahlung. Bezieht man die in verschiedenen Gasen hervorgerufenen Ionisationen auf Luft, so erhält man für die Sekundärstrahlung von Pb, für harte  $\gamma$ -Strahlen und direkte  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen des Ra die gleichen Zahlen. Es scheint, daß die Sekundärstrahlung vorwiegend aus  $\beta$ -Strahlen besteht. Frisch bereitete Gase, namentlich SO<sub>2</sub>, zeigen zu hohe Ionisation, die allmählich auf den n. Wert sinkt. Wahrscheinlich enthalten die Gase anfangs Ionen von kleiner Beweglichkeit, die sich nur langsam rekombinieren. (Ann. der Physik [4] 18. 974—90. 28/12. [Okt.] 1905. Prag. K. k. Phys. Inst. der böhm. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

A. H. W. Aten, *Bemerkungen über die Löslichkeit von HgCl<sub>2</sub> in Äthylacetat und Aceton*. Unterhalb u. bis +10,0° bildet HgCl<sub>2</sub> und Aceton eine Verb. HgCl<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>. Das sich anfangs leicht lösende HgCl<sub>2</sub> scheidet sich zum Teil in Form der Verb. wieder ab. Bei +10,0° lösen sich 23,5 Mol-% HgCl<sub>2</sub> in Aceton, wenn sich die Verb. nicht bildet, sonst nur 18,7. Der Übergangspunkt ist 13°. Die Löslichkeiten des HgCl<sub>2</sub> für sich haben weder in Äthylacetat, noch in Aceton einen merklichen Temperaturkoeffizienten. Mit Äthylacetat bildet sich keine Verb., auch nicht bei -80°. Die Aceton-HgCl<sub>2</sub>-Verb. muß in Lsg. stark dissociiert sein. (Z. f. physik. Ch. 54. 121—23. 28/12. [Aug.] 1905. Amsterdam.) W. A. ROTH-Berlin.

L. Hackspill, *Reduktion von Silber- und Kupferchlorid durch Calcium*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 106; C. 1905. II. 534.) Durch Erhitzen von wechselnden Mengen AgCl und Ca in einem eisernen Schiffchen im Porzellanrohr bei Luftabschluss oder in einem mit MgO ausgefütterten, durch Schraubdeckel verschlossenen, eisernen Tiegel erhielt Vf. *Silber-Calcium-Legierungen* mit einem Ca-Gehalt bis zu 45%. Die Legierungen mit 6,3, 13,3 und 16% Ca waren homogen, diejenigen mit wesentlich höherem Ca-Gehalt schwammige MM.; sie besaßen sämtlich eine graue Farbe, zeigten eine kristallinische Bruchfläche und ließen sich leicht pulverisieren. Beim Erhitzen an der Luft oxydieren sich die Legierungen rasch unter B. von CaO, beim Erhitzen im Vakuum auf 900° reichern sich die calciumreichen Legierungen rasch an Ag an, jedoch verflüchtigt sich auch das Ag, wenn zu hoch oder zu lange erhitzt wird. W. zers. sämtliche Legierungen bereits



in der Kälte, sd. 95%ig. A. greift die Legierung mit 45% Ca langsam an. — Durch Erhitzen von 100 g Kupferchlorür und 40 g Ca erhielt Vf. eine homogene, sehr brüchige, orangegelbe *Kupfer-Calcium-Legierung* mit 18% Ca und ca. 1% Si. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 89—91. [8/1.\*]) DÜSTERBEHN.

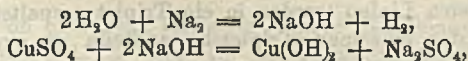
Johannes Friedel, *Experimentelle Untersuchungen über lamellare Doppelbrechung*. Aus der rein physikalischen Arbeit sei auf Bestst. der Brechungskoeffizienten von AgJ und CuJ an Spiegeln von ca. 30  $\mu\mu$  Dicke hingewiesen. (Ann. der Physik [4] 18. 1031—48. 28/12. [17/11.] 1905. Leipzig. Phys. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Em. Vigouroux, *Über das Cuprosilicid*. Behandelt man ein Kupfersilicid von weniger als 5% Gesamtsilicium mit überschüssigem Si, so erhält man eine Schmelze, welche ca. 10% gebundenes Si enthält, das Maximum, welches unter diesen Bedingungen mit dem Cu in Verb. bleiben kann. Unter Verwendung von chemisch reinem Si und elektrolytisch gewonnenem Cu hat Vf. eine Anzahl eisenfreier Silicide dargestellt, die mehr oder weniger freies Si enthielten. Nach Entfernung des letzteren zeigten die Rückstände, welche stets im Mittel 10% gebundenes Si enthielten, in der Regel nur ein muscheliges Aussehen. Ein Silicid von mehr charakteristischer, kristallinischer Form bildete sich, als ein Gemisch von 10 Teilen Si und 90 Teilen Cu verwendet wurde.

Setzt man diesem Silicid 7—8 Teile freies Si zu und schm. das Gemisch in einem mit SiO<sub>2</sub> ausgefüllten Porzellanschiffchen im H-Strom in einem Porzellanrohr, so erhält man eine weifliche M., welche nach Entfernung des freien Si durch h. 5%ig. Natronlauge, Waschen mit W., A. und Ä. und Trocknen im H-Strom der Zus. Cu<sub>4</sub>Si entspricht.

Dieses Cuprosilicid besitzt Metallglanz, ist hart, brüchig, läßt sich leicht zerstoßen und zeigt eine silberweiße Farbe, die jedoch rasch in Hellgelb bis Ziegelrot übergeht; D<sup>o</sup>. 7,48, nach wiederholtem Schmelzen im H-Strom 7,58. Chlor reagiert auf das Cu<sub>4</sub>Si leicht vor Rotglut; k. verd. HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sowie verd. und konz. HF wirken kaum, konz. h. HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leichter ein. Verd., selbst 1%ig. HNO<sub>3</sub>, desgleichen konz. HNO<sub>3</sub> greifen den Körper leicht an, Königswasser ruft die B. eines SiO<sub>2</sub>-Überzuges hervor, der vor weiterer Einw. schützt. Ein Gemisch von HF und HNO<sub>3</sub> löst das Cu<sub>4</sub>Si völlig. Alkalilaugen reagieren selbst in der Hitze nur langsam. (C. r. d. l'Acad. der sciences 142. 87—89. [8/1.\*]) DÜSTERBEHN.

Gustav Kroupa, *Elektrolytische Darstellung von Kupfervitriol*. Nach Luckow stellt man *Cuprooxyd* (Kupferoxydul) und *Cuprioxyd* (Kupferoxyd) dar, indem man die Lsg. eines Alkalisalzes, z. B. des Natriumsulfats — nach dem Vf. auch des Natriumchlorids — zwischen Cu-Elektroden elektrolysiert. Hierbei wird die Anode unter B. von *Kupfersulfat* gel., an der unverändert bleibenden Kathode findet H-Entw. statt, aber auch B. von NaOH, welches das CuSO<sub>4</sub> zu blauem Kupferhydroxyd niederschlägt unter Regenerierung des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die notwendige Spannung beträgt 1,5—2 Volt,



die Stromdichte 1 Amp. pro qdm; anfänglich gehen auch die theoretischen Mengen (1,186 g pro Ampèrestunde) Kupfers in Lsg.; bald aber steigt die Spannung bis auf 3 Volt, an der Anode entwickelt sich O, und der blaue, im Elektrolyten suspendierte Nd. wird braun bis schwarz, der Elektrolyt selbst reagiert alkal. Diese sekundären, störenden Rkk. lassen sich vermeiden, wenn man den Elektrolyten beständig schwach sauer u. in kontinuierlicher Zirkulation erhält. Zu diesem Zweck



leitet Em. Campagne von unten Kohlensäure in den Elektrolyten u. stellt so bei regelmäßigem Gang der Elektrolyse und bei quantitativer Stromausbeute *Kupferhydrocarbonat* (*Cuprihydroxydcarbonat*),  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  dar. Das ausgeschiedene Oxyd oder Carbonat wird der reduzierenden Wrkg. des Kathodenwasserstoffs durch Umhüllung der Kathode mit einem Gewebe aus Baumwolle oder dünnem Filz entzogen. — Aus den beiden Ndd.,  $\text{CuO}$ , resp.  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ , lassen sich leicht andere Cu-Salze darstellen, besonders Kupfervitriol; sie bilden grüne, sehr feine Pulver, die leicht u. vollständig in verd. SS. und in  $\text{NH}_3$  l. sind; ein Kupferhydroxydcarbonat hatte die Zus.: Cu 54,97%, Kohlensäure 19,50%, unl. Rückstand 0,30%, Feuchtigkeit und Sauerstoff 25,23%.

Im 2. Teil beschreibt Vf. die Übertragung dieser Methoden in den Großbetrieb, worüber auf das Original verwiesen sei. Die Einrichtung der Anlage unterscheidet sich nicht wesentlich von jener für die elektrische Kupferraffination. Um das „Kriechen“ der Salze abzuschwächen, werden die trocknen Holzwände der Bäder mit Goudron oder Paraffin angestrichen. Der Badinhalt wird zuerst geklärt, dekantiert, dann filtriert, als Kupfermaterial kommt Altkupfer oder Zementkupfer in Frage. — Das Kupferhydroxydcarbonat kann auch zur Regenerierung des Elektrolyten der Kupferraffination angewendet werden. Zwecks Überführung in Kupfervitriol wird es in einem mit Bleiblech gefütterten Kasten in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von  $26^\circ$  Bé zu einer gesättigten Lauge gel. und kristallisieren lassen. (Österr. Z. f. Berg- u. Hütt. 53. 611—13. 25/11. 627—31. 2/12. 1905.)

BLOCH.

A. Guntz und Henri Bassett jr., *Über die Sublimation des Platins unterhalb seines Schmelzpunktes*. Die Kalk-, bezw. Magnesiaaluminatausfütterung der elektrischen Öfen zeigte in der Nähe des Platindrahtes stets eine Ablagerung von Platinkristallen, deren Gewicht in 3 Fällen 0,36, 0,37 und 0,5 g betrug. Diese Kristalle bestanden in der Mehrzahl aus gut ausgebildeten mkr. Oktaedern, in einigen Fällen aus einer Verb. von Würfeln und Oktaeder, bezw. Tetraeder. Die Abscheidung der Platinkristalle erfolgt übrigens sehr langsam; in Öfen, welche über 600 Stunden auf  $1000\text{--}1300^\circ$  erhitzt worden waren, betrug der Verlust etwa 5% des angewandten Platindrahtes, d. i. pro Stunde ca.  $\frac{1}{10000}$  bei einem Durchmesser des Platindrahtes von 0,3 mm. — Bei seinem F., vor allem aber oberhalb dieser Temperatur ist das Pt sehr flüchtig. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1306—8. 20/12. 1905.)

DÜSTERBEHN.

L. Quennessen, *Über ein Kaliumiridochloronitrit*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1308—10. 20/12. 1905. — C. 1905. II. 746.)

DÜSTERBEHN.

John Edward Purvis, *Der Einfluss sehr starker elektromagnetischer Felder auf die Funkenspektren von Ruthenium, Rhodium und Palladium*. Der Funke sprang zwischen Elektroden des betreffenden Metalls über, welche sich zwischen den Polen eines Magneten befanden. Die Feldstärke betrug 40000 Einheiten bei einer Stromstärke von 21 Amp. Die Natur der Schwingungen wurde durch ein Kalkspatprisma analysiert. Die meisten Linien werden in ein Triplet gespalten. In der Richtung der Schwingungen der einzelnen Tripletsbestandteile ist eine rhythmische Veränderung bemerkbar. Einige Linien werden zu Quadruplets und einige werden verdoppelt; nur sehr wenige werden durch das magnetische Feld nicht verändert. Die Stärke der einzelnen Linien eines Triplets ist nicht die gleiche, meist ist die mittelste die stärkste. Schwache Spektrallinien werden im allgemeinen weiter getrennt als starke. Die Abnahme der Weite jedes Triplets nimmt nicht regelmäßig nach dem brechbaren Teile des Spektrums hin ab. (Proceedings Chem. Soc. 21. 241—42. 10/11. 1905.)

SACKUR.

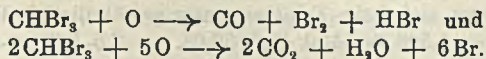


## Organische Chemie.

Walter Löh, *Physikalisch-chemische Seiten der organischen Elektrochemie*. Jeder chemische Vorgang hat seine rein chemische, d. h. präparative, analytische oder synthetische Seite und seine physikalisch-chemische. Die letztere besteht in den Beziehungen der physikalischen Energien zur chemischen Energie. Die organische Elektrochemie gibt nicht nur dem Organiker neue Methoden zur präparativen Darst. von Verbb. an die Hand, sondern erweckt das Interesse des Physikochemikers durch die Möglichkeit, die Bedeutung des Potentials, des Elektrodenmaterials, der Überspannung etc. für chemische Rkk. zu studieren. Auch die Mol.-Gew.-Bestat. und die reaktionskinetischen Unterss. sind von größter Bedeutung für die organische Chemie, und ihre Anwendung auf organische Probleme hat umgekehrt die Erforschung ihrer Gesetzmäßigkeiten gefördert. Es findet also eine gegenseitige Befruchtung beider Zweige der Chemie statt. (Z. f. Elektroch. 12. 2—5. 5/1. 1906. [14/12. 1905.] Bonn.) SACKUR.

Walter Noel Hartley, *Beobachtungen über chemische Struktur und physikalische Eigenschaften im Zusammenhang mit der Theorie der Farbe*. (J. Chem. Soc. London 87. 1822—31. Dezember. 1905. Dublin. Royal College of Science. — C. 1905. II. 111.) POSNER.

N. Schoorl und L. M. Van den Berg, *Die Zersetzung von Bromoform unter dem Einfluß von Licht und Luft*. Beim Durchleiten eines Luftstromes durch kochendes Bromoform unter dem Einfluß des Sonnenlichtes wurde außer  $\text{Br}_2$  und  $\text{HBr}$  auch Tetrabromkohlenstoff erhalten, der seine B. wahrscheinlich einer sekundären Rk.  $\text{Br}_2 + \text{CHBr}_3 \rightarrow \text{CBr}_4 + \text{HBr}$  verdankt. Die primären Rkk. haben Vff. wie für  $\text{CHCl}_3$  u.  $\text{CHJ}_3$  (Pharmaceutisch Weekblad 42. 877. 897; C. 1905. II. 1623. 1718) untersucht, ohne aber diesmal zu völliger Klarheit über ihren Verlauf kommen zu können. Es entstehen als Oxydationsprodd.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{Br}$ , bei Ggw. von wenig Sauerstoff mehr die niederen Oxydationsstufen  $\text{CO}$  u.  $\text{HBr}$ , bei Ggw. von viel Sauerstoff mehr die höheren  $\text{CO}_2$  und  $\text{Br}$ . Unter der Einw. von  $\text{O}$  verlaufen die Rkk.  $\text{CHBr}_3 + \text{O} \rightarrow \text{COBr}_2 + \text{HBr}$ ,  $\text{COBr}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{Br}$ ,  $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ ,  $2\text{HBr} + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}$ , unter der Einw. des Lichtes wahrscheinlich die Rkk.  $\text{CHBr}_3 \rightarrow \text{CBr}_2 + \text{HBr}$ ,  $\text{CBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 2\text{HBr}$ , unter der Einw. des Lichtes bei gleichzeitiger Ggw. von Sauerstoff  $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ ,  $2\text{HBr} + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}$ ,  $\text{Br} + \text{CHBr}_3 \rightarrow \text{CBr}_4 + \text{HBr}$ . Die extremen Endrkk., die sich in zugeschmolzenen Röhren mit wenig oder viel Sauerstoff unter dem Einfluß des Lichtes abspielen, scheinen mit folgenden Gleichungen wiedergegeben werden zu können:



Wurde Bromoform in nahezu luftleeren Röhren dem Sonnenlicht ausgesetzt, so entstanden als Hauptprodd.  $\text{CO}$  und  $\text{HBr}$  im Verhältnis  $13,7 \frac{1}{10}$ -Äqu. :  $47 \frac{1}{10}$ -Äqu., was sich erklären läßt mit einer Zers. des  $\text{CHBr}_3$  in  $\text{CBr}_2$  u.  $\text{HBr}$ , u. nachheriger Weiterzers. des hypothetischen  $\text{CBr}_2$  unter der Einw. des W. der Wäschflaschen in  $\text{CO}$  u.  $2\text{HBr}$ . Zur Erklärung des außerdem noch entstehenden Broms ( $12 \frac{1}{10}$ -Äqu.) wird man eine spontane Abspaltung von Brom unter B. eines bis jetzt noch nicht nachgewiesenen Körpers, vielleicht  $\text{CHBr}_2$ — $\text{CHBr}_2$ , annehmen müssen, worauf auch die Abnahme der  $\text{D}^{10}$  des Röhreninhalts von 2,882 auf 2,872 weisen könnte.  $\text{CBr}_4$



wurde hier nicht gefunden. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 2—8. 6/1. 1906. [Juli 1905.] Amsterdam. Pharm. Chem. Lab. d. Univ.)

LEIMBACH.

N. Schoorl und L. M. Van den Berg, *Vergleichende Übersicht der Zersetzung unter Lichteinfluss von Chloroform, Bromoform und Jodoform*. Zu den schon bekannten Resultaten (s. vorst. Referat und frühere Arbeiten der Vff.) ist neu das Ergebnis einer Unters. gekommen, in der man Luft und Sonnenlicht getrennt voneinander auf  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CHI}_3$  wirken liess. Von Licht allein wurde  $\text{CHCl}_3$  gar nicht zers.,  $\text{CHI}_3$  wurde wohl infolge Ggw. von Spuren Luft noch teilweise zers.,  $\text{CHBr}_3$  erfährt eine spontane Zers. wahrscheinlich in  $\text{CBr}_2$  und  $\text{HBr}$ . Luft allein unter Abschluss jeglichen Sonnenlichtes wirkte bei Temperaturerhöhung so, dass  $\text{CHI}_3$  schon nach  $\frac{1}{4}$  Stde. etwas violett wird und nach 1 Stde. deutlich Jod abscheidet;  $\text{CHBr}_3$  wurde erst nach 1 Stde. schwach gelb, gab saure Rk. und mit  $\text{AgNO}_3$  einen Nd.,  $\text{CHCl}_3$  reagierte selbst nach 4 Stunden noch nicht mit  $\text{AgNO}_3$ . (Pharmaceutisch Weekblad 43. 8—10. 6/1. 1906. [Juli 1905.] Amsterdam. Pharm. Chem. Lab. d. Univ.)

LEIMBACH.

W. P. Jorissen und W. E. Ringer, *Die Zersetzung von in Chloroform aufgelöstem Jodoform durch diffuses Tageslicht und durch Radiumstrahlen*. a) Unter der Einw. von zerstreutem Sonnenlicht wird Jodoform in Chlf.-Lsg. bei Ggw. von Sauerstoff scheinbar vollständig zers. Der geringe Rest, der im Verf. unzers. geblieben ist, erklärt sich wohl aus dem gegen Ende sehr langsam werdenden Verlauf der Rk. Die Ggw. von Sauerstoff scheint wichtig; denn in  $\text{CS}_2$ -Lsg. unter W. erfolgt die Rk. erst nach einiger Zeit und nur sehr langsam. Eine durch fl. Luft zum Erstarren gebrachte Auflsg. von Jodoform in Chlf. scheint, solange sie fest bleibt, durch helles Tageslicht nicht gefärbt zu werden. — Unter der Einw. von 5 mg Radiumbromid auf 50 cem einer Lsg. von 1 g Jodoform in 100 g Chlf. wurden bei  $25^\circ$  75,2% des Jods in Freiheit gesetzt, während ohne Radium unter sonst gleichen Bedingungen nur 18,8% frei wurden. Bemerkenswert ist, dass die Farbe der Jodlsg. aus dem Radiumvers. nicht so dunkel war, als man nach der Farbe der bei dem Tageslichtvers. erhaltenen Jodlsg. hätte erwarten können. Auch war die Farbe viel mehr rot. (Chemisch Weekblad 2. 799—802. 16/12. [Dez.] 1905. HELDER.)

LEIMBACH.

P. Poni, *Über die Bromderivate des 2,2-Dimethylpropan*s. Vf. bromierte die Fraktion 0—10° des Petroleums von Colibasi durch längeres Stehenlassen mit Br und  $\text{H}_2\text{O}$  im zerstreuten Tageslicht und trennte die entstandenen Produkte durch frakt. Dest. — *1-Brom-2,2-dimethylpropan*: farblose, ätherisch riechende Fl.,  $\text{Kp}_{74,9}$  89—91°;  $D_{20}^0$  1,294,  $D_{20}^{20,4}$  1,2604. Brechungsexponent  $[n]_D^{20,4} = 1,43689$ , Mol.-Refr.  $_{(D)} = 31,37$ . — *2-Brom-2-methylbutan*: gelbliche, ätherisch riechende Fl.,  $\text{Kp}_{75,4}$  108 bis 109° unter Zers.;  $D_{20}^0$  1,2439,  $D_{20}^{19,9}$  1,2159;  $[n]_D = 1,44207$ , Mol.-Refr. 32,86. — *1,1-Dibrom-2,2-dimethylpropan* =  $\text{CHBr}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , farblose, stark ätherisch riechende Fl.,  $\text{Kp}_{43}$  64—65°; zers. sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.  $D_{20}^0$  1,7883,  $D_{20}^{19,9}$  1,7614;  $[n]_D = 1,50848$ , Mol.-Ref. 39,03. — *1,3-Dibrom-2,2-dimethylpropan*,  $(\text{CHBr})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , farblose, stark ätherisch riechende Fl.,  $\text{Kp}_{49}$  82—83°; zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.  $D_{20}^0$  1,7052,  $D_{20}^{20,3}$  1,6766;  $[n]_D = 1,50903$ , Mol.-Refr. 40,96. (Ann. scientif. de l'Univ. de Jassy 3. 212—16. September 1905. Jassy. Univ.)

BLOCH.

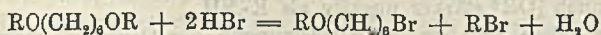
Giuseppe Oddo u. Efsio Mameli, *Über den Trichloräthyläther-1,2,2*. Bei der Forts. ihrer Unterss. (vgl. Gaz. chim. ital. 33. II. 373; C. 1904. I. 920) fanden Vff. 1. Die Einw. von  $\text{KOH}$  verläuft entgegen GODEFROY, wie die von W. (l. c.) Dieselben Prodd. wurden auch mit wss. Lsgg. von Äthylamin und Natriumdisulfid er-



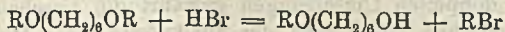
halten. — 2. Die Einw. von trockenem  $\text{NH}_3$  auf den Ä. ergab unter verschiedenen Bedingungen als Hauptprod. in wechselnden Mengen *Dichloracetal* neben Gemengen von Fl., Kpp. über und unter  $181\text{--}184^\circ$ , und komplexen harzartigen N-haltigen Substanzen. Eine analysierte Probe dieser letzteren enthielt in % C 38,27, H 5,76, N 11,4 u. Cl 26,66. — 3. Einw. von Mg. In der Wärme wurden neben unverändertem Ä. geringe Mengen einer Verb., Kp. über u. unter  $170\text{--}175^\circ$ , erhalten. Auch bei Ggw. von Lösungsmitteln blieb das Mg zum größten Teil unverändert; es fand sich nur etwas Fl., Kp.  $180\text{--}185^\circ$ , vor, und bei Anwendung von Bzl. liefs sich *Dichloracetal* nachweisen. — 4. Einw. von Zn. Zn wirkt leichter als Mg auf den Äther ein, wobei Dämpfe von HCl, Dichloraldehyd etc. unter Abscheidung einer harzartigen voluminösen M. auftreten. Bei Ggw. von wasserfreiem Ä. tritt beim Kochen am Rückfluskühler eine lebhaftere Rk. ein, jedoch entstand nicht die erwartete, der GRIGNARDschen analoge Organozinkverbindung. Denn mit Pyridin (vergl. B. ODDO, Atti. R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. II. 100; Gaz. chim. ital. 34. II. 420; C. 1904. II. 995; 1905. I. 541) wurde ein Körper erhalten, der in seiner Zus. eher einem molekularen Additionsprod. von Pyridin und  $\text{ZnCl}_2$ , als der vermuteten Organozinkverb. entsprach. Mit W. ergab das Reaktionsprod. zwischen Zn und Ä. *Dichloracetal* neben kleinen Mengen von *Dichloraldehydhydrat*, von dem Additionsprod. von Dichloraldehyd mit Alkoholat, Kp.  $110\text{--}111^\circ$ , u. dem Prod., Kp. über  $184^\circ$ . — Bei Verss., den Trichloräther mit Zn oder Mg zu reduzieren, erhielten Vf. aufser verschiedenen Zersetzungsprodd., vornehmlich Dichloraldehyd, meist eine *Fraktion*, Kp.<sub>10</sub>.  $80\text{--}90^\circ$ . — 5. *Dichlormonothioacetal*,  $\text{CHCl}_2\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)\text{OC}_2\text{H}_5$ . B. Bei etwa 11-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Trichloräthyläther u. Mercaptan am Rückfluskühler im Wasserbade. Gelbrote Flüssigkeit, Kp.<sub>90–90</sub>.  $110\text{--}125^\circ$ . — 6. *Äthylphenyldichloracetal*,  $\text{CHCl}_2\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{OC}_2\text{H}_5$ . B. bei etwa 2-stdg. Erhitzen von Trichloräther in wasserfreiem Bzl. mit wasserfreiem Natriumphenat, das nach DE FORCRAND (Ann. Chim. Phys. 30. 60) bereitet wurde. Rotbraune Fl., Kp.<sub>40</sub>.  $165\text{--}170^\circ$ , unl. in W., l. in A., sich leicht, auch im Dunkeln und im Einschmelzrohr, zers., entfärbt  $\text{KMnO}_4$ , reagiert heftig mit  $\text{HNO}_3$  u. bildet mit Br ein weisses, festes Prod. — 7. Einw. von Pyridin. In absol. äth. Lsg. liefert der Ä. (1 Mol.) mit Pyridin (1 Mol.) allmählich ein rotes Öl, das mit  $\text{PtCl}_4$  in wss. Lösung einen pulverförmigen Nd., aus sehr verd. HCl feine gelbe Nadeln,  $(\text{CHCl}_2\text{CHClOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{PtCl}_4$ , F.  $208\text{--}209^\circ$  unter Zers., und mit  $\text{AuCl}_3$  einen ähnlichen Nd.,  $(\text{CHCl}_2\text{CHClOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N})\text{AuCl}_3$ , F.  $92\text{--}93^\circ$ , liefert. — Mit Chinolin liefs sich kein Additionsprod. gewinnen, dagegen scheint der *Dichloräthyläther* von LIEBEN,  $\text{CH}_2\text{ClCHClOC}_2\text{H}_5$  ebenfalls mit Pyridin zu reagieren, wobei ein gelbes Pt-Salz der Formel,  $(\text{CH}_2\text{ClCHClOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{PtCl}_4$ , F.  $195\text{--}200^\circ$ , erhalten wurde. — Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 587–95. 3/12. 1905.)

ROTH-Breslau.

R. Dionneau, *Unsymmetrische Derivate des Hexandiols-1,6; Diäthyläther und Dijodid des Heptandiols-1,7*. (Vgl. HAMONET, S. 332.) Läßt man auf die Äther des Hexandiols-1,6 2 Mol. HBr in der Kälte einwirken, so erhält man neben dem gesuchten Monobromid:



das Dibromid und Körper mit Alkoholcharakter, unter ihnen das Hexamethylen glykol, deren B. eine zweite Rk.:



voraussetzt. Bei Verwendung des Dimethyläthers ist die letztere Rk. die Hauptrk.; die erstere Rk. scheint um so mehr in den Vordergrund zu treten, je schwerer das



Radikal R ist. — Das bei der Einw. von HBr auf den Diäthyläther des Hexandiols-1,6 entstehende *Äthoxybromhexan-1,6*,  $K_{p_{35}}$ , der Hauptfraktion 121—123°, war nicht völlig rein zu erhalten, dagegen gelang dies bei dem durch Umsetzung des Bromids mit alkoh. NaJ-Lsg. erhaltenen *Äthoxyjodhexan-1,6*,  $C_6H_5O(CH_2)_6J$ , schwach gefärbte Fl.,  $K_{p_{35}}$ , 138—139°,  $D_{11}^4$ , 1,379. — *Diäthoxyheptan-1,7*,  $C_2H_5O(CH_2)_7OC_2H_5$ , aus der Mg-Verb. des Äthoxyjodhexans-1,6 u. Jodmethyläthyläther,  $JCH_2OC_2H_5$ , farblose, fruchtartig riechende Fl., Kp. 225°,  $K_{p_{35}}$ , 129°,  $D_{11}^4$ , 0,853. — *Dijodheptan-1,7*,  $J(CH_2)_7J$ , durch Sättigen der vorhergehenden Verb. mit HJ und Erhitzen der Fl. im Rohr auf 100°, schwach gefärbte Fl.,  $K_{p_{30}}$ , 178°, erstarrt in einer Kältemischung kristallinisch, F. gegen 0°,  $D_8^4$ , 1,943. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 91—92. [8/1.\*.] DÜSTERBEHN.

P. Carré, *Über die molekulare Leitfähigkeit der Phosphorsäureester*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1314—16. 20/12. 1905. — C. 1906. I. 20.) DÜSTERBEHN.

B. Abegg, *Zur Theorie der Grignardschen Reaktionen*. Vf. zeigt die Anwendbarkeit seiner Theorie der polaren Valenzen auf die GRIGNARDSche Rkk. (Z. f. anorg. Ch. 39. 369; C. 1904. II. 2). Die Alkylgruppen besitzen, wie schon früher ausgeführt wurde, amphoteren Charakter. Nach der Hydrolyse ist von den Komponenten der GRIGNARDSchen Verb. R·Mg·Hlg (R = Alkyl<sup>1</sup>, Hlg = Halogen) R negativ und [MgHlg] positiv. Die Tendenz des Alkyls, aus seiner negativen Stellung durch Übertritt in eine Bindung weniger ausgeprägter Polarität hervorzutreten, und des positiven Komplexes, ein stärker elektroaffines Ion als das Alkyl zu finden, ist die treibende Kraft der GRIGNARDSchen Rkk.

1. W. reagiert als  $H^+ \cdot OH^-$  mit  $R^- MgCl^+$  unter B. von  $R^- H^+$  und  $[MgHlg]^+ OH^-$ .

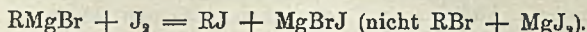
2. Alkohole  $R^+ O^- H^+$  können nach  $R^+ OH^-$  (basisch) oder  $RO^- H^+$  (sauer) reagieren.

3. In den Aminen verhält sich anscheinend H positiver als die Alkyle, denn diese gehen mit N an  $[MgHlg]^+$ .

4. Alkylhaloide, -sulfate kann man fast als ionisiert in  $R^+$  u. Anion betrachten.

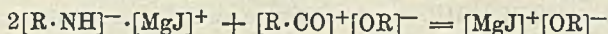
5. Rkk., in denen Carbonylsauerstoff Angriffspunkt des positiven Radikals  $[MgHlg]^+$  ist.

6. Substitution der stärkeren Halogene durch das schwächste J, z. B.:



7. wird die Rk. mit Säureestern, 8. die Einlagerung von  $CO_2$ , COS und  $SO_2$ , 9. die Rk. mit organischen Hlg-Verbb. besprochen. Im letzten Falle tritt das negative Hlg an Mg unter Eintritt des Alkyls der GRIGNARDSchen Verb. in die organische Molekel.

Vergleiche gestatten, ein Urteil über die Abstufungen der Polarität (Elektroaffinität) der verschiedenen organischen Radikale zu gewinnen. Nach



ist augenscheinlich [OR] stärker negativ als R·NH.

Analoge Schlüsse ergaben die Umsetzungen der Organomagnesiumverb. mit Haloiden anderer Metalle. Diese Betrachtungsweise legt die Möglichkeit nahe, den Ablauf organischer Rkk. nach elektrochemischen Grundsätzen zu umschreiben. Auch in anderen doppelten Umsetzungen gewährt die Anschauung einen Anhalt für die elektrochemischen Funktionen der Spaltstücke einer Molekel, die bei der Rk. (Hydrolyse, Alkoholyse) getrennt wird. Das Verhalten der organischen Verb. erinnert deutlich an die Umsetzungen der in meßbarem Betrage ionisierten Verb.



der anorganischen Chemie, so daß man an die Wesensgleichheit, wenn auch unter Anerkennung gradueller Unterschiede, denken muß. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4112—16. 29/12. [24/11.] 1905. Breslau.) MEUSSER.

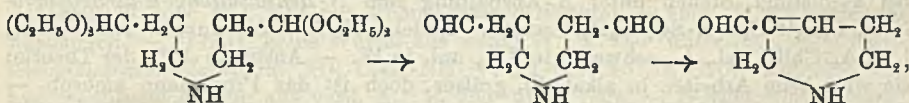
Seyewetz u. Bardin, *Einwirkung von Natriumsulfit auf Äthanal*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1312—14. 20/12. 1905. — C. 1905. II. 753.) DÜSTERBEHN.

A. Wohl, *Über Aminoacetale und Aminoaldehyde*. (II. Mitteilung; Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1914; C. 1901. II. 270.) Ausgangspunkt der Verss. war das  $\beta$ -Chlorpropionacetal,  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , das mittels  $\text{NaCN}$  in  $\beta$ -Cyanpropionacetal und dann durch Reduktion in  $\gamma$ -Aminobutyrcetal,  $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , verwandelt wurde. Die hydrolytische Spaltung des letzteren führt zu den sehr veränderlichen Salzen des freien  $\gamma$ -Aminobutyraldehyds. Ersetzt man jedoch in dem Aminoacetal ein H-Atom des  $\text{NH}_2$ -Restes durch eine reaktivierende Gruppe, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2$ , so wird die Beweglichkeit des anderen H-Atoms so weit erhöht, daß die Spaltung mit SS. nunmehr zum *N*-Benzolsulfonyl- $\alpha$ -äthoxy-pyrrolidin führt:

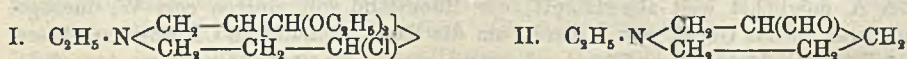


Bei der Reduktion mit Amylalkohol + Na (vgl. MARCKWALD, ELLINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 99) ging das so entstandene Sulfonamid in *Pyrrolidin* über.

Die Umsetzung des  $\beta$ -Chlorpropionacetals mit  $\text{NH}_3$  liefert, neben dem früher beschriebenen  $\beta$ -Aminopropionacetal, auch erhebliche Mengen der sekundären Base  $\text{NH}[\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$ , des  $\beta$ -Iminodipropionacetals; bei der Spaltung mit  $\text{HCl}$  verliert der sich aus letzterer zunächst bildende Dialdehyd 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und geht — analog der Umwandlung des Adipindialdehyds in Cyklopentenaldehyd nach BAEYER n. v. LIEBIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2106; C. **98**. II. 761) — in einen *Tetrahydro-*



*pyridin- $\beta$ -aldehyd* über: der sich als Chlorhydrat seines p-Nitrophenylhydrazons charakterisieren liefs. — Wesentlich beständiger als diese Körper sind die entspr. *N*-Äthyl-derivate; so konnte der *N*-Äthyltetrahydropyridin- $\beta$ -aldehyd unter anderem in das Chlorhydrat seines Oxims umgewandelt werden, das durch die B. einer beständigen Acetylverb. als  $\beta$ -Oxim erkannt wurde und mit Thionylchlorid das *Nitril* der *N*-Äthyltetrahydropyridin- $\beta$ -carbonsäure gab, die bei direkter Oxidation des Aldehyds nicht erhältlich war. — Verss. mit den analogen Methylderivaten sind noch im Gange; diese Verb. verdienen wegen ihren Beziehungen zu den Arecaalkaloiden besonderes Interesse. — Ähnlich den ungesättigten aliphatischen Aldehyden nimmt der *N*-Äthyltetrahydropyridin- $\beta$ -aldehyd bei der Acetalisierung mit  $\text{HCl}$  + A. gleichzeitig 1 Mol.  $\text{HCl}$  auf, so daß hierbei das *N*-Äthyl- $\gamma$ -chlorpiperidin- $\beta$ -aldehydacetal (I.) entsteht. Bei der Reduktion mit Na + A. geht dieses dann in den *N*-Äthylpiperidin-



$\beta$ -aldehyd (II.) über, der äußerst zersetzl. ist, aber doch, ebenso wie der Tetrahydroaldehyd, unter bestimmten Bedingungen in freier Form zu erhalten war. — Der bei dieser Gelegenheit ebenfalls in freiem Zustande gewonnene  $\beta$ -Äthylaminopropion-







primäre Base); 15 g vom Kp. 84—157° (primäre und sekundäre Base); 75 g vom Kp. 157—175° (sekundäre Base); der schwarze Rückstand enthält vermutlich die tertiäre Base. Die bei 157—175° sd. Fraktion lieferte bei mehrmaliger Dest. reines  $\beta$ -Iminodipropionaldehydtetraäthylacetal,  $\text{NH}[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$ ; dickfl., basisch riechendes Öl;  $\text{Kp}_{15}$ . 157°; mischbar mit organischen Solvenzien, wl. in W.;  $D^{15}$ . 0,9466; die Salze kristallisieren meist gut. — Der Verlauf der Hydrolyse mit verd. SS. wurde nach der RIPPERSchen Methode (Monatshefte f. Chemie 21. 1075; C. 1901. I. 477) verfolgt; hierbei zeigte sich ein Gleichgewicht zwischen Hydrolyse u. Reversion, sobald 88% der Theorie an freiem Aldehyd erreicht waren. — Durch Eindampfen im Vakuum bei 35° wurden dann dunkle Sirupe erhalten, aus denen der  $\beta$ -Iminodipropionaldehyd nicht rein zu gewinnen war. — Beim Eintragen des mit etwas W. verd. Acetals in stark gekühlte, rauchende HCl spaltete sich W. ab, u. es bildete sich ein kristallinisches Chlorhydrat, das aber bald wieder in Lsg. ging. Da der entstandene  $N, \alpha, \alpha', \beta'$ -Tetrahydropyridin- $\beta$ -aldehyd nicht in feste Form zu bringen war, wurde er durch sein  $p$ -Nitrophenylhydrazonchlorhydrat,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{HCl}$ , charakterisiert, eine rotgelbe, sehr hygroskopische Kristallmasse, die bei 173,5° sintert u. bei 251° unter Zers. schm. — Mit wasserfreiem Äthylamin wurde das in Bzl. gel.  $\beta$ -Chlorpropionacetal durch 6—8-stünd. Erhitzen auf 135 bis 140° unter Druck umgesetzt. Das gesuchte  $\beta$ -Äthyliminodipropionaldehydtetraacetal,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$ , fand sich in der unter 15—16 mm Druck bei 150 bis 170° übergehenden Fraktion; die Ausbeute betrug etwa die Hälfte vom angewandten Chloracetal. Die tertiäre Base ist ein ziemlich dickes, allmählich gelb, schliesslich rot werdendes Öl;  $\text{Kp}_{0,08}$ . 95°,  $\text{Kp}_{13}$ . 159°; wl. in W., ll. in organischen Solvenzien. — Pt-Salz,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Gelbe Oktaeder aus verd. A.; F. 92—93° (korr.) unter Zers. — Beim Spalten mit k., rauchender HCl erfolgt Kondensation zum Chlorhydrat des  $N$ -Äthyl- $N, \alpha, \alpha', \beta'$ -tetrahydropyridin- $\beta$ -aldehyds, das beim Eindampfen im Vakuum als Sirup hinterbleibt, der nach raschem Erhitzen bis zu beginnendem Sieden erstarrt. Ausbeute 70—80% der Theorie. Häufig centimeterlange Kristalle aus verd. A.; F. 208° (korr.); in W. unter starker Wärmeabsorption ll., in k. A. wl.; unl. in Ä., Aceton, Bzl.; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. und FEHLINGSche Fl.; gibt mit Phenol oder  $\beta$ -Naphтол + konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rotbraune Färbungen. — Pt-Salz, gelbe Würfel aus wenig W.; F. 190° unter Zers. —  $p$ -Nitrophenylhydrazonchlorhydrat,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{HCl}$ . Rotgelbe, sehr hygroskopische Nadeln aus verd. A.; F. 263° unter Zers. —  $\beta$ -Aldoximchlorhydrat,  $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{HCl}$ . Lange Nadeln aus verd. A.; F. 248—249° (korr.); l. in W., wl. in A., unl. in Ä., Aceton. — Das freie Oxim,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ON}_2$ , kristallisiert aus Bzl. in Schuppen vom F. 134° (korr.); ll. in w. A., Ä., Bzl., schwerer in h. W., unl. in PAe. — Durch Kochen mit Acetanhydrid wird das Oximchlorhydrat nicht zum Nitril abgebaut, sondern — ein Beweis, daß ein  $\beta$ -Aldoxim vorliegt — in das Acetylderivat,  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$ , umgewandelt. Öl;  $\text{Kp}_{0,01}$ . 102—105°; mischbar mit W., A., Ä., nicht mit Bzl. und PAe. — Zur Gewinnung des  $N$ -Äthyl- $N, \alpha, \alpha', \beta'$ -tetrahydropyridin- $\beta$ -carbonsäurenitrilchlorhydrats,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{HCl}$ , wurde das salzsaure Oxim langsam in eisgekühltes Thionylchlorid eingetragen. Ausbeute 75—80%. Nadeln aus verd. A.; sublimiert langsam bei 110°, schm. bei 265 bis 266° (korr.); ll. in h. W., h. A.; unl. in Ä., Aceton. — Mit stark gekühlter alkoh. HCl liefert das Aldehydchlorhydrat nach  $\frac{1}{2}$ -stünd. Stehen  $N$ -Äthyl- $\gamma$ -chlorpiperidin- $\beta$ -aldehyddiäthylacetal,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{HC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CIN} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , das man von beigemichtem Aldehyd durch  $\text{NaHSO}_3$  befreit. Öl;  $\text{Kp}_{0,05}$ . 79—80°; l. in A., Ä., Bzl., PAe.; unl. in W. Ausbeute 40% der Theorie. — Ging bei der Reduktion mit sd. A. + Na in  $N$ -Äthylpiperidin- $\beta$ -aldehyddiäthylacetal,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}$ , über, das durch Dest. über BaO rein erhalten wurde; in A., Ä., Aceton, Bzl., Chlf. l., in W. unl. Öl;  $\text{Kp}_{0,04}$ . 63—65°. Ausbeute 80% u. darüber. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4161



bis 4169. 29/12. [14/12.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.; Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

A. Wohl und M. S. Losanitsch, *Über freie Aminoaldehyde*. Löst man das im voranstehenden Ref. beschriebene Chlorhydrat in wenig W., fügt fein gepulvertes  $K_2CO_3$  hinzu, äthert aus und fraktioniert in fast absolutem Vakuum, so erhält man den freien *N-Äthyl-N,α,α',β'-tetrahydropyridin-β-aldehyd*,  $C_8H_{13}ON$ , als aminartig und betäubend riechendes Öl, das sich bald gelb färbt und nach einigen Tagen in eine dunkle, feste M. umgewandelt ist;  $Kp_{0.06}$ . 52—54°; mischbar mit W. u. organischen Solvenzien; reagiert alkalisch; reduziert Ag- und FEHLINGSche Lsg.; wird von KOH verharzt. — Durch Verseifung des ebenfalls im voranstehenden Ref. erwähnten Acetals mit rauchender HCl wurde das sirupöse Chlorhydrat des *N-Äthylpiperidin-β-aldehyds*,  $CHO \cdot C_8H_{13}N \cdot CHO$ , gewonnen, das mit  $K_2CO_3$  den freien Aldehyd lieferte, und zwar als eigentümlich aminartig riechendes, leicht flüchtiges Öl vom  $Kp$ . ca. 0,2 40°, das in W., A. und Ä. l. ist, brennend schmeckt, Ag- und FEHLINGSche Lsg. reduziert und sich mit HCl zu einem ebenfalls nicht kristallisierenden Salz vereinigt. Die Ausbeute an freier Aldehydbase war nicht groß; beim Stehen an der Luft, langsamer auch in zugeschm. Röhren, verharzt der Aldehyd, der aber immerhin wesentlich beständiger ist als das Tetrahydroderivat. *β-Äthylaminopropionaldehyddiäthylacetal*,  $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ , entsteht als Nebenprod. bei der Darst. der tertiären Base (S. 447); stark alkal. reagierendes, aminartig riechendes Öl;  $Kp_{15}$ . 82,5—83,5°; sll. in W. u. organischen Solvenzien. — Chlorhydrat,  $C_8H_{11}ON \cdot HCl$ . Eisblumenartige Kristalle aus wenig W. + A.; F. 265 bis 265,5° (korr.); ll. in W.; fast unl. in A. — Liefert mit  $K_2CO_3$  *trimolekularen β-Äthylaminopropionaldehyd*,  $(C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO)_3$ ; gelblicher Sirup; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., nicht aber FEHLINGSche Fl.; färbt fuchsin-schweifige S. und liefert mit HCl das Chlorhydrat zurück, das zu seiner Darst. diente; ll. in W., A., Ä., Bzl.; unl. in PAe., Chlf.; sehr beständig; wird beim Erhitzen im Vakuum auf 180° nicht wesentlich verändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4170—72. 29/12. [14/12.] 1905. Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

Felix Goldberger u. Rudolf Tandler, *Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das aus Äthylpropylketon dargestellte Pinakon*. Beim Erhitzen des Pinakons aus Äthylpropylketon (farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit) mit verdünnter  $H_2SO_4$  entsteht ein Kohlenwasserstoff und ein Oxyd; der *Kohlenwasserstoff*  $C_{11}H_{21}$  = 
$$\begin{array}{c} C_3H_7 - C - CH(CH_3) \\ | \\ C_3H_7 - C - CH(CH_3) \end{array}$$
 bildet eine farblose, ölige, kampferartig riechende Fl.,  $Kp$ . 194—195°,  $Kp_{11}$ . 75—76°; ll. in A. und Ä.; unl. in Wasser; addiert 2 Atom Br und oxydiert sich nicht mit Chromsäure; mit  $HNO_3$  (D. 1,5) oder alkal.  $KMnO_4$ -Lsg. entsteht wahrscheinlich *Buttersäure* und eine weitere S. Das *Oxyd*  $C_{11}H_{21}O$  ist eine schwach gelbliche, brenzlich riechende Fl.,  $Kp$ . 225°,  $Kp_{11}$ . 105—106°; ll. in Ä., A., Chlf., unl. in W. Reagiert nicht mit Hydroxylamin, Bisulfit, Na, Acetylchlorid, Zinkäthyl, W. (bei 180—200°), naszierendem H, Magnesiumbalogalkyl; oxydiert sich nicht mit Chromsäure; mit alkal.  $KMnO_4$ -Lsg. entsteht *Buttersäure* und eine *Säure*  $C_7H_{14}O_2$ . (Monatshefte f. Chemie 26. 1473—85. 28/11. [8/6.] 1905. Wien. Chem. Univ.-Lab. v. LIEBEN.) BLOCH.

Reginald Graham Durrant, *Grüne Kobaltverbindungen, dargestellt durch Einwirkung oxydierender Agenzien*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe S. 226.) Das kristallinische grüne *Kaliumkobaltoxalat*,  $[K_2Co(C_2H_4)_2, 2H_2O]_2O$ , entsteht, wenn eine bei 15° gesättigte Kaliumoxalatlg. (100 ccm) in der Wärme mit überschüssigem, gepulvertem Kobaltoxalat gesättigt und nach der Filtration mit

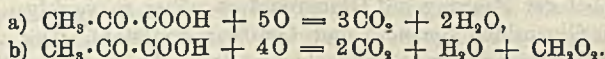


neuer Kaliumoxalatlg. (50 cem) und  $H_2O_2$  (50 cem) vermischt und auf  $65^\circ$  erwärmt wird. Rhombische Kristalle. Löslichkeit in 1000 Tln. W. bei  $12,5^\circ$  5,65 Tle., bei  $17,5^\circ$  7,8 Tle., unl. in gesättigter Kaliumoxalatlg. Wird von Mineralsäuren, nicht aber von Eg. zers. Löst sich in warmer, gesättigter Ammoniumoxalatlg. Die Lsg. scheidet Kristalle der Ammoniumverb. aus.  $CaCl_2$ -Lsg. liefert keinen Nd. von Calciumoxalat, sondern grüne, mikroskopische Prismen eines Calciumkobaltioxalats (?). *Ammoniumkobaltioxalat*,  $[(NH_4)_2Co(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O]_2O$ . Grüne, rhombische Prismen. Entsteht in ähnlicher Weise. (J. Chem. Soc. London 87. 1781—91. Dezember. 1905. WILTS. The College. Marlborough.) POSNER.

C. Ulpiani und G. A. Rodano, *Elektrosynthesen in der Gruppe der Oximinooäther*. In Fortsetzung ihrer Unterss. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 110; C. 1905. I. 1140) haben Vff. durch Elektrolyse der Alkalisalze der *Oximinomalonsäureester*, der  $\alpha$ -*Oximinopropionsäure* und der  $\alpha$ -*Oximinobuttersäureester* die entsprechenden höheren Verbb. erhalten. Danach spalten sich Verbb. der Formel  $RRC:NO$ Me unter der Einw. des elektrischen Stromes in das Metall, das an den negativen Pol, u. in ein Anion  $>C:NO-$ , welches an den positiven Pol wandert. Durch den Zusammentritt von zwei derartigen Anionen entstehen wahre Nitrosoverbb., die keinen Oximidwasserstoff mehr enthalten und die LIEBERMANNsche Rk. geben.

Eine wss. 5%ig. Lsg. des nach BOUVEAULT und WAHL (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 196; C. 1903. II. 658) bereiteten sauren Na-Salzes des Oximinomalonsäureesters,  $(CO_2C_2H_5)_2C:NOH + (CO_2C_2H_5)_2:CNONa$ , wurde in einem einfachen Becher, in den 2 Platinelektroden tauchten, mit 0,2—0,25 Amp. elektrolysiert, wobei am negativen Pol eine energische H-Entwicklung auftrat. Die neue *Verbindung*,  $(CO_2C_2H_5)_2C(ON)C(ON)(CO_2C_2H_5)_2$ , bildet ein Öl, unlöslich in Alkalien; gibt mit Phenol und  $H_2SO_4$  eine intensive Rotfärbung, die mit Alkali in Blau übergeht. — In analoger Weise wurde der  $\alpha$ -*Oximinopropionsäureester* nach LEPERCQ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 11. 295),  $CH_3C:(NOH)CO_2C_2H_5$  — bei dessen Darst. man nach den Vfn. zweckmäßig das Reaktionsprod., statt mit  $\bar{A}$ . aufzunehmen, wiederholt in sd. W. l. — in W. suspendiert, nach Zusatz von etwa  $\frac{1}{10}$  der zur B. des entsprechenden K-Salzes erforderlichen Menge  $K_2CO_3$  durch Elektrolyse mit 0,2—0,25 Amp. in den *Körper*,  $CH_3C(NO)(CO_2C_2H_5)C(NO)(CO_2C_2H_5)CH_3$ , Öl, unl. in Alkali, übergeführt. Auch dieser Körper zeigt die LIEBERMANNsche Rk. — Der nach LEPERCQ bereitete  $\alpha$ -*Oximinobuttersäureester*, zu dessen Isolierung Vff. nach 14-tägigem Stehen das ursprüngliche Gemisch direkt verdampfen, gab ebenfalls bei der Elektrolyse, in W. unter Zusatz von etwa  $\frac{1}{10}$  der erforderlichen Menge  $K_2CO_3$  suspendiert, mit 0,2 bis 0,25 Amp. die *Verb.*  $CH_3CH_2C(NO)(CO_2C_2H_5)C(NO)(CO_2C_2H_5)CH_2CH_3$ , ein Öl, unl. in Alkali, das auch die LIEBERMANNsche Rk. gibt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 601—7. 3/12.\* 1905.) ROTH-Breslau.

W. Oechsner de Coninck, *Beitrag zum Studium der Brenztraubensäure*. In einem Überschufs von  $H_2SO_4$  gel. und mäßig erwärmt zers. sich Brenztraubensäure. Es entwickelt sich reichlich  $CO$ , gemischt mit wenig  $CO_2$ , die Fl. schwärzt sich u. verkohlt rasch. — Konz.  $HNO_3$  greift die Brenztraubensäure bei schwacher Erwärmung unter Entw. nitroser Dämpfe und B. von Oxalsäure heftig an. Mit ihrem 5-fachen Volumen W. verd., wirkt  $HNO_3$  auf die Brenztraubensäure unter B. von  $CO_2$ ,  $N_2O_4$  und einer sehr kleinen Menge Ameisensäure ein:



Bei gelindem Erwärmen reduziert Brenztraubensäure eine wss. Lsg. von Chrom-







C. 1905. II. 690) in die entsprechenden Glucuronsäurederivate unter Oxydation der Aldehydgruppe zu COOH, gibt Gelegenheit, zu entscheiden, ob nach Einfuhr der entsprechenden Glucoside Syringin und Coniferin die gleichen Verb. entstehen; ist dies der Fall, so ist damit gleichzeitig nachgewiesen, daß die Propenyl-, bezw. Allylseitenkette des Syringins, bezw. Coniferins entsprechend den bisherigen Erfahrungen zu COOH oxydiert werden. Weiterhin war noch zu entscheiden, ob und welche Prodd. bei der Einfuhr von Syringin und Coniferin sonst noch entstehen. — Bei Einführung von Syringin innerlich konnte im Harn der Tiere freie Syringasäure (0,1 g nach Verfütterung von 5 g Syringin) durch Darst. des unl. Bleisalzes aufgefunden werden. Nach subkutaner Einführung des Syringins (2—3 g täglich) bei Kaninchen war freie Syringasäure im Harn nicht nachweisbar. Der durch basisches Bleiacetat erhaltene Nd. wird auf das Kaliumsalz der gepaarten Verb. verarbeitet. Nach einem Verf. analog der Darst. des kampfenglykolmonoglucuronsauren Kaliums (Ztschr. f. physiol. Ch. 36. 441; C. 1902. II. 1426) konnte die *Glykosingasäure* (F. 208<sup>o</sup>) isoliert werden. Durch Spaltung mit Emulsin erhielt Vf. daraus die Syringasäure. Der durch wiederholte Extraktion mit absol. A. von dieser Verb. befreite Rückstand wird in W. gel., nochmals dem Bleiverf. unterworfen und so das *Kaliumsalz der Syringaglucuronsäure* erhalten. Pentosenrk. positiv. Durch Spaltung mit Emulsin konnte auch hier Syringasäure erhalten werden. — Bei subkutaner Injektion von *Coniferin* konnte auch nicht freie Vanillinsäure im Harn nachgewiesen werden. Aus dem Harn konnte *vanillinglucuronsaures Kalium* isoliert werden. Behandlung mit Emulsin rief Spaltung herbei mit Gewinnung von Vanillinsäure (F. 207<sup>o</sup>). Das Salz gab deutliche Pentosenrk. Die *Glucovanillinsäure* als Zwischenprod. der Oxydation des Coniferins im Organismus hat Vf. nicht fassen können. — Das im Falle des Syringins festgestellte Verhalten verleitet der Annahme von E. FISCHER und PILOTY einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, daß bei der Paarung mit Glucuronsäure sich an die zu paarende Substanz zunächst Traubenzucker anlagert, dessen Alkoholgruppe sekundär in Carb-oxyl übergeht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 438—54. Nov. 1905. Halle a. S. Pharmak. Inst.)

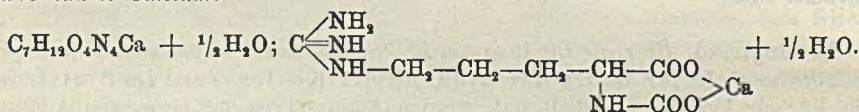
RONA.

M. Siegfried, *Über die Bindung von Kohlensäure durch amphotere Aminokörper. II. Mitteilung.* I. Zur Lehre der Bindung der Kohlensäure im Blutstrom. Wie Vf. vor kurzem mitgeteilt hat, werden Aminosäuren bei Ggw. von Alkalien oder Erdalkalien durch CO<sub>2</sub> in die Salze von Carbaminosäuren übergeführt (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 85; C. 1905. I. 1140). Ebenso wie die einfachen Aminosäuren liefs sich die B. von Carbaminosäuren bei Pepton und kristallisiertem Serumalbumin nachweisen. Im letzteren Falle, beim Nachweis der Entionisierung der CO<sub>2</sub> durch Serumalbumin, blieb die Möglichkeit offen, daß Calciumcarbonat kolloid in Lsg. gehalten wurde. Die Frage konnte durch Leitfähigkeitsbest. des mit Kalkmilch behandelten Rinderserums, in das Kohlensäure eingeleitet war, auf Grund folgender Überlegung beantwortet werden. Entstand das Eiweißcarbaminat, so mußte die Leitfähigkeit der Lsg. allmählich abnehmen, hingegen konstant bleiben, wenn kein Carbaminat, sondern nur kolloides Calciumcarbonat entstand. Im ersten Falle mußte nämlich allmähliche Zers. des Carbaminats unter B. von Eiweiß und Calciumcarbonat erfolgen, die beide keine oder sehr geringe Leitfähigkeit besitzen, im zweiten dagegen mußte die Leitfähigkeit konstant bleiben, da durch den etwaigen Übergang des kolloiden Calciumcarbonats in nicht kolloides die Leitfähigkeit der Lsg. nicht merklich geändert wurde. — Zu den Verss. wurde Rinderserum benutzt, das 3 Wochen in stark fließendem W. dialysiert war. Die Leitfähigkeit des so dialysierten Serums war fast gleich der des verwendeten Leitungswassers. Spez. Leitfähigkeit des Leitungswassers:  $k = 3,224 \cdot 10^{-4}$ , des dialysierten Serums:  $k =$



$3,554 \cdot 10^{-4}$  ( $25^\circ \text{R.} = 1100 \text{ Ohm}$ ). — Die Leitfähigkeit des mit Kalkmilch behandelten Serums, wenn keine  $\text{CO}_2$  eingeleitet war, blieb konstant, während in drei Versuchsreihen, bei welchen in das dialysierte, mit Kalkmilch vermischte Rinderserum  $\text{CO}_2$  geleitet wurde, eine beständige Abnahme der Leitfähigkeit nachgewiesen werden konnte. Die Gesamtabnahme der Leitfähigkeit betrug in den 3 Verss.:  $0,145 \cdot 10^{-3}$ ,  $0,341 \cdot 10^{-3}$ ,  $0,964 \cdot 10^{-3}$ . Bei den Verss. (bezüglich näherer Einzelheiten cf. Original) wurde darauf geachtet, daß die Lsg. kein ungel. Calciumoxydhydrat enthalte, ferner die  $\text{CO}_2$  der Luft durch Überschichten mit Bzl. ausgeschlossen werde. Die Verss. beweisen, daß im Rinderserum durch  $\text{CO}_2$  bei Ggw. überschüssigen Calciumoxydhydrats Verbb. entstehen, die sich allmählich unter B. von nicht oder weniger leitenden Stoffen zersetzen. Nach den früheren Unterss. über Einw. von  $\text{CO}_2$  auf amphotere Aminokörper ist der Schluß berechtigt, daß sich aus Eiweißkörpern des Blutserums durch  $\text{CO}_2$  bei Ggw. von Calciumoxydhydrat Ca-Salze von Eiweißcarbaminosäuren bilden. Die Bedeutung der Rk. der  $\text{CO}_2$  auf amphotere Aminokörper für die Bindung der  $\text{CO}_2$  im Blutserum ist somit sichergestellt.

II. Reindarstellung der Kalksalze von Carbaminosäuren. Die Ca-Salze der folgenden Carbaminosäuren wurden in analoger Weise, wie in der ersten Mitteilung angegeben, erhalten. *Carbaminobornsteinsäures Calcium*,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_6\text{Ca}^{1/2} + \text{H}_2\text{O}$  (aus Asparaginsäure)  $\text{CaOOC}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{matrix} \swarrow \text{COO}-\text{Ca} \\ \text{H} \\ \searrow \text{NH}-\text{COO} \end{matrix}$ . — *Asparagincarbonsäures Calcium*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5\text{Ca}$ ;  $\text{NH}_2\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5 \begin{matrix} \swarrow \text{COO}-\text{Ca} \\ \text{NH} \\ \searrow \text{COO} \end{matrix}$ . — *Carbaminoglutarsäures Calcium*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_6\text{Ca}^{1/2}$ ;  $\text{CaOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{matrix} \swarrow \text{COO}-\text{Ca} \\ \text{H} \\ \searrow \text{NH}-\text{COO} \end{matrix}$ . — *Lysincarbonsäures Calcium*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ca}^{1/2}$ ;  $\text{C} \begin{matrix} \swarrow \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{H}_2 \\ \searrow \text{NH}-\text{COOCa} \end{matrix} \begin{matrix} \swarrow \text{COO} \\ \text{H} \\ \searrow \text{NH}-\text{COO}-\text{Ca} \end{matrix}$ . — *Arginincarbonsäures Calcium*:



Alle die angeführten Kalksalze sind klar in W. l., beim Erwärmen trübt sich die Lsg. und scheidet  $\text{CaCO}_3$  ab.

III. Bilden amphotere Aminokörper auch ohne Ggw. von Alkalien oder Erdalkalien Carbaminosäuren? Diese Frage konnte mit Hilfe der Leitfähigkeitsmethode beantwortet werden, da es anzunehmen war, daß, wenn durch Glykokoll in wss. Lsg.  $\text{CO}_2$  unter B. von Carbaminosäure gebunden wird, eine mit  $\text{CO}_2$  gesättigte Lsg. von Glykokoll eine gröfsere Leitfähigkeit besitzen wird, als die der  $\text{CO}_2$  + der des Glykokolls beträgt. Die an Glykokoll und an Alanin angestellten Verss. zeigten in allen Fällen, daß durch Einleiten des  $\text{CO}_2$  bewirkte Erhöhung der Leitfähigkeit der Glykokoll-, bezw. Alaninlsg. viel höher war, als die Leitfähigkeit der  $\text{CO}_2$  in W. betrug. Infolgedessen muß die obige Frage im bejahenden Sinne beantwortet werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 401—14. 6/1. 1906. [6/11. 1905.] Leipzig. Chem. Abteil. d. physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Emil Fischer u. Umetaro Suzuki, *Synthese von Polypeptiden. X. Polypeptide der Diamino- und Oxyaminosäuren*. Die Vf. übertrugen, um zu künstlichen Polypeptiden und von diesen zur Aufklärung der natürlichen Peptone u. Proteine zu kommen, die bisher gebrauchten synthetischen Methoden von Monoaminosäuren







peratur unter Schäumen; ll. in h. W., k. Methylalkohol und A.; fast unl. in Bzl., Ä. und PAe. — *Lysyllysinmethylester* (inaktiver). Das Hydrochlorat,  $C_{18}H_{28}O_3N_4 \cdot 3HCl$ , entsteht, wenn man 2 g Lysyllysinpikrat in 15 ccm W. und 5 ccm A. löst, rasch abkühlt, mit 6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl versetzt, die Pikrinsäure durch wiederholtes Ausäthern entfernt, die wss. Lsg. mit Tierkohle entfärbt, im Vakuum verdunstet, den zurückbleibenden Sirup mit der 10-fachen Menge Methylalkohol übergießt, durch trockene HCl verestert und unter sehr geringem Druck einengt. — Unregelmäßige Täfelchen oder zwillingsartig verwachsene Prismen (aus Methylalkohol), F.  $205^\circ$  (korr.) unter Aufschäumen; all. in W. und w. Methylalkohol, wl. in A., fast unl. in Äther.

*Histidinanhydrid*,  $C_{13}H_{14}O_2N_6$ ; man löst 3 g salzsauren Histidinmethylester in 20 ccm h. Methylalkohol, fügt nach dem Erkalten 9,5 ccm einer Lsg. aus 2 g Na und 100 ccm  $CH_3OH$  zu, vermischt mit dem 3-fachen Volumen Ä., filtriert nach einigen Stunden, verdampft im Vakuum u. erhitzt den als Sirup zurückbleibenden Histidinmethylester im Einschlußrohr auf  $100^\circ$ . — Weiße Nadeln oder Prismen (aus h. W.), färbt sich gegen  $260^\circ$  (korr.) dunkel, schm. gegen  $340^\circ$  zu einer dunkelbraunen Fl.; die wss. Lsg. gibt mit Phosphorwolframsäure einen starken Nd., der auch beim Kochen schwer l. ist. Hat man aber vorher mit  $H_2SO_4$  angesäuert, so geht das Phosphorwolframat in der Hitze in Lsg. und kristallisiert beim Erkalten aus. — Die wss. Lsg. des Anhydrids reagiert alkal. und löst CuO beim Kochen mit blauer Farbe. — Hydrochlorat; mkr., kleine, prismenähnliche Kristalle; F. unscharf  $320^\circ$  unter Zers. — Pikrat,  $C_{12}H_{14}O_2N_8 \cdot (C_6H_3O_7N_3)_2$ ; citronengelbe, spießartige Kristalle (aus W.), wird bei  $235^\circ$  (korr.) braun, zers. sich gegen  $255^\circ$  (korr.) unter Aufschäumen und Schwärzung; swl. in k. W., wl. in Methylalkohol und A.; swl. in Essigester, Ä. und Bzl., l. in w. Aceton. — *Histidylhistidin*,  $C_{12}H_{16}O_3N_6$ ; aus Histidinanhydrid und  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH beim Stehen. — Pikrat,  $C_{12}H_{16}O_3N_8 \cdot (C_6H_3O_7N_3)_2$ ; citronengelbe, wasserhaltige(?) Prismen, F.  $165-175^\circ$ ; zers. sich bei höherer Temperatur; ll. in w. W. u. kochendem Aceton, wl. in A., unl. in Ä. und Bzl.; die geringe Neigung zur Kristallisation bei diesem Salze rührt vielleicht von beigemengtem, racemisiertem Peptid her.

*Argininmethylester*,  $C_7H_{16}O_2N_4$ . Zur Darst. des Hydrochlorats übergießt man 1 kg Edestin mit 3 l rauch. HCl, kocht 8 Stdn. unter Rückfluß, verd. mit der dreifachen Menge W., fällt bei gewöhnlicher Temperatur mit einer 50%ig. Lsg. von etwa 4 kg Phosphorwolframsäure, solange noch ein erheblicher Nd. entsteht, saugt diesen scharf ab, preßt, verreibt sorgfältig mit viel 5%ig.  $H_2SO_4$ , saugt ab, preßt, wiederholt die Wäsche mit  $H_2SO_4$  nochmals, bis die HCl entfernt ist, suspendiert den zerriebenen Nd. in so viel W. von  $25-30^\circ$ , daß ein dünner Brei entsteht, fügt einen Überschuss von fein zerriebenem  $Ba(OH)_2$  zu, rührt bei  $20-25^\circ$  andauernd 12-15 Stdn., bis die Fl. freies  $Ba(OH)_2$  enthält, filtriert, fällt den Baryt durch  $CO_2$ , dampft das Filtrat unter geringem Druck bei  $40^\circ$  bis auf ungefähr 3 l ein, wobei alles  $NH_3$  weggeht, sättigt die Lsg. mit  $CO_2$ , fällt Histidin mit gesättigtem  $HgCl_2$ , entfernt aus dem Filtrat das Hg durch  $H_2S$ , das Cl durch  $AgNO_3$ , versetzt die Lsg. mit überschüssiger  $AgNO_3$  (etwa 300 g), fällt das Arginin durch möglichst konz., k. Barytwasser, wäscht den Nd. sorgfältig, suspendiert in W., zerlegt durch  $H_2S$ , neutralisiert das Filtrat durch HCl, dampft bei 15-20 mm zum Sirup ein, verestert diesen ungekühlt mit 1 l  $CH_3OH$  und HCl, verdampft bei 15-20 mm zum Sirup, wiederholt die Esterifizierung mit 1 l  $CH_3OH$  u. HCl und fügt die doppelte Menge Ä. zu. — Der freie Ester ist sehr empfindlich, seine methylalkoh.-äth. Lsg. gibt bei Verdampfen unter geringem Druck einen dicken Sirup, der, wie auch der Argininäthylester, nach 24-stdg. Stehen bei  $0^\circ$  in eine Base (Arginylarginin?) übergeht, deren Pikrat ein citronengelbes Pulver (F.  $218^\circ$  unter Zers., ll. in k. Aceton, l. in Methylalkohol und A., fast unl. in Ä., Bzl. und Chlf.), deren Nitrat Prismen



(F. 189° unter Aufschäumen, zll. in k. W. und w.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , swl. in A., gibt keine Biuretrk.) bilden.

*Isoserinmethylester*; man suspendiert 5 g gepulvertes Isoserin in 100 ccm trockenem Methylalkohol, leitet ohne Abkühlung  $\text{HCl}$  ein, verdampft unter stark vermindertem Druck, löst den Sirup in 30 ccm  $\text{CH}_3\text{OH}$ , bestimmt in einem Teil der Fl. das Cl titrimetisch, setzt zur Hauptmenge die zur Fällung des Cl nötige 2%ige Lsg. von Na in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , versetzt die Gesamtlösung mit dem gleichem Volumen Ä. und verdampft das Filtrat unter geringem Druck aus einem Bad von 30°. — Farbloser, alkal. Sirup, verwandelt sich bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° in eine laktonähnliche (?) Verb. vom F. 200°, bei mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur in *Isoserylisoserinmethylester*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$ , Kristalle (aus W. + A. und Aceton), verändert sich bei 100°, F. 180°, ll. in W., reagiert alkal., wl. in h. A. und  $\text{CH}_3\text{OH}$ , fast unl. in Ä., Essigester u. Bzl., gibt Säurefärbung. — *Isoserylisoserin*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ ; aus dem Methylester bei 3–4 stdg. Stehen mit der 10-fachen Menge  $\frac{1}{10}$ -NaOH; man versetzt mit der dem Alkali genau entsprechenden Menge verd., farbloser HJ, verdampft bei 10–20 mm fast zur Trockne und kocht den Rückstand zur Entfernung des NaJ mehrmals mit absol. A. Entsteht auch aus dem oben erwähnten laktonähnlichen (?) Prod. und Alkali. — Farbloses, körniges Pulver (aus W.), sintert bei 220° u. zers. sich bei höherer Temperatur unter Schwarzwerden; sl. in W., reagiert sauer; swl. in A. u. Ä., fast unl. in Bzl.

*Serinmethylester*,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}$ ; aus Serin, Methylalkohol und  $\text{HCl}$ ; man verdampft unter stark vermindertem Druck aus einem Bad, dessen Temperatur nicht über 50° geht, zersetzt das so entstehende Hydrochlorat durch eine 2%ige Lsg. von Na in  $\text{CH}_3\text{OH}$  und verdampft das Filtrat unter sehr geringem Druck bei gewöhnlicher Temperatur; alkal. reagierender Sirup. —  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ ; schiefe, sechsseitige Tafeln oder zugespitzte Prismen (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  + Ä.) F. 114° (korr.), zers. sich bei höherer Temperatur unter Gasentw. u. Bräunung; sl. in W., zll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , l. in A., fast unl. in Ä. und PAe. — *Serinanhydrid*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ ; man läßt Serinester 24 Stdn. stehen oder erhitzt ihn 2–3 Stdn. auf 35–40°, löst die entstehenden Kristalle in wenig h. W., klärt mit Tierkohle, filtriert heiß und läßt abkühlen, wobei zuerst Serinanhydrid A in vierseitigen, schiefen Tafeln ausfällt; erscheinen zugespitzte Prismen, so filtriert man und erhält beim Abkühlen in Eis Serinanhydrid B. A bildet vierseitige, schiefe Tafeln, wird bei 265° (korr.) braun und zersetzt sich gegen 280° (korr.) unter Schäumen; ll. in w. W., weniger l. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A. und Aceton, fast unl. in Ä. u. Bzl., die wss. Lsg. reagiert fast neutral. — B bildet mkr. zugespitzte Prismen oder Nadeln, F. 226° (korr.), zers. sich über dieser Temperatur. Löslichkeit wie bei A. — *Serylserin*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ ; aus Serinanhydrid (1 g) und  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (10 ccm); man neutralisiert nach 3 Stdn. mit Essigsäure, schüttelt mit Tierkohle, dampft auf dem Wasserbad zum dünnen Sirup ein, verreibt mit A., filtriert, kocht nochmals mit absol. A. aus, löst in W. u. fällt mit A. — Breite, zugespitzte Blätter u. feine Nadeln, welch' letztere durch wiederholtes Lösen in W. u. Fällen mit Alkohol verschwinden; wird bei 200° braun; zers. sich bei 210° (korr.) unter Schäumen; ll. in w. W., swl. in A., die wss. Lsg. reagiert sauer und löst  $\text{CuO}$  in der Wärme mit blauroter Farbe; mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{HCl}$  entsteht das *Hydrochlorat des Serylserinmethylesters*, spiefsartige Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4173 bis 4196. 29/12. [11/12.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Perzival Smith Barlow, *Der osmotische Druck von Zuckerlösungen in Mischungen von Alkohol und Wasser*. TAMMANN'S Beobachtung, daß ein osmotischer Strom mit Ferrocyanpfermembran und A. erzielt werden kann, wird bestätigt. Für Membranen, die nur für W. durchlässig sind, wird der osmotische Druck einer Zuckerlösung durch den Zusatz von A. nur wenig vermindert.



Zwischen dem Gehalt des A. und der Druckverminderung konnte keine gesetzmäßige Beziehung aufgestellt werden. Unterhalb einer gewissen Grenze der Zuckerkonzentration konnte kein osmotischer Druck beobachtet werden, möglicherweise weil die Membran durch den A. durchlässig für Zucker gemacht wird. Bei einer Membran, die nur für A. durchlässig ist, stellt sich nur ein kleiner Druck, u. auch dieser nur langsam, ein. Wenn der Zucker irgendwelche Molekularverbb. eingeht, so scheint in dieser der A. weniger als das W. beteiligt zu sein. (Proceedings Chem. Soc. 21. 242—43. 10/11. 1905.) SACKUR.

**C. Tanret**, *Über die Umlagerung zwischen einigen isomeren Glucosederivaten und die Mutarotation der Zuckerarten*. JUNGIUS hat in der gleichnamigen Arbeit (Z. f. physik. Ch. 52. 97; C. 1905. II. 225) die letzte Publikation des Vf. nicht beachtet. Vf. nimmt nicht mehr an, daß drei Modifikationen der multirotierenden Zucker existieren, sondern (cf. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 337; C. 1905. I. 1141) daß die stabile  $\epsilon$ -Form nur ein von Temperatur und Konzentration abhängiges Gleichgewicht darstellt. Die letzten Drehungsvermögen der  $\beta$ -Zucker, die Vf. erhalten hat, sind: für Glucose  $[\alpha]_D > 19$ , für Galaktose  $[\alpha]_D = +51$ , für Laktose  $[\alpha]_D = +34,2$ . (Z. f. physik. Ch. 53. 692. 22/12. 1905.) W. A. ROTH-Berlin.

**B. Ehrenfeld**, *Zur elektrolytischen Reduktion der Kohlensäure. Ameisensäure* ist als Reduktionsprod. der Kohlensäure bei der Elektrolyse von COEHN u. JAHN ermittelt worden. Daß diese S. allein durch kathodisch mit Überspannung entladendem H entsteht, konnte Vf. bei der Elektrolyse von Ammoniumcarbonatlgg. feststellen. In Übereinstimmung mit den beiden genannten Autoren fand Vf. an Kathoden von Fe, Pt, Cu, Pb, Ni keine Reduktion, dagegen an blankem u. amalgamiertem Zn-Stab u. -Cylinder. Der Vf. konnte nachweisen, daß die Reduktionswrkg. von der Stromdichte abhängt, z. B. mit 0,002 Amp. : qcm war das Destillat neutral, mit 0,010 schwach sauer unter sonst gleichen Bedingungen. Die Reduktionswrkg. ist ferner abhängig von der Konzentration an Ammoniumcarbonat, so daß sie unter einer gewissen Konzentration ausbleibt. Natriumcarbonatlgg., nur durch NaOH alkal. gemacht, wird unter gleichen Bedingungen nicht reduziert. Ebenso wird das im käuflichen Ammoniumcarbonat enthaltene Carbonat nicht reduziert. Sicher konnte nicht bestätigt werden, daß  $\text{HCO}_3'$  der Reduktion unterliegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4138—43. 29/12. [11/11.] 1905. Brünn. Lab. d. k. k. techn. Hochschule.) MEUSSER.

**K. Holdermann**, *Weitere Bemerkungen über den antiseptischen Wert des Hydrargyrum oxycyanatum*. (Nachtrag.) (Vgl. S. 188.) B. KÖHLER (Diss. Marburg 1905) hat die Desinfektionskraft der v. PIEVERLINGschen Oxycyanidpastillen mit derjenigen von Carbolsäure- und Sublimatlgg. verglichen und gefunden, daß unter verschiedenen Verhältnissen eine Oxycyanidlgg. stets weit schwächer wirkt wie eine gleich starke Carbolsäure- oder Sublimatlgg., daß Lsgg. 1:1000—1:1500, wie sie v. PIEVERLING als ausreichend empfiehlt, kaum eine praktisch verwertbare antiseptische Kraft besitzen, und daß die bakterizide Kraft des Oxycyanids selbst in 3—5%ig. Lsgg. wenig befriedigend ist. Bedenkt man, daß diese Pastillen unter Zusatz von NaCl (1,3 Teile auf 1 Teil Oxycyanid) hergestellt sind, und daß sich NaCl mit HgO zu  $\text{HgCl}_2$  und NaOH umsetzt, so dürfte die antiseptische Wrkg. des reinen Oxycyanids noch weit geringer, das reine Quecksilberoxycyanid als Antiseptikum fast wertlos sein. (Arch. der Pharm. 243. 673—75. 30/12. 1905.)

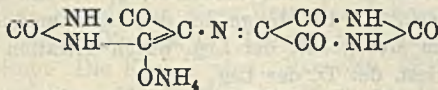
DÜSTERBEHN.

**Walter Noel Hartley**, *Die Darstellung von Murexid aus Alloxantin und Alloxan*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe C. 1905. II. 123.) Die



spektroskopische Untersuchung zeigte, daß anscheinend völlig reine *Murexid*-proben, doch 10–50 % einer fremden, aber nahezu gleich zusammengesetzten Substanz verunreinigt waren, so daß die Verunreinigung durch analytische Methoden nicht nachweisbar waren. Reines *Murexid* entsteht am bequemsten, wenn man fein gepulvertes Alloxantin mit 100 Tln. sd., absol. A. mischt und NH<sub>3</sub> einleitet, oder Alloxan mit alkoh. NH<sub>3</sub> auf 78° erwärmt. (J. Chem. Soc. London 87. 1791–95. Dezember. 1905. Dublin. Royal College of Science.) POSNER.

Walter Noel Hartley, *Die Absorptionsspektren von Harnsäure, Murexid und den Ureiden und ihre Beziehung zur Farbe und zur chemischen Struktur*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe C. 1905. II. 123.) Einfache *Ureide* liefern Spektren ohne Absorptionsbänder. Werden 2 einfache Ureide durch ein oder mehrere mehrwertige Atome miteinander verknüpft, so bewirkt dies starke, selektive Absorption, die wieder verschwindet, wenn die Ringe durch Hydrolyse oder andere Methoden wieder getrennt werden. Die *Purinverb.* zeigen Absorptionsbänder, wenn eine C:O-Gruppe in eine Äthylenbindung im Ring mit einer COH-Gruppe übergeht. Die selektive Absorption nimmt bei diesen Verb. mit der Zahl der CO-Gruppen an Intensität zu. Durch B. von Alkalisalzen verstärkt die Absorption, oder bringt Färbung hervor. Unbestimmte Bänder werden bei Ggw. von Alkali deutlicher. Der Übergang von Dialursäure in Alloxantin läßt sich spektroskopisch



quantitativ verfolgen. Es zeigt sich hierbei, daß Alloxantin weiter hydrolysiert wird. Für *Murexid* nimmt Vf. nebenstehende Formel an. Es wurden die folgenden Verbindungen spektroskopisch untersucht: *Barbitursäure, Violursäure, Alloxan, Harnsäure, Kaffein, Äthoxykaffein, Theobromin, Guanin, Alloxantin, Dialursäure, Acetylaceton und Murexid*. Die Resultate sind im Original in Form von Tabellen und Photogrammen ausführlich wiedergegeben. (J. Chem. Soc. London 87. 1796–1822. Dezember. 1905. Dublin. Royal College of Science.) POSNER.

A. F. Holleman, *Das Problem der Substitution im Benzolkern*. Von verschiedensten Seiten ist vergebens versucht worden, die Frage zu lösen, warum sich alle möglichen Isomeren der Benzolderivate nicht zugleich bilden, oder warum sie in sehr verschiedenen Verhältnissen entstehen. Man hat auf den richtenden Einfluß der schon am Kern befindlichen Gruppe aufmerksam gemacht, ohne aber die Ursache der richtenden Kraft unzweideutig nachweisen zu können. Eine weit verbreitete Meinung spricht aus, daß die sog. negativen Substituenten eine neue Gruppe nach der m-Stellung richten, die positiven Substituenten aber nach der o- und p-Stellung. Gesetzt auch, es ließe sich immer ohne Willkür entscheiden, ob eine Gruppe positiv oder negativ ist, stimmt die Regel nicht immer; es sei nur an Diphenyl erinnert, daß trotz seiner für negativ gehaltenen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe ebenso p- und o-Derivate liefert wie das Toluol. VORLÄNDER sagt: Substituenten, die ein ungesättigtes Atom direkt am Benzolkern enthalten, bewirken Substitution an der m-Stelle, die anderen an der o- und p-Stelle. Ausnahmen gibt es aber auch hiervon, Zimtsäure und Azobenzol. Nach CRUM-BROWN und GIBSON richten alle diejenigen Substituenten nach der p-Stellung, die nach Ersatz des Bzl.-Kerns durch H direkt oxydierbar sind, wie die Gruppe –COOH, die als HCOOH leicht zu CO<sub>2</sub> oxydiert wird, während alle anderen nach der m-Stellung richten. Nun gibt aber C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CCl<sub>3</sub> m-Derivate, obwohl CHCl<sub>3</sub> nicht direkt oxydiert werden kann. Die Hypothese von FLÜRSCHHEIM, wonach die Gruppen, bei denen die Affinität des direkt am Benzolkern sitzenden Atoms „stark in Anspruch genommen“ ist, eine



zweite Gruppe nach der m-Stellung richten, führt zu Willküren. BLANKSMA will für die Nitrierung eine direkte und indirekte Einführung der Nitrogruppe unterscheiden, je nachdem das  $\text{NO}_2$  unmittelbar das H-Atom ersetzt oder zuerst, wie beim Phenol, ein Nitrat entstehen läßt, das sich dann in die wirkliche Nitroverb. umsetzt. Indirekte Substitution liefert stets p- und o-Verb., direkte Substitution die 3 möglichen Isomeren mit der m-Verb. als Hauptprod. Doch auch diese Regel stimmt nicht ganz allgemein: Halogenbenzole liefern o- und p-Nitroverb., obwohl BLANKSMA hierbei direkte Substitution annimmt.

Aber auch abgesehen von den Widersprüchen, die sich für alle diese Regeln finden lassen, kann nicht zugegeben werden, daß sie mehr als empirische Regeln sind, die einen wirklich wissenschaftlichen Geist nicht befriedigen können. Man muß tiefer in das Problem der Benzolsubstituierung eindringen u. darf vor allem auch das Studium der quantitativen Verhältnisse nicht vernachlässigen. Vf. bestimmt die Geschwindigkeit, mit der sich die verschiedenen Isomeren bilden, aus der Menge derselben nach einer bestimmten Zeit, in der die B. beendet sein konnte. Wenn sie nur 2 Isomeren bilden können, bestimmt Vf. ihre Menge im Reaktionsprod. nach dem F. des Gemisches, wofür er sich eine Kurve konstruiert hat, oder er bedient sich zur quantitativen Best. der Isomeren der Best. der D. Eine dritte Methode sättigt ein geeignetes Lösungsmittel mit 2 von 3 Isomeren und gibt eine bekannte Menge der unbekanntem Mischung der 3 Isomeren zu. Was daraus noch gel. wird, ist nach Anbringung einer Korrektur für die Veränderung, die die Löslichkeit infolge des neu gel. Körpers erfährt, die Menge des dritten Isomeren in der Mischung. Bei SS. kann man den Mehrgehalt der Lsg. durch Titration bestimmen, in anderen Fällen hilft eine Best. der D. der Lsg.

Beim Nitrieren von monosubstituierten Benzolen,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{COOH}, \text{NO}_2)$ , hat Vf. dieselben Regelmäßigkeiten gefunden, ob er die Rk. bei  $-30^\circ$ ,  $0^\circ$  oder  $+30^\circ$  verlaufen ließ. Ferner hat sich gezeigt, daß die Richtkraft der verschiedenen Gruppen auf die eintretende Nitrogruppe sehr verschieden ist:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  liefert bei  $0^\circ$  12,4% o- und 87,4% p-Verb.,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  29,8% o- u. 69,9% p-Verb.,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  37,6% o- und 62,1% p-Verb.,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$  34,2% o- und 65,8% p-Verb.,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  liefert neben 18,5% o- und 1,3% p-Verb. 80,2% m-Verb., und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  neben 6,4% o- u.  $< 0,25\%$  p-Verb. 93,2% m-Verb. In beinahe allen Fällen nimmt die Menge der Nebenprodd. mit Erhöhung der Temperatur zu. Die Ursache des Wechsels der verschiedenen Werte kann bei dem heutigen Stande unseres Wissens nicht angegeben werden.

Für die Einführung einer 3. Gruppe in das bisubstituierte Bzl. hat WÜLLNER die Regel aufgestellt, daß sich, ungeachtet gegenwärtiger  $\text{COOH}$ -,  $\text{NH}_2$ - oder  $\text{CH}_3$ -Gruppen, Nitrogruppen in m-Stellung zu einer schon im Kern vorhandenen  $\text{NO}_2$ -Gruppe setzen, u. BELLSTEIN hat allgemeiner gesagt, daß bei der Einführung einer Gruppe C in eine Verb.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{AB}$  sowohl A, als auch B einen Einfluss ausüben, daß aber entweder A oder B prädominiert. Vf. formuliert 2 Annahmen u. sucht auf experimenteller Grundlage zwischen ihnen zu entscheiden: 1. Jeder schon anwesende Substituent übt seinen richtenden Einfluss aus, unabhängig von denen der anderen. 2. Der richtende Einfluss, den jeder Substituent ausübt, wenn er sich allein im Kern befindet, wird durch die Anwesenheit der anderen näher bestimmt. Auf Grund von Vers. mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{Br})$  und o- und m- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{Br})\text{COOH}$  hält Vf. die Annahme 2. für richtig, und fügt noch hinzu, daß nicht nur die Art der Gruppe, sondern auch ihre Stellung im Molekül für den modifizierenden Einfluss, den Nebensubstituenten auf ihre richtende Kraft ausüben, von Belang ist. Die Menge der SS., die sich als Nebenprodd. bei der Nitrierung der o-Halogenbenzoesäure bilden, ist geringer als bei den m-Verb., wo die  $\text{NO}_2$ -Gruppe ihren Platz zwischen den 2 schon anwesenden Gruppen einnehmen muß.



Richten 2 schon anwesende Gruppen eine neu eintretende nach derselben Stelle, so erfolgt auch stets die erwartete B., wie aus Isophthalsäure,  $C_6H_4(COOH)_2$ -1,3, bei der Nitrierung  $C_6H_3(COOH)_2(NO_2)$ -1,3,5 entsteht. Richten sie aber nach verschiedenen Stellen, wie die  $OCH_3$ - und  $NO_2$ -Gruppe im m-Nitroanisol, so läßt sich über das entstehende Prod. im voraus nichts sagen. (Chemisch Weekblad 3. 1—11. 8/1. 1906. [23/12.\* 1905.]

LEIMBACH.

P. Poni, *Über die Anwesenheit von Pseudocumol in den rumänischen Petroleumsorten.* Pseudocumol, das im Petroleum von Rangoon, Baku, Pennsylvanien und Ohio, vom Kaukasus, von Pechelbronn (Elsafs), Tarnow (Galizien), Terro de Lavoro (Italien) nachgewiesen ist, findet sich auch im rumänischen Petroleum. Vf. beweist dies durch Isolierung von Trinitropseudocumol (F. 184—185°) aus den Nitrierungsprodd. der gesamten Fraktionen zwischen 160—161 u. 170—172°. (Ann. scientif. de l'Univ. de Jassy 3. 217—18. Jassy. Univ.)

BLOCH.

J. von Narbutt, *Die Schmelz-, Siede- und Dampfdruckkurven (760 mm Druck) in den binären Systemen: Ortho- + Para-, Ortho- + Meta-, Para- + Metabromnitrobenzol, und die Schmelzkurven der Gemische von Diphenylamin und Phenanthren.* Vf. findet nach mehrfacher Reinigung folgende FF.: o-Bromnitrobenzol 38,50°, m-Bromnitrobenzol 52,56°, p-Bromnitrobenzol 124,92°, Diphenylamin 52,85°, Phenanthren 100,35°. Die Bestst. dürften auf ca. 0,02° genau sein. Die Anordnung der Verss. ist wie bei einer Best. der Gefrierpunktserniedrigung, bezw. Siedepunkterhöhung. Die Zus. der Dämpfe wird durch Ermittlung des F. des Kondensats bestimmt. Die  $K_{pp,760}$  sind: Paraverb. 259,2°, Metaverb. 257,5°, Orthoverb. 264,4°. Die Kurven für die Zus. der Fl. u. des Dampfes bei den Bromnitrobenzolen liegen ganz dicht übereinander; die Dampfkurve ist konkav gegen die Konzentrationsachse, die Flüssigkeitskurve konvex. Die Siede- u. Dampfkurve steigt kontinuierlich von dem Kp. des nieder siedenden Bestandteiles zu dem des höher siedenden; in höheren Konzentrationen ist die Steigung am größten. Alle drei Schmelzkurven haben einen eutektischen Punkt.

Die einzelnen Schmelzkurven verlaufen fast durchweg schwach konkav zur Konzentrationsachse. Erniedrigen zwei Isomere den F. des dritten gleich stark, so haben sie kristallographisch die gleiche Symmetrie, sonst eine verschiedene (F. M. JAEGER). So müßten im vorliegenden Fall die Ortho- und die Paraverb. eine gleiche oder nahe verwandte Symmetrie besitzen, die Metaverb. eine andere, und zwar eine höhere. In der Tat sind die ersten beiden mono- oder triklin.

Vf. vergleicht die Schmelzkurven mit den „idealen“ Kurven; für geringe Konzentrationen werden die Kurven durch das RAUOLT-VAN'T HOFFSche Gesetz bestimmt, für höhere gilt die Formel von LE CHATELIER:  $\frac{d \ln x}{dt} = \frac{Q}{2 T^2}$  ( $x$  Konzentration der festen Phase, von 0—1 g zählt,  $Q$  Schmelzwärme). Die Schmelzwärmen werden aus den Gefrierpunktserniedrigungen in verd. Lagg. abgeleitet. Für die Ortho- und die Paraverb. ist Schmelzwärme: absol. Schmelztemperatur gleich, für Metanitrobrombenzol wesentlich höher.

Die Schmelzkurve Diphenylamin—Phenanthren ähnelt denen der Nitrobrombenzole; doch weicht die ideale Schmelzpunktskurve des Phenanthrens stark von der beobachteten ab. (Z. f. physik. Ch. 53. 697—714. 22/12. [Juli.] 1905. JURJEV. Dorpat.)

W. A. ROTH-Berlin.

G. Frerichs und M. Hollmann, *Beiträge zur Kenntnis der Arylhydantoine.* (Vgl. FRERICHS u. BECKURTS, Arch. der Pharm. 237. 331; C. 99. II. 420; FRERICHS und BREUSTEDT, J. f. pr. Chem. 66. 231; C. 1902. II. 1121.) Durch Einw. von



primären Arylaminen auf  $\alpha$ -Brompropionylharnstoff entstehen nicht nur die entsprechenden Arylaminopropionylharnstoffe, sondern auch die korrespondierenden Homologen der  $\beta$ -Arylhydantoine. Diese Hydantoine zeigen ein ganz ähnliches Verhalten, wie die einfachen  $\beta$ -Arylhydantoine. —  $\alpha$ -Anilidopropionylharnstoff,  $C_{10}H_{13}O_2N_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NHC_6H_5) \cdot CH_3$ , durch einstündiges Erhitzen von 2 g Brompropionylharnstoff, 2 g Anilin und 20 ccm A. auf dem Wasserbade, Nadeln aus verd. A., F. 143°, l. in A., Eg., Essigester, swl. in Ä., unl. in W. —

$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylhydantoin,  $C_{10}H_{10}O_2N_2 = CO \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3$ , durch  $\frac{3}{4}$ -stündiges Erhitzen von 2 g Anilidopropionylharnstoff im Ölbad auf 160°, durch Zusammenschmelzen von Brompropionylharnstoff und Anilin über freier Flamme oder durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf  $\alpha$ -Brompropionylphenylharnstoff, farblose Blättchen aus A., F. 146°, l. in A., Ä., Eg. und Essigester, unl. in W.; K-Salz, durch Auflösen von 2 g des Hydantoins in 20 ccm alkoh.  $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge, Tafeln, ll. in W., weniger in A. —  $\alpha$ -Brompropionylphenylharnstoff,  $C_{10}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_5NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ , aus 9 g Phenylharnstoff u. 14 g Brompropionylbromid in Ggw. von Ä., farblose Nadeln aus verd. A., F. 158°, l. in A., Ä., Eg. u. Essigester, unl. in W. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -methylhydantoin,  $C_{11}H_{12}O_2N_2 =$

$CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3$ , durch 3-stündiges Erhitzen von 2 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylhydantoin mit 2 g  $CH_3J$  und 21 ccm alkoh.  $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge im Rohr im Wasserbade, Nadeln aus A., F. 128°, l. in A., Ä., Eg. u. Essigester, unl. in W. —

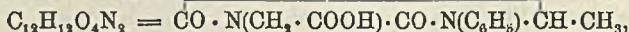
$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -äthylhydantoin,  $C_{13}H_{14}O_2N_2 = CO \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3$ , durch 4-stünd. Erhitzen von 1 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylhydantoin mit 1 g  $C_2H_5J$  u. 10,5 ccm alkoh.  $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge am Rückfluskkühler, Nadeln aus verd. A., F. 114°. —  $\alpha$ -

Methyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -allylhydantoin,  $C_{13}H_{14}O_2N_2 = CO \cdot N(C_3H_5) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3$ , erhalten wie die vorbergehende Verb., Tafeln, F. 88°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -brom-

propylhydantoin,  $C_{13}H_{15}O_2N_2Br = CO \cdot N(C_3H_7Br) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3$ , durch fünf-stündiges Erhitzen von 2 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -allylhydantoin in mit HBr gesättigtem Eg. im Rohr im Wasserbade, Nadeln aus verd. A., F. 89°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -

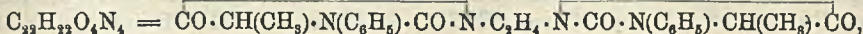
phenyl- $\gamma$ -dibrompropylhydantoin,  $C_{13}H_{14}O_2N_2Br_2 = CO \cdot N(C_3H_5Br_2) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3$ , durch allmählichen Zusatz von 7 g einer 20%igen Lsg. von Brom in Eg. zu einer Lsg. von 2 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -allylhydantoin in 20 ccm Eg. unter Eiskühlung, farblose Nadeln aus A., F. 137°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -bromphenyl- $\gamma$ -dibrompropyl-

hydantoin,  $C_{13}H_{13}O_2N_2Br_3 = CO \cdot N(C_3H_5Br_3) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3$ , durch Zusatz von 6 g einer 20%ig. Lsg. von Brom in Eg. zu einer Lsg. von 0,5 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -allylhydantoin in 10 ccm Eg. ohne Kühlung, farbl. Nadeln aus A., F. 143°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylhydantoinessigsäure:



durch 3-stündiges Erhitzen einer Lsg. von 5,7 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylhydantoin und 2,8 g Monochloressigsäure in 120 ccm alkoh.  $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge auf dem Wasserbade, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus sehr verd. A., F. 163°, ll. in A., Eg. und Essigester, swl. in W.;  $(C_{12}H_{11}O_4N_2)_2 \cdot Ba \cdot 3H_2O$ , Nadeln aus verd. A., l. in W. und A., unl. in Ä. u. Essigester. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylhydantoinessigsäureamid,  $C_{12}H_{13}O_3N_3 =$

$CO \cdot N(CH_2 \cdot CONH_2) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3$ , durch 3-stündiges Erhitzen eines Lsg. von 2 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylhydantoin in 21 ccm alkoh.  $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge mit 1 g Monochloracetamid auf dem Wasserbade, Nadeln aus verd. A., F. 225°, ll. in A. u. Eg., swl. in Ä. und Essigester, unl. in W. — Di- $(\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -äthylenhydantoin:





durch 3-stündiges Erhitzen einer Lsg. von 2 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylhydantoin u. 0,95 g Äthylbromid in 21 ccm alkoh.  $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge auf dem Wasserbade, Tafeln aus A., F. 200°, l. in A., Eg. unl. Essigester, unl. in W. und Ä.

$\alpha$ -o-Toluididopropionylharnstoff,  $C_{11}H_{15}O_2N_3$ , Nadeln, F. 160°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -o-tolylhydantoin,  $C_{11}H_{15}O_2N_3$ , durch Zusammenschmelzen von 24 g Brompropionylharnstoff und 15 g o-Toluidin, Täfelchen aus verd. A., F. 167°; das K-Salz bildet tafelförmige Kristalle, sl. in W., A., Eg. und Essigester, unl. in Ä. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -o-tolyl- $\gamma$ -methylhydantoin,  $C_{12}H_{14}O_2N_3$ , Nadeln, F. 114°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -o-tolyl- $\gamma$ -äthylhydantoin,  $C_{13}H_{16}O_2N_3$ , hellbraunes, nicht kristallinisch zu erhaltendes Öl. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -o-tolyl- $\gamma$ -allylhydantoin,  $C_{14}H_{18}O_2N_3$ , gelbbraunes Öl. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -o-tolyl- $\gamma$ -brompropylhydantoin,  $C_{14}H_{17}O_2N_3Br$ , gelbbraunes Öl. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -o-tolyl- $\gamma$ -dibrompropylhydantoin,  $C_{14}H_{16}O_2N_3Br_2$ , derbe Nadeln aus verd. A., F. 104°. — Di-( $\alpha$ -methyl- $\beta$ -o-tolyl- $\gamma$ -äthylenhydantoin,  $C_{24}H_{26}O_4N_4$ , Öl. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -o-tolylhydantoinessigsäure,  $C_{13}H_{14}O_4N_2$ , Nadeln aus stark verd. A., F. 182°;  $(C_{13}H_{13}O_4N_2)_2Ba \cdot 3H_2O$ , Nadeln aus A., l. in W., Eg. u. A., unl. in Ä. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -o-tolylhydantoinessigsäureamid,  $C_{13}H_{16}O_3N_3$ , Täfelchen aus verd. A., F. 166°.

$\alpha$ -m-Toluididopropionylharnstoff,  $C_{11}H_{15}O_2N_3$ , Täfelchen aus verd. A., F. 156°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -m-tolylhydantoin,  $C_{11}H_{15}O_2N_3$ , Nadeln, F. 137°; K-Salz, Täfelchen, ll. in W., swl. in A., unl. in Ä. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -m-tolyl- $\gamma$ -methylhydantoin,  $C_{12}H_{14}O_2N_3$ , Nadeln, F. 89°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -m-tolyl- $\gamma$ -äthylhydantoin,  $C_{13}H_{16}O_2N_3$ , farbl. Blättchen, F. 76°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -m-tolyl- $\gamma$ -allylhydantoin,  $C_{14}H_{18}O_2N_3$ , Täfelchen, F. 58°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -m-tolyl- $\gamma$ -brompropylhydantoin,  $C_{14}H_{17}O_2N_3Br$ , derbe Nadeln, F. 92°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -m-tolyl- $\gamma$ -dibrompropylhydantoin,  $C_{14}H_{16}O_2N_3Br_2$ , Nadeln, F. 85°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -m-bromtolyl- $\gamma$ -dibrompropylhydantoin,  $C_{14}H_{15}O_2N_3Br_3$ , Nadeln, F. 89°. — Di-( $\alpha$ -methyl- $\beta$ -m-tolyl- $\gamma$ -äthylenhydantoin,  $C_{24}H_{26}O_4N_4$ , Öl. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -m-tolylhydantoinessigsäure,  $C_{13}H_{14}O_4N_2$ , derbe Nadeln, F. 148°;  $(C_{13}H_{13}O_4N_2)_2Ba \cdot 2H_2O$ , Nadeln, ll. in W. und Eg., swl. in A., Ä. und Essigester. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -m-tolylhydantoinessigsäureamid,  $C_{13}H_{16}O_3N_3$ , Täfelchen, F. 159°.

$\alpha$ -p-Toluididopropionylharnstoff,  $C_{11}H_{15}O_2N_3$ , Tafeln, F. 160°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-tolylhydantoin,  $C_{11}H_{15}O_2N_3$ , Nadeln, F. 173°; K-Salz, zu Häufchen vereinigte Nadeln. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-tolyl- $\gamma$ -methylhydantoin,  $C_{12}H_{14}O_2N_3$ , derbe Nadeln, F. 96°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-tolyl- $\gamma$ -äthylhydantoin,  $C_{13}H_{16}O_2N_3$ , Blättchen, F. 86°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-tolyl- $\gamma$ -allylhydantoin,  $C_{14}H_{18}O_2N_3$ , Nadeln, F. 96°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-tolyl- $\gamma$ -brompropylhydantoin,  $C_{14}H_{17}O_2N_3Br$ , Nadeln, F. 85°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-tolyl- $\gamma$ -dibrompropylhydantoin,  $C_{14}H_{16}O_2N_3Br_2$ , Nadeln, F. 101°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-tolylhydantoinessigsäure,  $C_{13}H_{14}O_4N_2$ , Nadeln, F. 179°;  $(C_{13}H_{13}O_4N_2)_2Ba \cdot 2H_2O$ , Nadeln. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-tolylhydantoinessigsäureamid,  $C_{13}H_{16}O_3N_3$ , Nadeln, F. 205°. — Di-( $\alpha$ -methyl- $\beta$ -p-tolyl- $\gamma$ -äthylenhydantoin,  $C_{24}H_{26}O_4N_4$ , Nadeln, F. 173°. — Dafs in der Tat die dargestellten Verb. Derivate des Phenyl-, bezw. o-, m- u. p-Tolylhydantoin sind, wurde durch die Verseifung des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -äthylhydantoin bewiesen, die gemäß der Gleichung:



Äthylamin und Anilidopropionsäure lieferte. (Arch. der Pharm. 243. 684—710. 30/12. 1905. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Herzogl. Techn. Hochsch.) DÜSTERB.

W. Dilthey und F. Eduardow, *Über Diphenylsilicon und Benzylsiliciumverbindungen*. Wie Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1139; C. 1904. II. 1257) bereits mitgeteilt haben, entstehen bei der *Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Siliciumtetrachlorid* in äth. Lsg., je nach den Mengenverhältnissen, Mono-, Di- oder Triphenylsiliciumverb., während es nicht gelang, auch das freie Cl-Atom durch  $C_6H_5$  zu ersetzen. — Das schon erwähnte *Diphenylsilicol*,  $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ , vom F. 138 bis



139°, geht beim Schmelzen, bezw. vollständig beim 3—4-stdg. Erhitzen auf 140°, in *Diphenylsilicon* über. Diese Verb. hat die Zus.  $(C_6H_5)_2SiO$  und bildet gewöhnlich eine gelatinöse, zähe, bei 105—110° schm. M., die in Chlf., Bzl., Ä. l. und, wie die kryoskopische Best. in Bzl. zeigte, trimolekular ist. — Bringt man die Verb. mit einem Tropfen Acetanhydrid in Berührung, bezw. kocht man weniger reine Präparate mit Acetanhydrid, Eg. oder A., so entsteht eine gleichfalls trimolekulare, jedoch gut kristallisierende Modifikation des Diphenylsilicons; die Substanz, der wahrscheinlich die Formel  $(C_6H_5)_2Si \left\langle \begin{array}{c} O-Si(C_6H_5)_2 \\ O-Si(C_6H_5)_2 \end{array} \right\rangle O$  zukommen dürfte, erhält man am bequemsten direkt durch Kochen von Diphenylsilicol mit Acetanhydrid. Durchsichtige, brüchige Platten, die sich beim Umlösen aus Chlf. + Lg. in glashelle, flache Prismen verwandeln; F. 188°; ll. in Chlf., Ä., Bzl., aus welchen sie sich beim Abdunsten zum Teil wieder gelatinös abscheiden; wl. in A., Eg., Acetanhydrid. — Da das Diphenylsilicol wohl jedenfalls monomolekular ist, scheint das aus ihm primär hervorgehende, ebenfalls monomolekulare Diphenylsilicon sich außerordentlich rasch zu polymerisieren; deshalb besteht auch die in den Formeln  $(C_6H_5)_2SiO$  u.  $(C_6H_5)CO$  hervortretende Analogie in Wirklichkeit nicht: im Gegensatz zum Benzophenon bildet das Si-Derivat kein Hydrazon und vereinigt sich auch nicht mit Phosphor- oder Arsensäure. — Gibt man zu einer äth. Benzylmagnesiumchloridlg. langsam 1 Mol.-Gew.  $SiCl_4$  hinzu, gießt nach 5-stdg. Stehen auf Eis u. äthert aus, so hinterbleibt aus dem Ä. ein Kristallbrei, dessen F. nach mehrfachem Umlösen aus Bzl. + Lg. auf 76° sinkt. Die Aubeute an dem so erhaltenen, in Ä., Bzl., Chlf., l., in Lg. u. W. unl. *Dibenzylsilicol*,  $(C_7H_7)_2Si(OH)_2$ , ist gering. — *Tribenzylsilicol*,  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3Si \cdot OH$ , bildet sich aus 4 Mol.-Gew.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$  und 1 Mol.-Gew.  $SiCl_4$ , wenn man zunächst mehrere Tage in der Kälte, dann noch einige Stdn. auf dem Wasserbade einwirken läßt, in reichlicher Menge. Nadeln aus wenig A. oder Chlf. + Lg.; F. 106°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4132—36. 29/12. [29/11.] 1905. Zürich. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

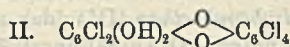
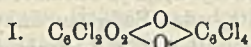
F. Kehrman und A. Duttenhöfer, *Über die Sulfinbasen der aromatischen Reihe*. (I. Vorläufige Mitteilung.) Um den Gegnern der Theorie der Thioniumverb. das Argument zu nehmen, daß der an ein oder mehrere rein aromatische Radikale gebundene S keine Neigung zum Übergang zum Sulfidzustand hätte, stellten die Vf. Sulfinbasen aus den Sulfiden des Phenyls, des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthyls her, indem sie diese, mit der berechneten Menge Methylsulfat vermischt, einige Stunden auf 90—100° erhitzen, die Schmelzen mit k. W. extrahierten und aus den salzig bis bitter schmeckenden, wss., klar filtrierten Lsgg. der methylschwefelsauren Salze der Additionsprod. die meist schwer l. Pikrate, Au-, Hg-Salze etc. abschieden. Kocht man die wss. Lsgg. der Methylsulfate, so trüben sie sich langsam — schneller in alkal. Lsg. — unter Zerfall der Verb. in  $CH_3OH$  und das Sulfid; beständiger dürften wohl die Morarylsulfine sein. — *Chloroplatinat des Diphenylmethylsulfins*,  $(C_6H_5)_2Si(SCl)_2 + PtCl_4$ ; schwerer, gelblichweißer, in W. unl., kristallinischer Nd.; F. 169 $\frac{1}{2}$ °. — Dichromat; gelber, flockiger, unl. Nd., färbt sich schnell grünlich und zersetzt sich darauf; der alkoh. Auszug des Zersetzungsprod. hinterläßt orange-farbene Nadelchen vom F. 129°. — Au-Salz, citronengelbe, unl. Flocken, zersetzt sich schnell unter Dunkelfärbung. — *Di- $\alpha$ -naphthylmethylsulfins*; Pt-Salz,  $(C_{10}H_7)_2Si(SCl)_2 + PtCl_4$ ; hell fleischfarbendes, in W. unl. Pulver, F. 162—163°. — Au-Salz, zeisiggelber, flockigkristallinischer Nd. — Dichromat, orangegelber, unl. Nd., färbt sich im Exsikkator dunkler. — *Di- $\beta$ -naphthylmethylsulfins*; Pt-Salz,  $(C_{10}H_7)_2Si(SCl)_2 + PtCl_4$ ; gleicht dem  $\alpha$ -Derivat, F. 136—146°. — Au-Salz und Dichromat sind ölig u. zers. sich rasch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4197—99. 29/12. [4/12.] 1905. Genf. Univ.-Laboratorium.)

BLOCH.



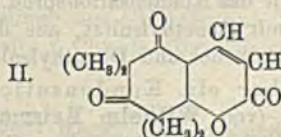
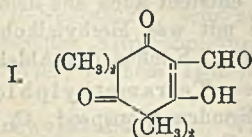
James Charles Philip und Sydney Herbert Smith, *Untersuchungen über den Gefrierpunkt binärer Mischungen organischer Substanzen: Das Verhalten der dihydrischen Phenole gegen p-Toluidin, α-Naphtylamin- und Pikrinsäure.* (J. Chem. Soc. London 87. 1735—51. Dezember 1905. Royal College of Science. — C. 1906. I. 233.) POSNER.

C. Loring Jackson und B. D. Mac Laurin, *Über einige Derivate des Tetrachlor-o-benzochinons.* Das Tetrachlor-o-benzochinon (ZINCKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 1777) setzt sich mit Tetrachlorbrenzkatechin in Essigsäure zum Hexachlor-o-chinobrenzkatechinäther (I.) um; tiefrote Kristalle aus Bzl., die bei 300° schm., während die analoge Bromverbindung (JACKSON, KOCH, Amer. Chem. J. 26. 10; C. 1901. II. 541) innerhalb der Thermometergrenze nicht fl. wird; zwl., außer in Nitrobenzol. — Wird von Na-Amalgam zum Hexachlordioxybrenzkatechinäther (II.) reduziert; farblose Nadeln aus A.; F. 190°. — Wird eine Lsg. von 2,5 g Tetrachlor-o-chinon in



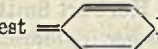
50 ccm A. mit einer solchen von 7,5 g Anilin in 100 ccm A. vermischt, so fällt das Anilinadditionsprod. des Dichlordianilino-o-benzochinons,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH})_2\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ , als hellbrauner Nd. aus. Gleichfarbige dünne Nadeln aus Bzl.; F. 164—165° unter Zers. — Auf Zusatz einer Lsg. von 2,5 g Tetrachlor-o-benzochinon in 50 ccm A. zum Filtrat von diesem Nd. entsteht eine gelbe Fällung des Alkoholadditionsprod.,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH})_2\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ ; gelbe Platten aus w. A.; F. 140—141°. — Das Dichlordianilino-o-benzochinon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ , selbst gewinnt man durch so oft wiederholtes Umlösen des Anilinadditionsprod. aus Bzl. + Lg. (5:1), bis der F. bei 194—195° konstant geworden ist. Rötlichpurpurfarbene, spitz zulaufende Nadeln, die von sd. Bzl. nicht zers. werden. — Aus dem Filtrat vom A.-Additionsprod. kristallisiert bei mehrstündigem Stehen Chlordianilino-p-chinonanil,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH})_2\text{C}_6\text{HCl}(\text{O})(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ , aus, das man auch durch kurzes Kochen des Dianilino-o-chinonderivats mit Anilin + A. gewinnen kann. Breite, schwarze Nadeln aus Bzl. und A.; F. 180°. — Wird von  $\text{SO}_2$  zu Dianilino-p-chinonanil,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{O})(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ , reduziert, das auch durch längere Einw. von Anilin + sd. A. auf die Dianilino-o-chinone erhältlich ist. — Gegen Anilin verhalten sich die Tetrachlor- und Tetrabrom-o-benzochinone gleichartig, nicht aber gegen Methylalkohol (vgl. auch S. 28—32). Letzterer wirkt auf das Chlorderivat in viel komplizierterer Weise ein, als auf das Bromanaloge, da in ersterem Fall auch eines der Cl-Atome durch Methoxyl leicht ersetzbar ist. Näheres hierüber soll noch veröffentlicht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4103—5. 29/12. [26/10.] 1905. Cambridge. U. S. A. HARVARD-Univ.) STELZNER.

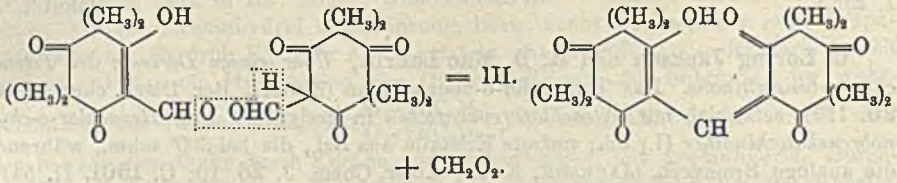
J. Herzig u. F. Wenzel, *Über Tetramethylphloroglucinaldehyd.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 24. 857; C. 1904. I. 367.) Bei der Einw. von KOH u.  $\text{CH}_3\text{J}$  auf Dimethylphloroglucinaldehyd bildet sich neben Tetramethylphloroglucinaldehyd (I.), der als normaler o-Oxyaldehyd ein Oxim u. ein Cumarin (II.) gibt, das aus 2 Mol. Tetra-



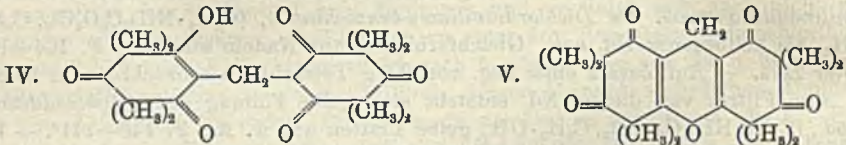
methylphloroglucinaldehyd durch Abspaltung von Ameisensäure entstehende 3,3,5,5,3',3',5',5'-Oktomethyl-2,4,2',4',6'-pentaketo-6-oxytetrahydrophenylhexahydro-



*phenyldenmethan* = III. (Rest =  H<sub>2</sub> = Dihydrophenyldenmethan). Wahrscheinlich reagiert dabei 1 Mol. Aldehyd als Tetrahydro-, das andere als Hexahydroderivat:



Die Konstitution dieser Verb. folgt aus der Synthese aus Tetramethylphloroglucinaldehyd und Tetramethylphloroglucin und aus der Spaltung in diese Prodd. Durch Reduktion erhält man *3,3,5,5,3',3',5',5'-Oktomethyl-2,4,2',4'-tetraketo-6,6'-dioxyoctohydrodiphenylmethan* (IV.), das mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Essigsäureanhydrid und Na-Acetat unter H<sub>2</sub>O-Abspaltung *2,2,4,4,5,5,7,7-Oktomethyl-1,3,6,8-tetraketoooktohydroxanthen* (V.) liefert.



I. Über Tetramethylphloroglucinaldehyd (von P. Rona). Durch längeres Kochen von Mono-, besser Dimethylphloroglucinaldehyd mit Methylalkoh. KOH und CH<sub>3</sub>J, Abdstillieren des Methylalkohols, Behandeln des Rückstandes mit W. und Ä. und Zusatz von HCl zu wss. Lsg. entsteht Tetramethylphloroglucinaldehyd, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (I.); Säulen (aus Ä.) oder farblose, rechteckige Plättchen (aus Methylalkohol), F. 70—71°; II. in Bzl., weniger leicht in A. und Methylalkohol. Lässt sich mit KOH titrieren; die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl<sub>3</sub> kirschrot und ist mit HCl-Gas nicht esterifizierbar. — KC<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>: farblose Kristalle (aus verd. A.); wird durch CO<sub>2</sub> nicht zers.; die wss. Lsg. bleibt beim Kochen mit KOH farblos. Gibt mit KMnO<sub>4</sub> in alkal. Lsg. glänzende Schüppchen, die bei 100° unter Gasentw. schm. und beim Erwärmen mit A. oder Bzl. unter CO<sub>2</sub>-Entw. die Verb. C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub> (s. unten) liefern. — *Oxim*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N = C<sub>9</sub>O<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)CH=NOH, aus Tetramethylphloroglucinaldehyd, salzsaurem Hydroxylamin u. KOH; weiße Nadeln (aus Essigester), l. in Ä.; beginnt sich bei 189° zu zers. und ist bei 196° zu einer dunkelgelben M. geschm. — *Cumarin*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (II.), entsteht aus Tetramethylphloroglucinaldehyd, Essigsäureanhydrid und Na-Acetat bei 160—180° oder durch Kochen des Aldehyds mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; Kristalle (aus Methylalkohol), F. 205—208°. — Mit Diazomethan gibt Tetramethylphloroglucinaldehyd den *Methyläther*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>); Kriställchen (aus A.), F. 100°.

Die bei der Darst. des Tetramethylphloroglucinaldehyds erhaltene ätherische Lsg. enthält das Kondensationsprod. III. Dieses entsteht auch aus dem K-Salz des Aldehyds mit Dimethylsulfat, aus dem Aldehyd mit wss. Methylalkohol oder mit wss. Methylalkohol und Dimethylsulfat, ferner durch Kochen des Aldehyds mit W.

II. Über ein Kondensationsprod. des Tetramethylphloroglucinaldehyds (von Wilhelm Reismann). Das Kondensationsprod. C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub> (III.) bildet Nadelchen (aus Chl.-PAe.), F. 217°; sll. in Bzl. u. Chlf., l. in Methylalkohol; l. in Alkali mit intensiv gelber Farbe. Mit Diazomethan in Ä. entsteht der *Methyläther*, C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>O<sub>8</sub>(OCH<sub>3</sub>); farblose Kristalle (aus A.), F. 163—164°; gibt mit Hydroxyl-



aminchlorhydrat bei Ggw. von Na-Bicarbonat oder Na-Methylat eine N-haltige Verb. vom F. 182°; mit Na-Acetat und sd. Essigsäureanhydrid entsteht die Verb. C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>, ebenso mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; durch wss. Alkali und Methylalkohol erfolgt Verseifung und Spaltung. — Beim Eindampfen der alkal. Lsg. der Verb. C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> spaltet sie sich in das K-Salz des Tetramethylphloroglucinaldehyds u. Tetramethylphloroglucin; umgekehrt läßt sie sich durch Kochen gleicher Moleküle Aldehyd u. Tetramethylphloroglucin mit W. und etwas HCl synthetisieren. — Mit Zn-Staub in alkal. Lsg. entsteht die Verb. C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> (IV.), die man auch durch Erwärmen von Tetramethylphloroglucin mit Formaldehyd und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 40°, mit Formaldehyd und KOH oder mit wss. Formaldehyd erhält; Nadelchen (aus Bzl.-Methylalkohol), F. 173°; wl. in Methylalkohol; gibt mit Diazomethan in Ä. den Äther C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>·(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Kristalle (aus Ä.); mit HJ entsteht daraus die auch direkt aus dem Reduktionsprod. IV. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat erhältliche Verb. C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> (V.); Nadelchen (aus A.), F. 190°.

Bei längerer Behandlung des Dimethylphloroglucinaldehyds mit CH<sub>3</sub>J u. KOH entsteht zuweilen als Nebenprod. ein *Methyläther*, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> (?); seidenglänzende Nadeln (aus Methylalkohol), wl. in Methylalkohol, F. 173°. (Monatshefte f. Chemie 26. 1359—89. 28/11. [13/7.\*] 1905.)

BLOCH.

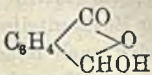
**Rudolf Wegscheider**, *Über die Konstitution der o-Aldehydsäuren in wässriger Lösung*. Vf. bestimmte mit LUX und SÜSS die *K.* verschiedener o-Aldehydsäuren. ferner den Faktor *f*(CH, o) für die CHO-Gruppe in o-Stellung, berechnet durch Vergleich mit der *K.* der durch Austausch von CHO gegen H entstehenden S., den Faktor *f*(NO<sub>2</sub>, m) für die in m-Stellung zum Carboxyl nitrierten SS., berechnet durch Vergleich mit der *K.* der durch Austausch von NO<sub>2</sub> gegen H entstehenden S., und das Prod. *ff* der Faktoren der NO<sub>2</sub>- und CHO-Gruppe, erhalten durch Vergleich mit den *KK.* jener SS., in denen die NO<sub>2</sub>- und die CHO-Gruppe durch H ersetzt sind:

	<i>K.</i>	<i>f</i> (CHO, o)	<i>f</i> (NO <sub>2</sub> , m)	<i>ff</i>
<i>Phtalaldehydsäure</i> . . . . .	0,003 6	0,6	—	—
<i>5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure</i> . . . . .	0,010 0	0,29	2,8	1,67
<i>3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure</i> . . . . .	0,000 13	0,0038	0,036	0,022
<i>Opiansäure</i> . . . . .	0,088 2	10	—	—
<i>Nitroopiansäure</i> . . . . .	0,000 29	0,0057	0,0033	0,033

Die Aldehydgruppe schwächt also, trotzdem sie im allgemeinen ein negativierender Substituent ist, den Säurecharakter, was sich durch die Annahme erklärt, daß in wss. Lsg. ein erheblicher Bruchteil der S. als Oxy-lakton (s. nebensteh. Formel) oder in einer andern, sehr schwach sauren, tautomeren Form vorhanden ist (ausgenommen die Opiansäure). Methoxyl in o- und m-Stellung zum Carboxyl drängt die Oxy-laktonform zurück (vgl. Opiansäure u. Phtalaldehydsäure); die zur COOH-Gruppe m-ständige NO<sub>2</sub>-Gruppe begünstigt die Oxy-laktonform mäÙig in p-Stellung (5-Nitrosäure), sehr stark in o-Stellung zur CHO-Gruppe (3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure, Nitroopiansäure. (Monatshefte f. Chemie 26. 1231—34. 28/11. [13/7.\*] 1905. Wien. I. chem. Lab. d. Univ.)

BLOCH.

**Marston Taylor Bogert** u. **William Flowers Hand**, *5-Brom-2-aminobenzoesäure und einige ihrer Derivate*. Vff. haben nach den von ALT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 1643) angegebenen Methoden (Bromieren von Acetantranilsäure u. Oxidation von 5-Brom-o-acetoluid) *5-Bromacetantranilsäure* dargestellt. Beide Methoden





geben, wie ALT angibt, dieselbe S. Durch konz. HCl wurde die Bromacetanthranilsäure zur *Bromanthranilsäure* verseift. Die Ba-Salze beider SS. wurden eingehend untersucht. Das Ba-Salz der acetylierten S. kristallisiert in 2 Formen, von denen die eine nahezu wasserfrei ist, während die andere  $3\frac{1}{2}$ —4 Mol. W. enthält. Das Ba-Salz der nicht acetylierten S. ist annähernd wasserfrei. In beiden Fällen wurden zu niedrige Zahlen für den Ba-Gehalt gefunden, da es scheinbar unmöglich ist, unterhalb des Zersetzungspunktes alles W. zu entfernen. Das von ALT beschriebene Ba-Salz der nicht acetylierten S. mit  $4\text{H}_2\text{O}$  wurde nicht erhalten. Aus der Bromacetanthranilsäure wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid das entsprechende *Bromacetanthranil*, und durch Bromieren von Acetantranilnitril wurde *Bromacetanthranilsäurenitril* dargestellt.

Experimentelles. *5-Bromacetanthranilsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})(\text{NHCOCH}_3)^2\text{Br}^6$ , sechsseitige, mkr. Prismen (aus Eg.), F. 223—224° (korr.), wl. in W., Chlf., Lg., l. in Aceton, Eg., A., ll. in Ä. Ba-Salz, sechsseitige Prismen ( $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), mkr. Nadeln (wasserfrei). — *5-Bromanthranilsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NBr}$ , farblose Kristalle (aus Toluol), F. 219—220° (korr.) bei schnellem Erhitzen. ALT (l. c.) gibt F. 211,5—212° an. Ist wl. in W., Bzl., Lg., Chlf., l. in Aceton, A., Anilin. Gibt beim Einleiten von trockenem HCl in eine absol. äth. Lsg. ein Hydrochlorid, das durch Wasser sehr leicht zers. wird. Ba-Salz, sechsseitige Prismen, wasserfrei, swl. in W. — *5-Bromacetanthranil*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \begin{matrix} \text{NCOCH}_3 \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$ , farblose Säulen (aus  $\text{CCl}_4$ ), F. 131° (korr.). — *5-Bromacetanthranilsäurenitril*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CN})(\text{NHCOCH}_3)^2\text{Br}^6$ . B. Acetantranilnitril wird in W. suspendiert und 5—6 Stdn. lang bei 30° nicht übersteigender Temperatur ein mit Brom beladener Luftstrom durchgeleitet. Sechsheitige Prismen (aus  $\text{CCl}_4$ ), F. 158° (korr.), swl. in W., ll. in A., Aceton, Chlf. Aus den beschriebenen Verbb. wurden Chinazoline dargestellt, über die später berichtet werden soll. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1476—84. Dez. [Okt.] 1905. Columbia Univ. and Mississippi Agr. and Mechanical Coll.)

ALEXANDER.

Arthur Michael, *Der Verlauf der Claisenschen Zimtsäuresynthese*. Herren Störmer und Kippe zur Erwidernng. STÖRMER und KIPPE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3032; C. 1905. II. 1251) haben dem Vf. (vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2523; C. 1905. II. 823) eine falsche Auffassung untergeschoben; ihre Auffassung wurde vom Vf. nicht angefochten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4137. 29/12. [11/12.] 1905.)

BLOCH.

Alb. Vesterberg, *Zur Kenntnis der Coniferenharzsäuren V.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 3331; 19. 2167; 20. 3248; 36. 4200; C. 1904. I. 288.) Aus der „Pimarsäure“ im älteren Sinne konnte der Vf. in seinen früheren Unterss. die Dextro- und die Lävopimarsäure isolieren, die aber nur einen geringen Teil der Bestandteile der „Pimarsäure“ ausmachen. Die Hauptmenge der „Pimarsäure“ scheint nach neueren Verss. des Vfs. aus *Abietinsäure* zu bestehen. — *Zum Nachweis der Pimarsäuren und der Abietinsäure* in Harzen, sowie zur relativen Gehaltsbest. der „Pimarsäure“ an *Dextro-*, bzw. *Lävopimarsäure* bediente sich der Vf. des von DIETERICH und DOCCOMMUN (Chem.-Ztg. 1885. 1591) angegebenen Verf., nach welchem die „Pimarsäure“ (aus Galipot) mit h.  $\text{NH}_3$  ein in Nadeln kristallisierendes, saures  $\text{NH}_4$ -Salz, die *Abietinsäure* (aus amerikanischem Kolophonium) eine Gallerte gibt. Die Rk. beruht auf der Schwerlöslichkeit der  $\text{NH}_4$ -Salze der reinen Dextro-, bzw. Lävopimarsäure; sie versagt bei Ggw. von *Abietinsäure*, da in diesem Falle die SS. in verd.  $\text{NH}_3$  ll. sind. — Durch Digerieren von *Bordeauxkolophonium* (MACH, Monatshefte f. Chemie 14. 186; 15. 640; C. 93. II. 205; 95. I. 431) mit 70—80% ig. A. wurde



ein Kristallmehl erhalten, das gróátenteils aus *Abiétinsäure* bestand. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus ca. 85 %ig. A. wurden die Pimarsäuren so weit ange-reichert, daß die *Dextropimarsäure* (F. 207—208°) (vergl. dazu TSCHIRCH, BRÜNIG, Arch. der Pharm. 238. 623. 636; C. 1900. II. 1270) nachgewiesen werden konnte. — Zur Darst. der *Dextropimarsäure* wurde die wie oben gewonnene Rohsäure in einem geringen Überschuß warmer, 2 %ig. NaOH gel., und die abfiltrierten Salze sorgfältig von der Mutterlauge befreit, da in Ggw. gröóserer Mengen *Abiétinsäure* die Na-Salze der Pimarsäuren nicht kristallisieren. Nach dem Umkristallisieren der Na-Salze aus h., schwach NaOH-haltigem W. wurden diese durch HCl zers. u. die freie S. aus A. oder Eg. umkristallisiert. — Mittels der  $\text{NH}_3$ -Probe und nach dem angegebenen Verf. wies der Vf. das V. von *Dextropimarsäure* in dem *Harzbalsam von Pinus silvestris* nach. — In dem Harze von *Abies excelsa* ist das V. von Pimarsäuren nach der  $\text{NH}_3$ -Probe wahrscheinlich. Die von KLASON und KÖHLER (Arkiv för Kemi 3) aus diesem Harze gewonnene  $\alpha$ -Kolophonsäure kann nach neueren kristallographischen Unterss. nicht mit der Linksform der *Dextropimarsäure* iden-tisch sein. Schließlich hat der Vf. aus diesem Harze noch *Abiétinsäure* isolieren können (vergl. dazu DOCCOMUN l. c. und TSCHIRCH, BRÜNIG l. c.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4125—32. 29/12. [1/12.] 1905. Ultuna. Upsala.) SCHMIDT.

**Robert Howson Pickard** und **Allen Neville**, *Optisch-aktive reduzierte Naph-toesäuren. I. Teil. d- $\Delta^2$ -(oder  $\beta$ )-Dihydro-1-naphthoesäure.* (Kurzes Ref. nach Pro-ceedings Chem. Soc., s. S. 241.) *l-Menthylaminsalz der r- $\Delta^2$ -(oder  $\beta$ )-Dihydro-1-naphthoesäure.* Weißes Pulver. F. 138—139°, unl. in W., ll. in A.  $[\alpha]_D$  ca. —25°. Liefert durch mehrmalige Umkristallisation aus Essigester mit wenig Eg. das *l-Menthylaminsalz der d-Säure.* Prismatische Nadeln. F. 150°.  $[\alpha]_D = +75,06^\circ$  (0,4280 g in 25 ccm A.). *d- $\Delta^2$ -(oder  $\beta$ )-Dihydro-1-naphthoesäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Farblose Nadeln. F. 103°.  $[\alpha]_D = +212,9^\circ$  (0,3299 g in 19,9 ccm Chlf.) +177,98° (0,4787 g in 20 ccm Bzl.). — Na-Salz,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{Na}$ . Nadeln aus der alkoh. Lsg. der S. mit Natriumäthylatlg., sl. in W., unl. in A. F. über 250°. Ag-, Cu-, Cd-, Zn- und Hg-Salze unl. in W. *Methylester.* Aus dem Ag-Salz mit  $\text{CH}_3\text{J}$ . Fl. Liefert beim Erhitzen mit *p-Toluidin* bei 160° das *p-Toluidid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON}$ . Blättchen aus A. F. 204°.  $[\alpha]_D = +15,08^\circ$  (0,1989 g in 20 ccm Chlf.). (J. Chem. Soc. London 87. 1763—68. Dezember 1905. Blackburn. Techn. School u. Chelmsford. County Lab.) POSNER.

**H. Thierfelder**, *Phrenosin und Cerebron.* Vf. wendet sich gegen die Be-hauptung von POSNER und GIES (The Journ. of Biolog. Chemistry 1. 59), das vom Vf. dargestellte *Cerebron* wäre mit dem *Phrenosin* von THUDICHUM identisch. Das *Cerebron* zeigt eine andere Zus. und einen anderen chemischen Aufbau, als THU-DICHUM für das *Cerebron* angegeben hat. Außerdem harren noch die Angaben dieses Forschers der Bestätigung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 518—22. 6/1. [19/12. 1905.]) RONA.

**L. d'Andiran**, *Über Isohämatein, einen braunen Farbstoff aus Campecheholz, und seine Anwendung im Zeugdruck.* Der Campecheholzextrakt enthält Häma-toxylin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , dessen Oxydationsprod. Hämatein,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_8$ , sowie harzige und sirupöse Farbstoffe. Die Firma ALPH. HULLARD & Co. in Suresnes stellt das Hämatein im Zustande fast völliger Reinheit her; es bildet graue, perlmutter-glänzende Flitter und ist in reinem W. auch in der Wärme swl. Wie nun HUMMEL und PERKIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 2573, gezeigt haben, verwandelt sich das Hämatein beim Auflösen in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter W.-Abgabe in ein orangebraunes, kristallinisches Prod. der Zus.  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_8(\text{SO}_4\text{H})$ , welches *Isohämatein* genannt wird. Dieses Salz ist in W. wl., bei längerem Auswaschen geht es in das ebenfalls swl.,



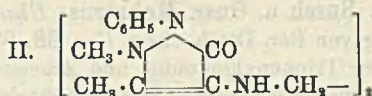
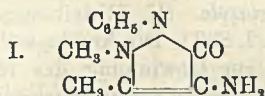
basische Salz  $C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{11}O_6(SO_4H)$  über. Die tinktoriellen Eigenschaften des Isohämateins sind ganz abweichend von denjenigen des Hämateins; es liefert mit Fe ein Schwarzbraun, mit Al ein Ziegelrot, mit Sn ein schmutziges Rot, mit Cr ein intensives Dunkelbraun; im Druck war es wegen mangelnder Löslichkeit bisher nicht verwendbar. Vf. erwärmte nun eine 15% ig. Paste von Isohämatein mit 5–10% Natriumdisulfit von 36° und etwas Natriumacetat und erhielt so ein vollständig l. Prod., welches zum Druck gut geeignet ist. Als Beize verwendet man am besten essigsäures Chrom u. etwas essigsäuren Kalk. Man erhält so eine tiefbraune Farbe, welche beim Dämpfen und der nachfolgenden Behandlung nicht ins Weiße geht. Auch durchdringt die Farbe das Gewebe gut und ist beständig gegen Seife, Licht, Luft, Straßenschmutz etc.; die Echtheit des Isohämateins ist größer als diejenige des Hämateins. Das Isohämatein kann mit allen Chromfarben gemischt werden; auch läßt es sich in üblicher Weise ätzen.

Auch das von HUMMEL und PERKIN (l. c.) dargestellte *Isobrasilein* kann durch Disulfit l. gemacht werden; es liefert beim Druck auf Chrom ein Granat. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 75. 385–88. Nov. [25/10.\*] 1905.) PRAGER.

W. Dieckmann und Ludwig Beck, *Über Farbstoffe aus Furfurol*. Im Anschluß an frühere Verss. DIECKMANNs über den Chlorglutaconaldehyd sind die Vff. bezüglich der *Einwirkungsprodd. von Arylaminen und deren Salzen auf Furfurol* zur selben Auffassung gelangt, wie ZINCKE und MÜHLHAUSEN (S. 48). In Ergänzung des von letzteren bereits Mitgeteilten geben Vff. an, daß bei der Spaltung der Furfurolfarbstoffe (auch der aus  $\beta$ -Oxy-pyridin gewonnenen) mit A. + HCl sich nur Spuren *Furfurol* bilden, während dieser Aldehyd in etwas reichlicherer Menge bei der Zerlegung des Dimethylanilids auftritt. — Die Aminogruppe des *Mesidins*,  $C_6H_3(CH_3)_3^{1,3,5}(NH_2)^2$ , reagiert (wohl infolge sterischer Hinderung) mit Furfurol langsamer als andere Arylamine. — Das aus Furfurol mit Anilin + Anilindibromhydrat, wie auch das aus  $\beta$ -Oxy-pyridin mit Anilin und Bromcyan gewonnene *Oxyglutaconaldehyddianilidbromhydrat*,  $C_{17}H_{16}ON_2 \cdot HBr + H_2O$ , schm. bei 166° unter Zers. — Beim Kochen mit A. + HCl lieferte das analoge Chlorhydrat *N-Phenyl- $\beta$ -oxy-pyridiniumchlorid*,  $C_{11}H_{10}ONCl$ , das, über sein  $HgCl_2$ -Doppelsalz gereinigt, bei 210° unter Zers. schm. — Der gleiche Körper entstand bei der Spaltung des aus  $\beta$ -Oxy-pyridin, Bromcyan und Anilin synthetisierten Bromids mit HCl + A., wenn man das erhaltene Phenylxypyridiniumsalz in das wl. Ferrocyanid umwandelte und letzteres mit  $CuCl_2$  behandelte. — Pikrat. Gelbe Nadelchen aus viel W. oder A.; F. 218–221° unter Zers. — Pt-Salz,  $(C_{11}H_{10}ONCl)_2PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln aus W.; F. 199° unter Zers. — *Oxyglutaconaldehyddi-p-chloranilidchlorhydrat*,  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH : CH : CH : C(OH) \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ , HCl, aus Furfurol, p-Chloranilin u. dessen Chlorhydrat, ist schwerer l. als das Anilinderivat, gleicht diesem aber in Aussehen und Verhalten. F. 167° unter Zers., enthält vakuumtrocken 1 Mol.  $H_2O$ , welches es beim Erhitzen in der Luftleere auf 50–60° abgibt. — *N-p-Chlorphenyl- $\beta$ -oxy-pyridiniumchlorid*,  $HO \cdot C_6H_4N(C_6H_4Cl) \cdot Cl$ , wurde wie das Phenylanaloge dargestellt; Nadeln aus W.; F. 221° unter Zers. — Pt-Salz,  $(C_{11}H_9ONCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln aus viel W.; F. 217° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4122–25. 29/12. [1/12.] 1905. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Max Luft, *Über einige synthetische Basen aus 4-Aminoantipyrin*. Läßt man auf diese Verb. (I.) bei 100° Äthylbromid in alkoh. Lsg. einwirken, so entsteht ein Gemisch von Bromhydraten der Basen II. u. III., während mit überschüssigem  $C_2H_4Br_2$  bei 120–130° das Piperazinderivat (III.) zum Hauptprod. wird. Das mit 20% ig. NaOH langsam übersättigte Gemisch scheidet beim Abkühlen die schwerer l. Verb. III. ab, während W. aus dem Filtrat das *N,N'-Antipyriläthylendiamin*

(*Äthylenbis-4-aminoantipyrin*) (II.) als gelbes Öl fällt, das, mit h. W. gewaschen und in Chlf. aufgenommen, nunmehr von Ä. als flockiges Pulver abgeschieden wird. Nach mehrfachem Umlösen aus Chlf. + Ä. schmilzt die hygroskopische,  $\text{CO}_2$  an-



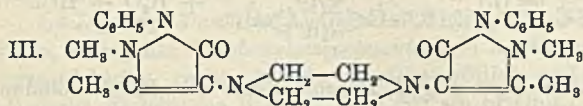
ziehende M. bei  $54^\circ$ . — Pt-Salz,  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Orange gelbe, sich an der Luft dunkel färbende Nadelchen; F.  $206\text{--}208^\circ$  unter Zers.; l. in W., wl. in A. — Pikrat. Gelbe Nadelchen aus A.; F.  $182^\circ$ . —  $\text{HgCl}_2$ -Doppelsalz. Weiss; zers. sich bei  $70\text{--}72^\circ$ ; unl. in W. — Bei weiterer Einw. von Äthylenbromid auf II. entsteht *N,N'*-Diantipyröldiäthylendiamin (*N,N'*-Bisantipyril-4-piperazin) (III.); rhombische Täfelchen, bezw. bei langsamer Kristallisation Nadeln aus viel A.; F.  $262^\circ$ ; swl.; sehr beständig gegen Alkalien. — Chlorhydrat,  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_6 \cdot 2\text{HCl}$ . Nadeln; F.  $248^\circ$ ; wl. in W., l. in A. — Bromhydrat; F.  $237^\circ$ ; ll. in A., wl. in Wasser. — Pt-Salz,  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Gelbe Nadelchen; färbt sich schon unterhalb  $100^\circ$  grau und

zersetzt sich gegen  $145^\circ$ .

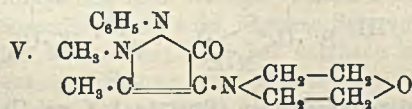
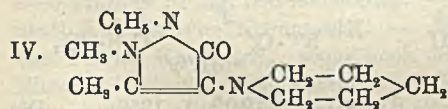
—  $\text{HgCl}_2$ -Doppelsalz.

Weisser Nd.; F.  $231^\circ$ .

— *N*-Antipyril-4-piperidin (IV.) entsteht bei



1-stünd. Erhitzen von 4-Aminoantipyrin mit 1,5-Dibrompentan (v. BRAUN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3210; 38. 2336; C. 1904. II. 1238; 1905. II. 493) auf  $100^\circ$  zu 80% der Theorie. Piperidinartig riechende Nadeln aus Ä.; F.  $144^\circ$ ; l. in A., Ä., Bzl., verd. SS.; beständig gegen Alkalien; das Chlorhydrat ist zerfließlich. — Jodhydrat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_3 \cdot \text{HJ}$ . Gelbe, in A. wl. Nadeln, die, mit Chlf. und Ä. gewaschen, bei  $215^\circ$  unter Gasentw. schm. — Pikrat. Gelbe Prismen aus Ä.; F.  $198^\circ$  unter Zers. — Pt-Salz,  $(\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Gelbe Täfelchen; F.  $208\text{--}210^\circ$  unter Zers.; fast unl. in W. und A. —  $\text{HgCl}_2$ -Doppelsalz. Rhombische Tafeln; F.  $204^\circ$  unter Zers.; l. in W., wl. in k. A. — *Jodmethylat*, bei  $100^\circ$  dargestellt. Gelbe M.; F.  $204^\circ$ ; l. in A., unl. in Ä.; zers. sich beim Erwärmen mit W. — *N*-Antipyril-4-tetrahydro-*oxazin* (*morpholin*) (V.) bildet sich bei der Einw. von Äthylenbromhydrin oder

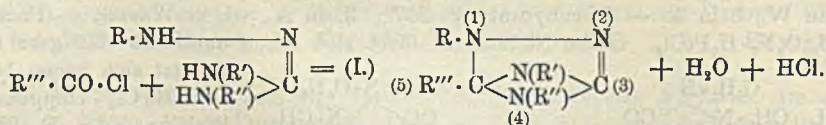


Äthylenoxyd auf die Base I. und Behandeln des nicht einheitlichen und nicht zu reinigenden Prod. mit wasserentziehenden Mitteln. Zur *Darst.* der neuen Verb. läßt man am besten 9 g 4-Aminoantipyrin mit 5 g Äthylenoxyd u. 1 g W. im Rohr 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, erhitzt dann 14 Stdn. auf  $60^\circ$  und behandelt die gelbe, ölige M. schliesslich 6 Stunden mit 5 Tln. 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $125\text{--}135^\circ$ . Übersättigt man dann unter Kühlung mit starker KOH und schüttelt mit Ä., so geht nur das Antipyrilmorpholin in Lsg. Rosettenartige, aromatisch riechende Nadeln aus Ä.; F.  $157^\circ$ ; l. in Ä., A., Bzl., verd. SS. — Pikrat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Gelbe Tafeln aus A., Ä.; F.  $172^\circ$ ; l. in W., wl. in A. —  $\text{HgCl}_2$ -Doppelsalz. Kristallin., in A. und h. W. l. M.; F.  $201^\circ$  unter Zers. — *Jodmethylat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ , durch 3-stünd. Kochen der Base mit Methylalkohol und  $\text{CH}_3\text{J}$  gewonnen; Nadelchen; F.  $134^\circ$ ; l. in A., zers. sich beim Erhitzen mit W. — Bisantipyrilpiperazin u. Antipyrilpiperidin sind auf ihre *antipyretische Wirksamkeit* geprüft worden; die toxische Dosis ist bei beiden etwa die gleiche wie beim Antipyrin; das Antipyrilpiperidin ist aber schon in kleineren Gaben wirksam als Antipyrin. (Ber. Dtsch.

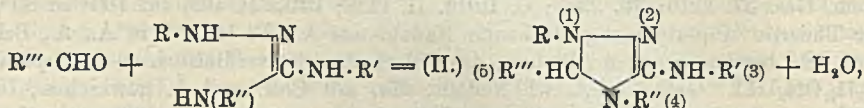


chem. Ges. 38. 4044—49. 29/12. [1/12.] 1905. Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.)  
STELZNER.

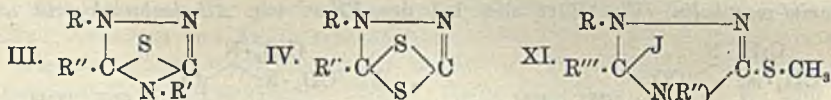
M. Busch u. Gust. Mehrrens, *Über Endiminotriazole*. (II. Mitteilung; Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 856; C. 1905. I. 880.) Die Kondensationsrk. zwischen Triphenylguanidin und Ameisensäure, die zur Gewinnung des für die gravimetrische HNO<sub>3</sub>-Best. gut brauchbaren 1,4-Diphenylendanioldihydrotriazols (des sogenannten „Nitrons“, vgl. BUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 861; C. 1905. I. 900) geführt hatte, liefs sich durch Verwendung anderer Triarylaminoguanidine verallgemeinern, versagte aber, als versucht wurde, die homologen Fettsäuren oder auch die Benzoesäure in gleicher Weise wie die Ameisensäure zu verwenden. Da jedoch festgestellt werden konnte, dafs die Säurechloride weit leichter mit den Aminoguanidinen reagieren, gelang die gewünschte Umsetzung durch Einwirkenlassen von PCl<sub>5</sub> auf ein Gemisch von Carbonsäure und Triarylaminoguanidin:



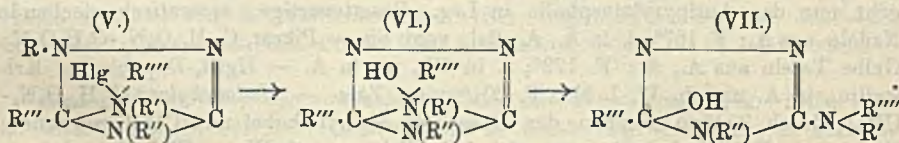
Die Tendenz zur B. dieser eigenartigen Triazolderivate mit Brückenbindung kommt auch in der folgenden neuen Synthese zum Ausdruck: Triarylaminoguanidine vereinigen sich leicht mit Aldehyden zu 1,4,5-Trialkyl-3-alkylaminodihydrotriazolen:



die von Mineralsäuren zwar wieder in die Komponenten gespalten werden, aber mit oxydierenden Agenzien die viel beständigeren Endiminotriazole ergeben. Dieser Vorgang erinnert an die Kondensation zwischen Aldehyden u. β-Thiosemicarbaziden zu Endothiotriazolen (III.) und an die B. der Endothiothiazoline (IV.) aus Thio-

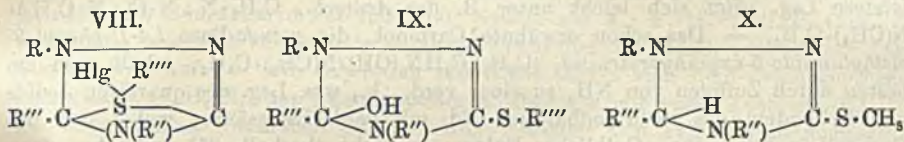


biazolindisulfiden (BUSCH, J. f. pr. Chem. [2] 67. 201; C. 1903. I. 1258). — Die Endiminotriazole nehmen leicht 1 Mol. Alkyljodid auf; hierbei tritt keine Sprengung der Brückenbindung ein, sondern es entsehen unter Anlagerung von Alk.Hlg an die Endimino-, bezw. die 4-N-Alkylgruppe quartäre Ammoniumsalze (V.), die sich unter weitgehender Dissociation in W. mit neutraler Rk. lösen. Die zugehörigen Ammoniumhydroxyde (VI.) sind für sich kaum existenzfähig und gehen rasch in die isomeren Carbinole (VII.) über:



Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch die Jodalkylate der Endothiotriazole und -thiothiazoline; erstere sind ihrem ganzen Charakter nach zweifellos Sulfoniumsalze (VIII.), die bei Zusatz von Alkali in Carbinolbasen vom Typus IX. über-

gehen. Die früher beobachtete B. dieser Jodalkylate bei der Einw. von Jod auf Triazolthioäther (X.) erklärt die neue Formel VIII. in ebenso einfacher Weise wie



die frühere Formel (XI.). — Bezüglich der Endthiothioabiazolinjodalkylate läßt sich die Konstitutionsfrage nicht mit gleicher Sicherheit entscheiden, da diese Verbb. schon beim Lösen in verd. Alkali partielle hydrolytische Spaltung in die Carbonsäure, R''·COOH, und den Dithiocarbazinsäureester, R·NH·NH·CS·S·R''''', erleiden. — Durch heifse Alkalien werden allerdings auch die Endiminotriazoljodalkylate tiefergreifend verändert: neben KJ und dem Salz R''·COOK entsteht hierbei ein alkylirtes Guanidin, R·NH·N:C(NH·R')·N(R')·R''''', das leicht oxydabel ist und alsbald zum größten Teil in die Azoverb., R·N:N·C(:N·R')·N(R')·R''''', übergeht.

*1,4-Diphenyl-3-aminodihydrotriazol*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, bildet sich fast quantitativ, wenn man *Triphenylaminoguanidin* in A. suspendiert u. nach Zusatz 40%ig. *Formaldehyd*lg. kocht, bis die zunächst rötlich gefärbte Lsg. hellgelb geworden ist; derbe Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 128°; sl. in Chlf.; ll. in Ä., Bzl.; zll. in h. A.; spaltet beim Erwärmen in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Formaldehyd ab. — Wird von konz. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. recht glatt zum Chlorhydrat des *1,4-Diphenyl-3-endanilinodihydrotriazols* oxydiert. Aus der Lsg. kann man die freie Base, das „Nitron“, mit NH<sub>3</sub> abscheiden und mittels Chlf. aus dem gleichzeitig entstehenden eisenhaltigen Nd. extrahieren. Da letztere Operation bei Verarbeitung größerer Mengen jedoch sehr lästig ist, bedient man sich in diesem Fall besser der salpetrigen S. als Oxydationsmittel und versetzt die alkoh.-essigsäure Lsg. des Diphenylanilinodihydrotriazols so lange mit wss. Nitritlg., bis die einfallenden Tropfen keine (vorübergehende) Blauviolett-färbung mehr erzeugen. — Die Verdünnungsgrade, bis zu welchen *Salpetersäure* noch durch Nitron nachweisbar ist, liegens übrigens erheblich tiefer, als früher angegeben wurde: eine Lsg., die im ccm nur 0,000 0075 g HNO<sub>3</sub> enthält, gibt mit 5–6 Tropfen 10%ig. Nitronacetatlg. — allerdings erst nach 5 Stdn. — noch einen deutlichen Nd. von Nitronnitrat. — An Schwerlöslichkeit wird letzteres Salz von dem Pikrat, C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>7</sub>, sogar noch erheblich übertroffen; man hat demnach im Nitron gleichzeitig ein vorzügliches Reagens auf Spuren von *Pikrinsäure*. — Nitronpikrat. Citronengelbes, mikrokristallinisches Pulver, bezw. zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus W.; sintert bei 255°, schm. bei 257–258°. — Ein Nitrondichlorhydrat, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>·2HCl, kann man aus der HCl-gesättigten, alkoh. Lsg. der Base durch Ä. in Blättern fällen, die sich gegen 160° unter HCl-Entw. trüben und etwas höher als das schon bekannte einsäurige Salz schm.; ll. in A.; zwl. in W. — *Nitronjodmethylat*, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>J, durch Erhitzen der Komponenten unter Hg-Verschluss erhalten; gelbliche Tafeln aus A., glasglänzende Nadeln aus ziemlich viel W.; F. 211°, bezw. 213°; Leitfähigkeit bei 25°: μ<sub>37,3</sub> = 85. — Fügt man zur wss. mit Phenolphthalein versetzten Lsg. des quartären Ammoniumsalzes 1/10-n. NaOH, so ist auch nicht vorübergehend alkal. Rk. zu beobachten; in 50%ig. A. läßt sich dagegen, infolge der geringeren Dissociation, die Umlagerung der zunächst entstehenden Ammoniumbase zum Carbinol gut verfolgen: die sich einstellende alkal. Rk. braucht je nach der Temperatur der Lsg. wenige Sekunden oder aber mehrere Minuten bis zum Verschwinden. — Setzt man NaOH zu einer stark alkoh. Lsg. des Jodids, so färbt sich die Fl. orange und dann braunrot, und schließlicly fällt auf Wasserzusatz ein rotes Öl aus. In äth. Lsg. wird dieses teilweise oxydierte Prod. von



$H_2S$  zum *Methyl*diphenylanilinoguanidin,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ , reduziert. Nadelbüschel aus Bzl.-Lsg.; F. 96—97°; ll. in Bzl., Ä., schwerer in A.; letztere Lsg. rötet sich leicht unter B. der *Azoverb.*,  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . — Das schon erwähnte Carbinol, die *pseudo-Base 1,4-Diphenyl-3-methylanilido-5-oxydihydrotriazol*,  $(C_6H_5)_2C_2HN_3(OH) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ , erhält man am besten durch Zufügen von  $NH_3$  zu einer verd., k., wss. Lsg. des quartären Jodids und Behandeln des noch jodhaltigen Nd. mit verd. Essigsäure, wobei nun das Carbinol in Lsg. geht. Gelbliches Pulver; erweicht oberhalb 65° und schm. dann zu einem gelben Öl, das nur bei tiefer Temperatur fest zu erhalten ist; ll. in A., Bzl., Ä.; unl. in W.; liefert mit HJ das quartäre Jodid zurück. — *Salze des Carbinols*: Nitrat,  $C_{31}H_{19}N_4 \cdot NO_3$ . Flache Nadeln aus W.; F. 160°. — Pikrat,  $C_{31}H_{19}N_4 \cdot C_6H_2O_7N_3$ . Gelbe Nadeln aus A. oder viel W.; F. 193°. — *Nitronbenzylchlorid*, vierseitige, dicke Tafeln der Zus.  $C_{27}H_{23}N_4Cl + H_2O$  aus A. + Ä.; sintert gegen 180° und ist bei 210° geschm.; wird im Xylolbad langsam wasserfrei; ll. in A.; in h. W. mit neutraler Rk. l.; Leitfähigkeit bei 25°:  $\mu_{10} = 60$ . — Chlorhydrat,  $C_{27}H_{23}N_4Cl \cdot HCl$ . Nadeln; erweicht oberhalb 150°, schm. bei 160° unter HCl-Entw.; ll. in A. und W. mit saurer Rk. — Nitronbenzylnitrat,  $C_{27}H_{23}N_4 \cdot NO_3$ , aus der wss. Lsg. des Chlorids + Salpeter; Nadelchen; F. 209°, lebhaftes Zers. wenige Grade höher; in viel sd. W. mit neutraler Rk. l. — Aus der wss. Lsg. des Chlorids fällt  $\frac{1}{10}$ -n. KOH oder Ammoniak auch bei 0° direkt das entsprechende Carbinol *1,4-Diphenyl-3-benzylanilino-4-oxydihydrotriazol*,  $(C_6H_5)_2C_2HN_3(OH) \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , aus; kurze, vierseitige Säulen aus A.; F. 153°; wl. in Ä.; zl. in h. A., Bzl.; liefert mit alkoh. HCl langsam das quartäre Chlorid zurück, das durch Ä. als Kristallbrei oder dickfl. Öl gefällt wird. Löste man das Öl in A. u. gab Ä. hinzu, so schieden sich Blättchen ab, die ein Gemisch des Chlorbenzylats mit dessen Chlorhydrat darstellten. — Stärkeres Alkali spaltet das Nitronchlorbenzylat in *Ameisensäure* u. *Diphenylbenzylanilinoguanidin*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , das jedoch teils oxydiert, teils verharzt ist, sich aber in Bzl. mit  $H_2S$  reinigen läßt. Zu Drusen vereinigte Nadelchen aus Bzl. + Lg.; schm. bei 153° zu einem roten Öl; auch an der Luft erfolgt baldige Oxydation zum *Azokörper*,  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . — Das dem Chlorid entsprechende Cyanid war nicht zu erhalten, da mit KCN-Lsg. ebenfalls das Carbinol entstand.

Die Kondensation des Triphenylaminoguanidins mit *Acetaldehyd* ergab *5-Methyl-1,4-diphenyl-3-anilinodihydrotriazol*,  $C_{31}H_{20}N_4$ ; Blättchen aus wenig A.; F. 131°; sll. in Chlf., ll. in Bzl., Ä., schwerer in A. — Wurde in alkoh.-essigsaurer Lsg. mit Nitrit zum *5-Methyl-1,4-diphenyl-3-endanilodihydrotriazol*,  $C_{31}H_{18}N_4$ , oxydiert; gelbliche, moosartig verzweigte Nadelchen aus sd., essigsaurer Lsg. +  $NH_3$ , bezw. bräunliche, stark glänzende Kriställchen aus Methylalkohol; F. 245—246°; swl. in Ä., A., Bzl., etwas leichter in sd. Aceton, Methylalkohol und Chlf.; Chlorhydrat, Acetat und Sulfat sind ll.; auch das Nitrat ist relativ löslich, da es aus einer Salpeterlsg. 1 : 200 nicht mehr ausfällt. — Pt-Salz,  $(C_{31}H_{18}N_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Mikrokristallin., in W. fast unl. Blättchen; schm. unsharp bei 180—181°. — Das Methylnitron unterscheidet sich von der Stammbase auffallend durch das Fehlen der intensiv gelben Färbung, wird aber, ganz analog dem Nitron, in alkoh.-alkal. Lsg. leicht in Essigsäure und Triphenylaminoguanidin gespalten. — Leichter als nach dem angegebenen Verf. erhält man es durch 1-stdg. Erwärmen des Aminoguanidins mit *Acetylchlorid*, Verdünnen mit W., Zufügen von Ammoniumcarbonat, wodurch unverändertes Guanidin gefällt wird, und Übersättigen des Filtrats mit  $NH_3$ . — Auf dem gleichen Wege wurde mittels *Propionylchlorid* das *5-Äthyl-1,4-diphenyl-3-endanilodihydrotriazol*,  $C_{33}H_{20}N_4$ , dargestellt. Bräunliche, langgestreckte, flache Kristalle mit rechtwinklig begrenzten Flächen aus verd. A.; F. 229—230°; kaum l. in Ä., wenig l. in A., etwas leichter in sd. Bzl. u. Chlf.; das Nitrat ist ebenfalls relativ ll.,

da es  $\text{HNO}_3$  in der Verdünnung 1 : 500 nicht mehr anzeigt. — *1,4,5-Triphenyl-3-anilino-dihydrotriazol*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4$ , entstand bei 10 Min. langem Erhitzen von Triphenylaminoguanidin mit Benzaldehyd auf 150–160° Nadeln aus A.; F. 165°; sl. in Chlf., ll. in Ä., Bzl., erheblich schwerer in A.; beim Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt Geruch nach Benzaldehyd auf. — Die Oxydation mit Nitrit führte zum *1,4,5-Triphenyl-3-endoanilotriazol*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4$ , das jedoch rascher u. ebenfalls mit guter Ausbeute (60–70° des angewandten Guanidins) durch 1-stdg. Erhitzen von Triphenylaminoguanidin mit *Benzoylchlorid* auf 130°, bezw. durch Lösen molekularer Mengen Triphenylaminoguanidin und *Benzoessäure* in  $\text{POCl}_3$ , Zufügen von überschüssigem  $\text{PCl}_5$  und Erhitzen bis zum Sieden erhältlich war. Dunkelgelbe, flache Nadeln aus A.; F. 231–232°; ll. in Chlf., w. Bzl., schwerer in A.; wl. in Ä. — *Verb. mit Benzoylchlorid*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{ON}_4\text{Cl}$ , aus der Chlf.-Lsg. der Komponenten durch Ä. gefällt; leicht zersetzliche Nadelchen; schm. unter Abgabe von  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$  unscharf gegen 262°; ll. in Chlf., A.; swl. in Bzl.; wirkt gleich dem Pyridinbenzoylchlorid benzoyleierend und liefert mit A. *Benzoessäureäthylester* und mit  $\text{NH}_3$  *Benzamid*. — Ähnlich dem Nitron gibt die Phenylbase mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Essigsäure ll. und mit  $\text{HNO}_3$  wl. Salze. — Chlorhydrat, Büschel flacher Nadeln aus A., Ä.; F. 270°. — Nitrat,  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\cdot\text{HNO}_3$ . Nadelchen aus W.; schm. oberhalb 270°; aus einer Salpeterlsg. 1 : 20 000 fällt das Acetat noch langsam einen Nd. des Nitrats. — *1,4,5-Triphenyl-3-endoanilodihydrotriazoljodmethylat*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{J}$ . Nadeln aus wenig A. + Ä.; F. 231°; sl. in Chlf., ll. in A.; swl. in Bzl., sd. W. — Wird von eiskaltem alkoh. Kali in *1,4,5-Triphenyl-3-methyl-anilino-5-oxydihydrotriazol*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_2\text{N}_5(\text{OH})\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , umgewandelt; gelbliche, sechsseitige Blättchen aus Chlf.-PAe.; F. 153°; ll. in Chlf., zll. in A., wl. in Ä. — Chlorhydrat,  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{Cl}$ . Zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadelchen; F. oberhalb 265°.

*Phenyl-p-tolylanilino-guanidin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ , aus Phenylhydrazin und Carbophenyltolylidimid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{C}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$  (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 858; C. 1905. I. 881); kugelige Aggregate von Nadelchen aus wenig Bzl. + Lg.; F. 184–185°. — Gab bei der Kondensation mit Formaldehyd *1-Phenyl-4-p-tolyl-3-anilindihydrotriazol* (bezw. *1,4-Diphenyl-3-p-toluidindihydrotriazol*),  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4$  (Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 143°), dessen Oxydation mit Nitrit zum *1-Phenyl-4-p-tolyl-3-endoanilodihydrotriazol* (bezw. *1,4-Diphenyl-3-endoanilodihydrotriazol*),  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4$ , führte. Dunkelgelbe Nadeln aus Chlf.-PAe.; F. 210°; zll. in Chlf., wl. in A., Bzl., kaum l. in Ä. — Die meisten Salze dieser u. der folgenden, analogen Basen sind ll. in W.; nur die Nitrate lösen sich wenig, wenn auch nicht ganz so schwer wie Nitronnitrat. — *Diphenyl-p-toluidinoguanidin*,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , aus Carbodiphenylimid und p-Tolylhydrazin; Nadeln; F. 152°. — Liefert mit Formaldehyd in A. direkt reines *4-Phenyl-1-p-tolyl-3-anilindihydrotriazol*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4$ ; Blättchen; F. 123°; sl. in Bzl., Chlf.; zll. in Ä., sd. A. — Bei der Oxydation mit Nitrit entsteht *4-Phenyl-1-p-tolyl-3-endoanilodihydrotriazol*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4$ ; verfilzte Nadelchen aus Chlf.-PAe.; F. 222°; zll. in Chlf., sd. A.; kaum l. in Ä. — *1-Phenyl-4-p-tolyl-3-p-toluidindihydrotriazol*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4$ , aus Anilindip-tolylguanidin (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 2274) und Formaldehyd; verfilzte Nadeln; F. 132°. — Wurde zum *1-Phenyl-4-p-tolyl-3-endoanilodihydrotriazol*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4$ , oxydiert; intensiv gelbe, lebhaft glänzende Nadeln; F. 170°; zll. in Chlf., schwerer in Bzl., Aceton; zwl. in A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4049–68. 29/12. [6/12.] 1905. Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Siegfried Ruhemann u. Richard William Merriman, *Tetrazolin. III. Teil*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 243.) Tetrazolinchlorhydrat, das durch Abdampfen einer Lsg. der Base in  $\text{HCl}$  auf dem Wasserbad erhalten worden ist, liefert die gelbe Additionsverb.  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_2\text{PtCl}_4$ , zwl. in W. Wird das Chlor-



hydrat dagegen erst aus absol. A. umkristallisiert, so liefert es, obwohl sein F. unverändert 151—152° geblieben ist, das n. orangefarbene Chloroplatinat  $(C_2H_4N_4)_2H_2PtCl_6$ , das l. in k. W. ist. Die Lsg. in W. scheidet allmählich die gelbe Verb. ab. Die blaue Verb.  $C_3H_7N_4J_3$  entsteht aus der farblosen Verb.  $C_3H_7N_4J$  und Jod in methylalkoh. Lsg. *Benzylidentetrazolin*,  $C_2H_2N_4$ :  $CH \cdot C_6H_5$ . Aus 2 g Tetrazolin u. 2,6 g Benzaldehyd in absol. A. mit einigen Tropfen Piperidin. Farblose Nadeln aus A., F. 171°, unl. in  $CS_2$ , ll. in Chlf. und A. Die Lsg. in verd. HCl wird teilweise hydrolysiert, liefert aber das n. Chloroplatinat  $(C_6H_5N_4)_2H_2PtCl_6$ . Gelber Nd., unl. in W. *o-Nitrobenzylidentetrazolin*,  $C_2H_2N_4$ :  $CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Analog aus 1 g Tetrazolin und 1,8 g Aldehyd. Farblose Prismen aus A. F. 121—122°. *m-Nitrobenzylidentetrazolin*,  $C_2H_2N_4$ :  $CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Farblose Nadeln aus A., F. 225°, zwl. in sd. A. *p-Nitrobenzylidentetrazolin*,  $C_2H_2N_4$ :  $CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Schwach gefärbte Nadeln aus A., F. 245°. — Chloroplatinat,  $(C_6H_7O_2N_5)_2H_2PtCl_6$ , hellgelbe Nadeln. *o-Hydroxybenzylidentetrazolin*,  $C_2H_2N_4$ :  $CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Aus 1,5 g Salicylaldehyd u. 1 g Tetrazolin analog. Farblose Nadeln aus A., F. 204°, ll. in h. Chlf. u. A., farblos l. in verd. HCl, mit gelber Farbe l. in Alkali.  $FeCl_3$  gibt mit der alkoh. Lsg. eine purpurrote, bei  $FeCl_3$ -Überschuss eine gelbgrüne Färbung. *p-Hydroxybenzylidentetrazolin*,  $C_2H_2N_4$ :  $CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , entsteht analog. Gelbe Nadeln aus A., F. 240°, zwl. in k. A. Die alkoh. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  Gelbfärbung. *Cinnamylidentetrazolin*,  $C_2H_2N_4$ :  $CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Aus 1 g Tetrazolin und 1,6 g Zimtaldehyd analog. Farblose Nadeln aus A., F. 187°, unl. in Ä. und  $CS_2$ , ll. in Chlf. u. sd. A. *Piperonylidentetrazolin*,  $C_2H_2N_4$ :  $CH \cdot C_6H_3O_2CH_3$ . Aus 1,8 g Piperonal u. 1 g Tetrazolin. Farblose Pyramiden aus A., F. 185—186°, zwl. in sd. A. *Vanillidentetrazolin*,  $C_2H_2N_4$ :  $CH \cdot C_6H_3(OCH_3)(OH)$ . Aus 1 g Tetrazolin und 1,8 g Vanillin. Hellrosafarbige Prismen aus A., F. 215—216°, zwl. in sd. A.  $FeCl_3$  gibt gelbgrüne Färbung. *3,4-Dihydroxybenzylidentetrazolin*,  $C_2H_2N_4$ :  $CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ . Aus 1 g Tetrazolin u. 1,7 g Protocatechualdehyd. Gelbe Nadeln aus A. oder Eg. Schwärzt sich bei 250°. F. 259° u. Zers., zwl. in h. A. und Eg. Farblos l. in verd. HCl, mit gelber Farbe in Sodalsg. Die alkoh. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  tiefgrüne Färbung. *4-Dimethylaminobenzylidentetrazolin*,  $C_2H_2N_4$ :  $CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Aus 1 g Tetrazolin u. 1,8 g p-Dimethylaminobenzaldehyd. Gelbe Prismen aus A., F. 194—195°, ll. in h. A. *Furfurylidentetrazolin*,  $C_2H_2N_4$ :  $CH \cdot C_4H_3O$ . Aus 1 g Tetrazolin u. 1,2 g Furfuraldehyd. Hellbraune Nadeln aus A., F. 207°, unl. in  $CS_2$ , zwl. in Chlf., ll. in sd. A. Chloroplatinat,  $(C_7H_5ON_4)_2H_2PtCl_6$ . Gelbe Nadeln.

Während Tetrazolin mit  $HgCl_2$  die *Additionsverb.*  $2C_2H_4N_4, 3HgCl_2$  liefert, gibt *Dimethyltetrazolin* die *Verb.*  $C_4H_8N_4, HgCl_2$ . Weisse krist. M., l. in h. W. Dimethyltetrazolin liefert in alkoh. Lsg. das n. Chloroplatinat  $(C_4H_8N_4)_2H_2PtCl_6$ . Orangegelbe Prismen, swl. in k. A. Zers. sich bei 256°. Aus der wss. Lsg. des Chloroplatinats beim Stehen oder aus dem Chlorhydrat, das aus Dimethyltetrazolin durch Eindampfen der salzsauren Lsg. gewonnen ist, entstehen gelbe Prismen der Verb.  $(C_4H_8N_4)_2PtCl_4$ , unl. in W. Dimethyltetrazolin reagiert nicht mit Aldehyden. (J. Chem. Soc. London 87. 1768—80. Dezember 1905. Cambridge. GONVILLE and CAIUS College.) POSNER.

Florian Ratz, *Über Nikotin und dessen optisches Drehungsvermögen.* (I. Mitteilung.) Vf. erhält reines *Nikotin* durch wiederholte fraktionierte Dest. der käuflichen Base im Vakuum, Überführung der anscheinend einheitlichen Fraktionen in das  $ZnCl_2$ -Doppelsalz und Abscheidung der Base mit überschüssigem KOH. Das so erhaltene Prod. hatte  $[\alpha]_D^{20} = -169,22$ , bezw.  $-169,54$ , gegenüber  $[\alpha]_D^{20} = -166,77$  des nur destillierten Präparats.  $D^{20}_4$ . 1,009 24—1,009 25. Die zu niedrige spez. Rotation des gewöhnlichen Nikotins rührt vielleicht von einem variablen Gehalt an unbekanntem isomeren Basen oder racemisiertem Nikotin her. — *Chlorzinkdoppelsalz*,

Nikotin·2HCl·ZnCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, aus Nikotin, konz. wss. HCl und ZnCl<sub>2</sub>, in A.; l. in ca. 2 Tln. k., 0,1 Tl. sd. W., 4–4½ Tln. k., 0,35 Tln. sd. 60% ig. A. (Monatshefte f. Chem. 26. 1241–52. 28/11. [13/7.\*] 1905. Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Wl. S. Sadikow, *Untersuchungen über tierische Leimstoffe. IV. Mitteilung. Das Verhalten gegen Salzlösungen und Säure.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 15; C. 1904. II. 898.) Wird 10- oder 20% ig. wss. Lsg. von käuflicher Gelatine auf dem Wasserbade erwärmt u. mit fein gepulvertem NaCl oder KCl übersättigt, so fallen aus der w. Lsg. gallertartige Fäden aus, die auf dem Boden eine kompakte Gallerte bilden (Salzgel A). Aus der überstehenden, einen Teil der Gelatine (Salzsol) enthaltenden Salzlsg. fällt beim vorsichtigen Ansäuern in der Kälte ein klebriger, fadenziehender, im Überschuss der Säure l. Nd. aus (Säuregel b). Der in der sauren Salzlsg. gel. Teil der Gelatine kann durch schwefelsaure Salze (MgSO<sub>4</sub>, [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ausgesalzen werden (Säuresalzsol c). Die Möglichkeit der B. der Bestandteile b u. c aus dem Bestandteil a beim Lösen des letzteren in W. u. nachträglicher Sättigung mit demselben Salz zeigt, daß a, b u. c keine festen, einzelnen Bestandteile des Glutins sind, sondern nur Stufen eines Umwandlungsprozesses, eines Verseifungsprozesses, die sich bei der Salzsättigung selbst bilden. — In der Kälte in konz. NaCl- oder KCl-Lsg. unl. *Schnenglutin* bildet bei der Übersättigung mit diesen Salzen in Substanz in der Wärme ebenfalls Salzgel, Säuregel u. Säuresalzsol. Beim Erwärmen ist Schnenglutin in kalt gesättigter KCl-Lsg. l., ohne beim Abkühlen auszufallen. In der Kälte in 20% ig. MgSO<sub>4</sub>-Lsg. völlig unl. Glutin löst sich beim Erwärmen in dieser Lsg. auf und kann daraus erst durch Ansäuern vollständig gefällt werden. Diese Umwandlung eines in der einen oder anderen Salzlsg. unl. Glutins in ein Glutin, das in derselben Lsg. l. ist, unter dem Einfluß der Wärme und des Lösungsmittels selbst, kann als ein Ausdruck des Verseifungsprozesses angesehen werden und wird vom Vf. als *Salzinversion des Glutins* bezeichnet. — Außer dieser Wrkg. des Salzes, als eines katalytischen Agens bei der Verseifung des Glutins mittels W., kann man eine Verb. des Glutins mit den Molekeln des Salzes annehmen. — Ansäuern der Salzlsg. des Glutins ruft eine Fällung hervor; im Überschuss der S. ist der Nd. mehr oder weniger ll., was von der Natur des Salzes u. der S. abhängig ist. Mineralsäuren lösen den einmal gebildeten Nd. leichter als die organischen SS. Das Zusammenwirken von Salzlsg. und S. ist einerseits bedingt durch die Natur des Salzes, andererseits durch die größere oder geringere Löslichkeit der Verb. des Glutins mit dem Salz in der S. Für eine solche Verb. sprechen noch folgende Rkk. Der Nd., hervorgerufen durch S. in der Glutinkochsalzlsg., ist im Überschuss der S. l., erscheint aber beim Erwärmen wieder, um beim Abkühlen zu verschwinden; ein bei Ggw. von wenig S. beständiger Nd. löst sich in NaCl-Lsg. bei Zusatz von wenig A. oder Alkali u. erscheint beim Ansäuern oder beim Abdampfen des A. wieder. — Analog kann man eine Verb. zwischen Glutin u. S. annehmen, die sich auch durch Umsetzung einer Salzlsg. bildet und bei Ggw. von A. l. ist. — Wird wss., abgekühlte, aber noch nicht erstarrte Lsg. des Glutins mit irgend einer S. und darauf mit 2–3 Vol. A. versetzt, so findet keine Fällung des Glutins durch A. statt; es bildet sich eine Verb. (Glutin + S.), die in 70% ig. A. l. ist. — Aus seiner sauren alkob. Lsg. wird das Glutin mit Alkali gefällt unter Zers. der obigen Verb. — Die angeführten Rkk. des Glutins: 1. Löslichkeit in der gesättigten Salzlsg. in der Kälte oder beim Erwärmen, besonders aber in MgSO<sub>4</sub>-Lsg., 2. das Ausfallen aus diesen Salzlsgg. beim Ansäuern, 3. Löslichkeit in 70% ig. saurem A., 4. das Ausfallen bei der Neutralisation dieser Lsg. sind nur denjenigen Leimstoffen eigen, die keine Verseifung erlitten haben. Rufen geringe Einflüsse (Einw. von W., Salzen, SS., Alkalien, Wärme) die Verseifung des Glutins hervor, so fallen die genannten Rkk. negativ



aus. — Dieselben Rkk. können auch zur Reinigung des Leimes von verschiedenen Beimengungen angewendet werden, denn sie sind nur den echten Leimstoffen eigen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 387—93. 6/1. 1906. [27/10.\* 1905.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Inst. f. experim. Medizin.) RONA.

Alide Grutterink und C. J. Weevers de Graaff, *Beitrag zur Kenntnis einer kristallinischen Harnalbumose. II.* Über Bereitung u. Kristallisation der in dieser Mitteilung näher beschriebenen Harnalbumose haben Vff. bereits in Ztschr. f. physiol. Ch. 34. 393; C. 1902. I. 673) berichtet. Vff. benutzten bei ihren Unterss. stets die kristallisierte Substanz, die in W. swl. ist und so durch wiederholtes Dekantieren mit W. bis auf Spuren von Ammoniumsulfat befreit werden konnte. Vff. glauben daher zu der Annahme berechtigt zu sein, daß sie mit einer einheitlichen, sehr reinen Substanz gearbeitet haben. — Bei der Pepsinverdauung lieferte diese BENCE-JONESsche Harnalbumose alle bisher bekannten primären und sekundären Verdauungsprodd. Sie spaltete mit Sicherheit Proto- und Heteroalbumose ab, ist demnach den echten Albumosen in Bezug auf Kompliziertheit des Baues übergeordnet, und steht den echten Eiweißkörper näher — was mit den in jüngster Zeit publizierten Unterss. von ABDERHALDEN und ROSTOSKI über den BENCE-JONESschen Eiweißkörper (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 125; C. 1905. II. 1369) übereinstimmt. — Von den Spaltungsprodd. der Albumose wurde nach SPIRO Glykokoll nachgewiesen, in Übereinstimmung mit ABDERHALDEN und ROSTOSKI, die diesen Körper mit der Estermethode nachgewiesen haben. Ferner wurde die Albumose mit  $H_2SO_4$  nach KOSSSEL und KUTSCHER hydrolysiert. Die bei  $110^\circ$  getrocknete Substanz enthält 15,65% N, 0,1% Asche (25,10 Basen-N, davon 3,99 im  $NH_3$ , 3,26 im Histidin, 9,8 im Arginin, 8,05 im Lysin und 74,88 N in nicht bestimmter Form, alles in % des Gesamt-N). Zus. im Mittel 52,42% C, 6,83% H, 15,66% N, 1,46% S, 23,63% O. Das Verhältnis des leicht abspaltbaren Schwefels zum Gesamt-S ist ca.  $\frac{2}{5}$ . Die Best. des Mol.-Gew. führte vorläufig nicht zum Ziel. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 472—81. 6/1. 1906. [22/11. 1905.] Rotterdam. Chem. Lab. des städt. Krankenhauses.) RONA.

## Physiologische Chemie.

Berthelot, *Untersuchungen über die in den humosen Substanzen enthaltenen unlöslichen Kaliverbindungen.* In Fortsetzung früherer Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 433 u. 793; C. 1905. II. 1282; 1906. I. 142) hat Vf. das Verhalten von *Holzkohle* studiert, die mit k., bezw. w. verd. Salzsäure ausgezogen war; bei den letzten Unterss. war nur mit W. extrahierte Kohle verwendet worden, nicht, wie dort mitgeteilt, mit HCl behandelte. Der dort angegebene Aschengehalt (1,60 g dieser Holzkohle bezog sich auf 100, nicht auf 10 g. Die mit k., bezw. h. HCl gewaschene Kohle enthielt, auf organische, aschenfreie Substanz bezogen, 0,15, bezw. 0,12%  $SiO_2$ , 0,10, bezw. 0,06%  $K_2O$ , 0,36, bezw. 0,31%  $CaO$  u. 0,07, bezw. 0,05%  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  etc. Die Zus. der organischen Substanz war 91,75% C, 2,47% H, 0,32% N und 5,46% O etc.

Unter der Einw. von K-Acetat auf die k., bezw. h. ausgezogene Kohle erlitt die Menge des unl.  $K_2O$ , bezw.  $CaO$  nur minimale Änderungen, durch Ca-Acetat wurde das unl.  $CaO$  ebenfalls nicht geändert, das unl.  $K_2O$  dagegen, wenn auch nur wenig, vermindert. Das abweichende Verhalten der aus Zucker durch konz. HCl hergestellten Humussäure und der mit W. erschöpften Holzkohle von der mit HCl ausgezogenen erklärt Vf. damit, daß hier die wirksame S. unter der Behandlung mit verd. HCl zersetzt u. im Moment der Zers. ihrer Salze eine nicht sofort

umkehrbare Deshydratation erfahren hat (Laktonbildung). In der schwarzen Holzkohle existieren demnach 2 ungleich stabile Arten von Alkaliverbb., die einen durch verd. HCl sofort zersetzbar, die anderen nicht; ein Verhalten, das dem mancher Silikate analog ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1182—87. [26/12.\* 1905.] MACH.

A. Tschirch und W. Bergmann, *Über die Heerabol-Myrrha*. Obleich sich die Pharmakopöen sehr bestimmt über die Stammpflanze der officinellen Myrrhe aussprechen, ist es nach Ansicht der Vff. verfrüht, irgend eine bestimmte Art anzugeben. Sicher ist nur, daß eine Commiphoraart Nordostafrikas die Droge liefert. Das von den Vff. benutzte Untersuchungsmaterial war eine sogen. Myrrha electa von GEHE & Co., rötlichbraune Stücke von wachsartigem Bruch, l. in A. zu 36%, in Ä. zu 29%, in Chlf. zu 31%, in PAe. zu 9%, in Holzgeist zu 38%, in W. zu 60%, in Toluol zu 30%. Die Droge gab folgende, für Heerabolmyrrhe charakteristische Rkk.: Beim Benetzen mit konz.  $H_2SO_4$  oder HIRSCHSOHNS Chloralreagens färbt die Myrrhe sich schmutzigviolett, mit konz. HCl rotviolett, mit HIRSCHSOHNS Trichloroacetalchloralreagens prachtvoll violett. Der alkoh. Auszug (1 : 5) wird durch konz.  $HNO_3$  violett gefärbt, durch alkoh. Bleiacetatslg. erst nach einigen Minuten gefällt; der Rückstand dieses Auszugs färbt sich mit  $HNO_3$  rotviolett. Wird der äth. Auszug (1 : 5) mit konz. HCl geschüttelt, so färbt sich letztere schmutzig rotbraun, ersterer schmutzigviolett. Überschichtet man konz. HCl mit dem äth. Auszug, so entsteht an der Berührungsstelle eine rotbraune Zone, u. der Ä. wird allmählich schmutzigviolett. Der Rückstand des äth. Auszugs wird durch Bromdampf, Salzsäuredampf und Chloral ebenfalls schmutzigviolett, durch  $HNO_3$ -Dampf kirschrot gefärbt. Wird der PAe.-Auszug (1 : 200) mit konz. HCl geschüttelt, so färbt sich letztere braun, ersterer blauviolett; rauchende  $HNO_3$  ruft eine rotviolette Färbung hervor. Der Rückstand des PAe.-Auszugs wird durch Chloralreagens, HCl oder rauchende  $HNO_3$  violettrot, durch Bromdampf oder konz.  $HNO_3$  rotviolett. Werden 6 Tropfen eines PAe.-Auszugs (1 : 15) mit 3 ccm Eg. gemischt und mit 3 ccm  $H_2SO_4$  unterschichtet, so entsteht von der Berührungsstelle her eine schwache Grünfärbung beider Schichten.

Der in Ä. l. Anteil der Myrrhe gab an Ammoniumcarbonat- u. Sodalslg. nichts ab; dagegen gingen in 1% ig. Kalilauge 6% eines Gemisches von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Heerabomyrrhol über, das durch Bleiacetat in alkoh. Lsg. getrennt werden konnte.  $\beta$ -Heerabomyrrhol,  $C_{19}H_{38}O_4$ , graugelbes, amorphes, durch Bleiacetat nicht fällbares Pulver, F. 116—124°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg.,  $CS_2$ , unl. in PAe, indifferent gegen  $FeCl_3$  und  $K_2Cr_2O_7$ , reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, wird aus der alkal. Lsg. durch festes KOH nicht gefällt. Der Rückstand der äth. Lsg. färbt sich mit Bromdampf, Chloralreagens oder HCl violettrot, mit  $HNO_3$  kirschrot. Liefert bei der Oxydation mittels  $HNO_3$  Oxalsäure, Pikrinsäure u. ein weiteres N-freies Oxydationsprod.  $\alpha$ -Heerabomyrrhol,  $C_{17}H_{24}O_8$ , gelblich-graues, amorphes, durch Bleiacetat fällbares Pulver, F. 158—165°, gleicht im übrigen dem  $\beta$ -Derivat. — Der Rückstand des von den beiden Myrrholen befreiten äth. Auszugs lieferte bei der Wasserdampfdest. 6—7% eines honiggelben, ziemlich dickfl., leicht verharzenden äth. Öles, D. 1,046. Wird durch  $HNO_3$  oder Bromdampf rotviolett gefärbt. Beim Schütteln der äth. Lsg. des Öles mit HCl färbt sich letztere rotbraun, erstere schmutzigrotviolett. Die  $CS_2$ -Lsg. des Öles wird durch Brom rotviolett gefärbt. — Setzt man, nachdem das äth. Öl übergetrieben ist, zum Destillationsrückstand wiederholt 1% KOH und setzt dann die Dest. wochenlang fort, so gehen neue Mengen von äth. Öl (1,5%) über, und gleichzeitig geht ein Körper von der Zus. und den Rkk. des  $\alpha$ -Heerabomyrrhols, F. 188—197°, in Lsg. Die sekundäre B. des äth. Öles dürfte auf eine Depolymerisation von verharztem Öl zurückzuführen sein.



Nach Entfernung des sekundären äth. Öles blieb *Heeraboresen*,  $C_{49}H_{46}O_4$ , F. 98 bis 104°, unl. in Kalilauge u. PAe., l. im übrigen wie die Myrrhole, zurück. Ausbeute 6%. Ist indifferent gegen  $FeCl_3$  und  $K_2Cr_2O_7$ , wird durch Bromdampf oder HCl violettrot, durch  $HNO_3$  kirschrot gefärbt. HCl oder Vanillinsalzsäure färben die alkoh. Lsg. des Resens tief violett. Die letztere Lsg. zeigt ein dem der alkoh.-salzsauren Lsg. des äth. Öles sehr ähnliches Spektrum, woraus Vf. schliesen, daß das Resen mit dem Öl nahe verwandt ist. Es scheinen hier die Harzkörper aus dem Öl hervorgegangen zu sein.

Der in Ä. unl., dagegen in A. l. Anteil der Myrrhe (Ausbeute 5%) liefs sich ebenfalls durch Bleiacetat in einen fällbaren u. einen nicht fällbaren Teil trennen. —  $\beta$ -*Heerabomyrrholol*,  $C_{29}H_{38}O_{10}$ , gelbbraunes, amorphes Pulver, F. 205—213°, durch Bleiacetat nicht fällbar, unl. in Ä., PAe., Bzl., l. in A., Eg., Chlf.,  $CS_2$  und verd. Kalilauge, gibt mit Bromdampf, HCl, Chloralreagens und  $HNO_3$  die gleichen Rkk., wie die Myrrhole. —  $\alpha$ -*Heerabomyrrholol*,  $C_{18}H_{22}O_7$  oder  $C_{30}H_{44}O_{14}$ , graubraunes Pulver, F. 207—220°, fällbar durch Bleiacetat, unl. in  $CS_2$ , gleicht im übrigen dem  $\beta$ -Derivat.

Der in Ä. und A. unl. Anteil der Myrrhe (60%) bestand aus einem in W. l. Gemisch von Gummi und Enzym, das auf keine Weise zu trennen war. Es gab die LASSAIGNEsche u. KEHRERSche Probe auf N nicht, bildete beim Erhitzen mit KOH dagegen Pyrrol und zeigte die Rkk. einer *Oxydase*. Reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Wärme, liefert bei der Dest. mit 12%ig. HCl Furfurol, bildet bei der Einw. von  $HNO_3$  Schleimsäure und bei der Hydrolyse mittels 5%ig.  $H_2SO_4$  einen nicht gärungsfähigen Zucker, anscheinend Arabinose. In der Lsg. des Gummi-Enzym-Gemisches ruft Bleiacetat eine Trübung, Bleiessig, HCl u. A. eine Fällung, Vanillinsalzsäure eine kirschrote Färbung hervor. — Die Isolierung des Bitterstoffes in reiner Form gelang bisher nicht.

Anhang. Ein von BUSSE in Deutsch-Ostafrika gesammeltes Gummiharz von *Commiphora spec. ignot.* aus Mgogo war in A. zu 55%, in W. zu 30,5% l. und enthielt 14,5% Verunreinigungen. Der Rückstand des alkoh. Auszugs gab weder mit Bromdampf, noch mit HCl oder  $HNO_3$  die für Heerabolmyrrhe charakteristischen Farbenrkk. Das Gummi gab beim Erhitzen mit KOH Pyrrol, enthielt eine *Oxydase* und lieferte bei der Dest. mit HCl Furfurol. Ein zweites Gummiharz von *Commiphora spec. ignot.* mit 9,5% Verunreinigungen, l. in A. zu 26%, in W. zu 64,5%, gab die gleichen Rkk. (Arch. der Pharm. 243. 641—54. 30/12. 1905. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

Tunmann, *Über die Kristalle in Herba Conii.* Vf. hat in frisch in A. eingelegten Blättern von *Conium maculatum* neben den angeblich aus Hesperidin bestehenden, in Büscheln auftretenden Kristallen zahlreiche Einzelkristalle beobachtet, die bisher in der Literatur bei dieser Pflanze nirgends erwähnt sind. Diese Einzelkristalle bestehen zum größten Teil aus wohl ausgebildeten rhombischen Nadeln u. Prismen von gelber bis orangeroter Farbe, seltener sind sie nahezu farblos. Sie zeigen starken Pleochroismus und liegen in der überwiegenden Mehrzahl in der oberen Epidermis, doch kommen sie auch in der unteren Epidermis, sowie im Mesophyll und auffälligerweise auch in den Gefäßen der Nerven vor. Ihre Löslichkeit in Bzn., PAe., w. Ä., Bzl. und Chlf., und vor allem ihre Blaufärbung mit konz.  $H_2SO_4$  lassen mit Bestimmtheit vermuten, daß es sich um Farbstoffe der Carotingrouppe — in der weiteren Fassung des Begriffes — handelt. (Pharm. Zeitung 50. 1055—57. 16/12. 1905.)  
DÜSTERBEHN.

Tunmann, *Carotinkristalle.* (Vgl. voransteh. Ref.) Beim Einlegen der Pflanzen in 70—90%ig. A. wird vor allem der grüne Farbstoff gel., während ein Teil des

gelben Farbstoffs oft auskristallisiert u. dann in Form von Xanthocarotinkristallen erscheint. Dieses Xanthophyll kristallisiert nicht immer in der ursprünglichen Zelle aus, sondern gelangt in gel. Zustände häufig an chlorophyllfreie Stellen der Pflanze und kommt erst dort, z. B. in den Gefäßen oder der Epidermis, zur Kristallisation. Wahrscheinlich sind in den Gefäßen von *Herba Conii* derartige Kristalle auf diese Weise entstanden, in der überwiegenden Mehrzahl jedoch keineswegs, denn das untersuchte Material von *Conium* war mit vielen anderen offiziellen Pflanzen unter den gleichen Bedingungen in demselben A. aufbewahrt worden. Während sämtliche andere Pflanzen keine Carotinkristalle aufwiesen, fanden sie sich bei *Conium* in grosser Anzahl vor. (Pharm. Zeitung 51. 18. 6/1.) DÜSTERBEHN.

O. Pascucci, *Über die Wirkung des Ricins auf Lecithin*. Die ursprünglich rein agglutinierende Wrkg. des Ricins wird durch Lecithinzusatz zu einer hämolytischen. Cholesterin und Cerebrin haben keine solche Wrkg. Der durch Ricin aus einer Lecithinemulsion gefällte Nd. wird durch einen Überschuss von Ricin wieder in Suspension gebracht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 457. Nov. 1905. Rom.)  
RONA.

Frederik H. Power und Frank Tutin, *Chemische Untersuchung von Aethusa Cynapium*. Vff. besprechen zunächst die bisherigen Veröffentlichungen über *Untersuchungen von Aethusa Cynapium L.* (Hundspetersilie, kleiner Schierling), die sich besonders betreffs des Alkaloidgehalts und der physiologischen Wrkgg. dieser Pflanze vielfach widersprechen. Sodann wird über eigene Unterss. der Vff. berichtet. Das von den Vff. untersuchte Material wurde von einem Botaniker identifiziert u. war vollkommen frei von fremden Beimengungen. Sowohl die frischen Blätter, wie die grünen Früchte sind zerrieben vollkommen frei von dem unangenehmen Geruche, der ihnen in den meisten botanischen Werken zugeschrieben wird. Die Unters. wurde in der folgenden Weise ausgeführt. Eine grössere Menge des lufttrocknen Materials wurde mit A. vollkommen extrahiert. Das alkoh. Extrakt wurde nach Entfernung der Hauptmenge des A. mit Wasserdampf destilliert, bis kein Öl mehr überging. Im Destillationsgefäß hinterblieb dann eine grössere Menge einer harzigen Substanz und eine sehr dunkel gefärbte, wss. Fl. Das aus dem Destillat gewonnene ätherische Öl betrug 0,015 % vom Gewicht der frischen Pflanze. Es ist frisch destilliert farblos, nimmt aber schnell eine dunkelbraune Färbung an und riecht sehr unangenehm. Das wss. Destillat enthielt eine kleine Menge Ameisensäure. Der harzige Rückstand betrug 0,8 % vom Gewicht der frischen Pflanze. Durch Extraktion dieses Rückstandes mit PAc. und Kochen des so gewonnenen Extraktes mit alkoh. KOH wurde ein kristallinischer KW-stoff und ein kristallinischer A. erhalten. Der KW-stoff wurde als *Pentatriakontan*,  $C_{38}H_{72}$  (F. 74°) identifiziert, das bisher aus pflanzlichen Prodd. noch nicht isoliert worden ist, während der *Alkohol* (F. 140—141°,  $[\alpha]_D = -35,7^\circ$ ) entweder ein Isomeres des Phytosterins oder ein niedrigeres Homologes desselben ist. Die alkal. Fl., aus der diese kristallinen Verb. isoliert worden waren, enthielt kleine Mengen Ameisen- u. Buttersäure. Ameisen-, Butter- und Protocatechusäure wurden auch aus dem nach der Extraktion mit PAc. verbleibenden Rückstand des Harzes beim Schmelzen mit KOH erhalten.

Aus der wss. Fl., die bei der Dest. des Alkoholextrakts mit Wasserdampf neben Harz im Destillationsgefäß zurückblieb, wurden *d-Mannit*, eine beträchtliche Menge inaktiver Glucose, ein amorpher Farbstoff und eine sehr kleine Menge eines flüchtigen Alkaloids isoliert. Der *Mannit* (F. 165—166°) konnte von anorganischen Beimengungen nur durch Überführung in ein *Hexaacetylderivat*,  $C_{18}H_{28}O_{12}$  (oktaedrische Kristalle, aus A., F. 122—123°,  $[\alpha]_D = +21,9^\circ$ , 0,4949 g in 25 ccm



Chlf. gel. gaben im 200 mm -Rohr  $\alpha_D = +0^\circ 52'$ ), befreit werden. Das flüchtige Alkaloid zeigt den eigentümlichen Coniingeruch und gibt, wie Coniin, bei der Oxydation Buttersäure. Aus 40 kg der frischen Pflanze wurden 0,12 g salzsaures Alkaloid erhalten, was, wenn die Base als Coniin angesehen wird, einem Gehalte von 0,00023 % entspricht. Auch die physiologischen Wrkgg. des Alkaloids entsprechen denen des Coniins. Die Tatsache, daß nur eine so geringe Menge Alkaloid aus der Pflanze isoliert worden ist, u. daß in derselben keine anderen Substanzen enthalten zu sein scheinen, denen eine toxische Wrkg. zugeschrieben werden kann, macht es erklärlich, daß *Aethusa Cynapium* von verschiedenen Autoren als unschädlich bezeichnet worden ist. Da aber tatsächlich in der Pflanze Coniin oder ein ihm ähnliches Alkaloid enthalten ist, erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß unter günstigen Wachstumsverhältnissen die Menge des vorhandenen Alkaloids sich so vergrößert, daß die Pflanze die ihr von anderen Autoren zugeschriebenen toxischen Eigenschaften annimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1461—76. Dez. 1905. London. WELLCOME Chem. Research Lab.)

ALEXANDER.

H. Micheels u. P. De Heen, *Bemerkung zu der Wirkung der Aluminiumsalze auf die Keimung*. Der Zusatz des in W. unl.  $Al_2O_3$  zu der zur Keimung von Weizen benutzten Nährfl. vermehrte das Gewicht der Keimungen von 0,124 g auf 0,1425 g, während die Zahl der Keimungen von 88 % auf 68 % zurückging (vgl. Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 394; C. 1905. II. 1504 u. frühere Arbeiten der Vff.). Dieselbe Erfahrung wurde mit einer Nährflg. gemacht, durch die man den elektrischen Strom aus Al-Elektroden leitete, und der man 5 g Kaolin zusetzte, also ebenfalls ein unl. Al-Salz. Im Anschluß daran kommen Vff. kurz auf eine Theorie DE HEENS über Eigenschaften der kleinsten Teile alles fl. und festen Stoffes zu sprechen. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 520—23. [4/11.\* 1905.] Lüttich. Inst. de physique de l'Univ.)

LEIMBACH.

Maige, *Über die Atmung der Blüte*. Unterss. an 20 verschiedenen Arten ergaben, daß die Intensität der Atmung bei den meisten Pflanzen regelmäßig abnimmt, von den jüngsten Entwicklungsstadien bis zum Aufblühen. Bei einer geringen Anzahl nimmt hingegen die Intensität im Laufe der Blütenentw. zu u. ist in der erblühten Blume am stärksten. Zwischen diesen Arten und den vorhin genannten finden sich alle Übergänge. Die Atmung der Blüte selbst nimmt stets von den ersten Entwicklungsstadien bis zum Aufblühen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 104—6. [8/1.\*].)

RONA.

G. André, *Über die Zusammensetzung der Flüssigkeiten, die in der Pflanze zirkulieren; Änderungen des Stickstoffs in den Blättern*. Vf. untersuchte die Zus. der durch Auspressen gewonnenen Säfte in den Blättern des annualen *Papaver somniferum* und des perennierenden *Pyrethrum balsamita* während ihrer ganzen Entw. bis zur Blüte. Die Verss. ergaben: In dem Maße, als die Blätter W. verlieren durch den Vegetationsprozeß, vermindert sich der Gehalt des in 100 Tln. Saft enthaltenen Gesamt-N (von 0,103 g u. 0,098 g auf 0,064 g u. 0,068 g) bei den Blättern von *Pyrethrum*. Die Menge der Phosphorsäure wächst hingegen. Bei den Blättern des Mohns, deren Wasserabnahme schneller vor sich geht, als die der *Pyrethrum*blätter, beträgt der Gesamt-N in 100 Teilen Saft successiv 0,159 g, 0,193 g, 0,199 g, während der Gehalt an Phosphorsäure zur Zeit der Blütenknospenbildung am höchsten ist. Die Konzentration der Säfte an N u. P ist bei den Blättern der annualen Pflanze bedeutend höher als bei denen der perennierenden Pflanze. Das Verhältnis des Gesamt-N des Saftes, der 100 Tln. Trockensubstanz entspricht, zum Gesamt-N von 100 Tln. Trockensubstanz nimmt von 25 : 100—17 : 100 ab bei den

Blättern des Pyrethrum. Bei den Blättern des Mohns ist dieses Verhältnis fast konstant 36 : 100. Die Nitrats verschwinden bei den Mohnblättern viel schneller als bei den Pyrethrumblättern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 106—8. [S/1.\*])

RONA.

Arthur Klein, *Über die Beeinflussung des hämolytischen Komplements durch Agglutination und Präzipitation*. Wenn man, wie Vf. in Fortsetzung seiner früheren Mitteilungen (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. 39. 438; Wien. klin. Wchschr. 18. Nr. 41; C. 1905. II. 1188. 1805) ausführt, aktives Pferdeserum agglutininfrei macht mit Hilfe von Meerschweinchenerythrocyten, so wird das komplementierende hämolytische Komplement desselben zerstört. Dieser Prozess scheint ein spezifischer zu sein, da nach Deglutination des Pferdeserums mit Hilfe von Menschen-, Rinder- oder Hunderythrocyten dieses Komplement für die Lsg. von Meerschweinchenerythrocyten erhalten bleibt. In Immuneris, welche neben einem Hämolysin gleichzeitig Serumpräzipitin oder Erythropräzipitin enthalten, lässt sich durch Niederschlagsbildung mittels geeigneter präzipitierbarer Subst. (Präzipitogen KRAUS), und zwar Blutserum, resp. Erythrocytenextrakt, das hämolytische Komplement ausfällen. Es zeigt sich in diesen Fällen ein „Zusammengehen“ des hämolytischen Komplements mit dem Präzipitin. Im n. Pferdeserum zeigte sich durch Hervorrufen einer nicht spezifischen Fällung (mechanischen Mitfällung) ein „Zusammengehen“ des Komplements mit der (beigemischten) präzipitierbaren Substanz.

Bei Verwendung von Präzipitoid (aus präzipitierbarer Substanz durch Erhitzen dargestellt), welches wohl Präzipitin zu binden vermag, jedoch ohne die Erscheinung der Niederschlagsbildung hervorzurufen, bleibt das Komplement im Immuneris in der Regel erhalten. Es kann daher dem mechanischen Moment der Niederschlagsbildung für die Erscheinung des Komplementverlustes eine gewisse Bedeutung nicht abgesprochen werden. (Wien. klin. Wchschr. 18. Nr. 43. Dez. 1905. Wien. Pathol.-chem. Lab. des k. k. Krankenhauses „Rudolph-Stiftung“; Sep. vom Vf.)

PROSKAUER.

J. Bang und J. Forssmann, *Untersuchung über die Hämolysinbildung*. Vorl. Mittgl. Bei der Hämolysinbildung machen wahrscheinlich nur ein oder vielleicht einige Bestandteile der Blutkörperchen das wirksame Agens aus. Hierzu gehören wohl die Lipoidstoffe in erster Linie. Eintrocknetes Ätherextrakt aus Blutkörperchen vom Ochs, Pferd und Meerschweinchen bewirkten eine typische spezifische Hämolysinbildung, ebenso das Ätherextrakt der Stromata. Diese ist, weiteren Verss. zufolge, eine Funktion der lipoiden Substanzen der Erythrocyten; andere Bestandteile sind hierbei nicht wirksam. Nach EHRLICH'S Seitenkettentheorie versteht man unter Rezeptoren die Stellen der Blutkörperchen, wo sich das Hämolysin verankert; die Rezeptoren veranlassen die Hämolysinbildung. Vf. glauben nachgewiesen zu haben, dass Lipoidstoffe (Cholesterin, Lecithin, Phosphatide, Cerebroide) diesen Rezeptoren nicht entsprechen und daher ohne hämolysinbildende Wrkg. sind. Die hämolysinbildende Substanz (der „Immunisator“) erwies sich unl. in Aceton, A. u. nach Reinigung mit Aceton auch in Ä., während sie in Chlf. u. Bzl. l. war. Der Immunisator vertrug Kochen bei 100° sogar bei schwach alkal. oder salzsaurem Rk.; er übte bei diesen Verss. keine neutralisierende Wrkg. auf das aktive Serum aus, indem die neutralisierende Substanz, der „Neutralisator“, in A. und Aceton l. war und somit durch Fraktionierung, z. B. mit Aceton, quantitativ sich vom Immunisator trennen liefs. Auch der Neutralisator war kochbeständig.

Vf. glauben, dass der von ihnen dargestellte Neutralisator den Ambozeptor binde, aber nach Injektion keine Ambozeptorbildung hervorrufe, was der Immunisator mache, der hingegen nicht binde. Mit diesen Tatsachen lasse sich die EHRLICH'Sche Theorie nicht vereinigen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 40. 151—52. 24/11. 1905. Lund.)

PROSKAUER.



**M. Siegfried und H. Mark, Zur Kenntnis des Jecorins.** Darst. des Jecorins geschah nach den Angaben von DRECHSEL. Das durch A. aus der äth. Lsg. gefällte Jecorin wurde anhaltend mit absol. A. dekantiert und dann in einem zu diesem Zwecke konstruierten App., in dem durch große Flächen  $K_2CO_3$  die Luft trocken gehalten wurde, filtriert. Das Jecorin wird so als fast farbloses, feines, an der Luft sehr leicht zerfließliches Pulver erhalten. Ausbeute aus 12800 g Leber 54 g. — Ll. in W. und verd. SS., etwas l. in Methylalkohol, A., Amylalkohol, Phenol, unl. in wasserfreiem Ä., Essigester, Aceton, Bzl. Zus. im Mittel: C 39,7%, H 6,4%, N 5,2%, S 2,2%, P 1,9%, Na 5,9%, Asche 15,7%, nicht in Übereinstimmung mit den Analysenzahlen von DRECHSEL. — Die Prüfung auf Einheitlichkeit geschah durch fraktionierte Fällungen u. Analysen der einzelnen Fraktionen. 22 g Jecorin in 30 ccm W. gel., mit Essigsäure angesäuert, die Lsg. in 2 kg absol. A. verrührt, die ausgeschiedene, fast weiße Fällung im App. filtriert. Ausbeute 8,7 g. Das Filtrat bei 40° eingedampft, der Rückstand in wenig W. gel., mit A. gefällt; dies wiederholt (Fraktion II), Ausbeute 2 g. Im alkoh. Filtrat wurde durch alkoh. Kupferacetat eine Fällung erzeugt (Fraktion III), Ausbeute 2 g. Das Filtrat hiervon lieferte beim Abstumpfen mit alkoh.  $NH_3$  Fraktion IV. Ausbeute 1,8 g. Das Filtrat hiervon lieferte nach Vermischen mit dem 3 fachen Vol. W. eine Fällung V. Ausbeute 4,2 g. — Zus. der einzelnen Fraktionen in % war bezw.: C = 35,26, 40,33, 28,44, 28,96, 19,59; H = 6,02, 6,03, 3,84, 4,45, 3,52; N = 4,55, 4,55, 2,29, 4,59, 1,45; P = 3,16, 2,40, 0,64, 0,72, 0,38; S = 1,84, 1,74, 0,49, 0,66, 0,39; Na = 5,10, 2,05, 1,22, 2,04, 1,13. Asche für die 2 ersten Fraktionen 17,9, 17,03. Cu für die 3 letzten Fraktionen 31,80, 30,66, 44,58. — Diese Zahlen, wie die Verhältniszahlen C : N (7,75, 8,86, 12,42, 6,3, 13,51, in % für die Fraktion I bis V), wie P : S (1,71, 1,38, 1,30, 1,09, 1,0, für die 5 Fraktionen in %) zeigen, daß das Jecorin keine einheitliche Substanz ist, vorausgesetzt, daß durch Ansäuern mit Essigsäure keine tiefer gehende Zers. eingetreten ist. Das Jecorin der Vf. enthielt nicht den Bestandteil, den J. MEINERTZ (S. 195) als Lecithin oder lecithinähnlich ansieht. Es gibt die von DRECHSEL angegebenen Rkk., insbesondere die Reduktionsproben und die Rk. mit ammoniakalischer Ag-Lsg., sehr stark. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 492—96. 6/1. 1906. [28/11. 1905.] Leipzig. Chem. Abt. d. physiol. Inst. d. Univ.)

RONA.

**W. Huiskamp, Über die Fällung des Serumglobulins im Blutserum mittels Essigsäure.** Von der durch geringe Salzmengen verursachten Fällung im Blutserum (Ztschr. f. physiol. Ch. 34. 51) läßt sich der Nd., der durch Ansäuern mit Essigsäure in mit dem zweifachen Volumen W. verdünntem Blutserum hervorgerufen werden kann, leicht unterscheiden und trennen. Den ersten Nd., der bei einem Salzgehalt von etwa 0,3% ausfällt, nennt Vf. *Salzglobulin*, den zweiten *Essigsäureglobulin*. Um die beiden Körper auf ihr qualitatives Verhalten und ihre Zus. zu vergleichen, wurden sie mit W. gewaschen, mit A. und Ä. tagelang extrahiert, mit absol. A. ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. — Beide Arten von Globulinen werden aus ihren Lsgg. in W. (mit möglichst wenig  $NH_3$ ) durch Zusatz von NaCl,  $CaCl_2$ ,  $MgSO_4$  bis zu einem Gehalt von 0,1—0,3% teilweise gefällt. Die Ndd. lösen sich im Überschuss oder auch durch Zusatz von ein wenig Alkali. — Durch Essigsäure werden die Lsgg. beider Körper gefällt, die Ndd. lösen sich im Überschuss, der Essigsäureglobulinind. jedoch schwieriger. — Beim Zusatz von Ammoniumsulfat bis zu 34% der Sättigung fällt aus beiden Lsgg. der größte Teil des Eiweißes aus. Koagulationstemperatur (in 3 1/3% NaCl) für beide Lsgg. liegt bei 74 bis 75°. Verss. mit Pferdeserum gaben ähnliche Resultate wie mit Rinderserum. — Zus. des Salzglobulins C 52,83%, H 7,66%, N 15,73%, S 1,079%, des Essigsäureglobulins C 52,64%, H 7,46%, N 15,87%, S 1,06% (beides auf aschefreie Sub-

stanz berechnet). Von P wurden in beiden Körpern nur Spuren gefunden. — Nach diesen Ergebnissen betrachtet Vf. das Essigsäureglobulin als einen bei der Neutralisation des Serums in Lsg. gebliebenen Teil des Salzglobulins. — Zur Best. des von dem Globulin gebundenen Calciums hat Vf. die Ca-Verbb. des Salz- u. des Essigsäureglobulins dargestellt. Die mit W. gewaschenen Ndd. wurden unter Zusatz von  $\text{NH}_3$  (bis sehr schwach alkal. Rk.) in W. gelöst; diesen Lsgg. so viel  $\text{CaCl}_2$  zugesetzt, daß der Gehalt daran 0,2% betrug. Es fällt dann die Ca-Verb. des Globulins aus. Die Ndd. werden zur Entfernung des überschüssigen  $\text{CaCl}_2$  tagelang mit A. extrahiert. Das Salzglobulin enthält im Mittel 0,550% Ca, das Essigsäureglobulin im Mittel 0,632%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 394—400. 6/1. 1906. [5/11.\* 1905]. Urecht. Physiolog. Lab. d. Univ.)

RONA.

Gustav Embden u. Heinrich Reese, *Über die Gewinnung von Aminosäuren aus normalem Harn*. Vf. ist es gelungen, im normalem Harn mittels der Naphtalin-sulfochloridmethode Aminosäuren nachzuweisen. Der Harn wird nach Bleifällung, Entbleiung und Ansäuern mit Mineralsäure, behufs Beseitigung der Hippursäure 16—20 Stdn. mit Ä. extrahiert, bezw. mit Essigäther wiederholt ausgeschüttelt, der Essigäther mit Ä. entfernt, der alkal. gemachte Harn dann mit einer 10% ig. äth. Lsg. von  $\beta$ -Naphtalinsulfochlorid geschüttelt, u. zwar am vorteilhaftesten zunächst 2 Tage lang unter öfterem (pro Tag 4—6 mal) Alkali- und Reagenszusatz etwa bei 30°. Die Hauptmasse der Prodd. wird während dieser ersten Schüttelung gewonnen. Anwendung stärkerer Alkalessenzgrade (im allgemeinen noch 20—40 ccm n. NaOH aufs Liter eines blauen Lakmuspapier eben nicht mehr rötenden Harnes) ist durchaus nötig. Von dem Reagens wurden zunächst 4 g pro l Harn zugefügt. Die nach dem Ansäuern ausfallende Naphtalinsulfochloridverb. betrug im Tagesquantum Harn eines normalen Menschen 1,48—2,8 g. — Das gelbe bis hellbraune Rohprod. ist von salbenartiger Konsistenz, kein scharfer F., wl. in W., ll. in A., Ä. In verd.  $\text{NH}_3$  größtenteils l. — Die alkoh. Lsg. dreht die Polarisationssebene schwach nach links. N-Gehalt 4,32—5,1%. — Durch Trennung u. Spaltung des Rohprod. konnte bis jetzt nur das  $\beta$ -Naphtalinsulfo-glycin und das Amid der  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure erhalten werden. — Das amorphe Reaktionsprod. wird mit der 10-fachen Menge W. übergossen und mit  $\text{NH}_3$  versetzt. Von dem schwer l. Amid der  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure wird abfiltriert, das die ll. Ammoniumsalze enthaltende Filtrat wird nochmals angesäuert, der Nd. in Ä. aufgenommen, der äth. Rückstand mit W. übergossen, in  $\text{NH}_3$  gel. und das überschüssige  $\text{NH}_3$  in der Wärme verjagt. Aus der neutralen Fl. durch  $\text{BaCl}_2$  gewonnener Nd. wird mit  $\text{HCl}$  zerlegt, die freien Naphtalinsulfamino-säuren in Ä. aufgenommen, der äth. Rückstand in eine in W. l. u. eine wl. Fraktion getrennt, aus der ersteren gewonnene kristallinische Nd. öfter aus w. W. umkristallisiert. F. 153—154°; mkr. beiderseitig zugespitzte, zum Teil rosettenartig angeordnete Blättchen; in k. W. wl.; ll. auf Zusatz von  $\text{NH}_3$ . Die Lsg. gab mit  $\text{BaCl}_2$  u.  $\text{CuSO}_4$  voluminöse Fällung. Ausbeute der Glykokollfraktion vor dem Umkristallisieren 0,4 g auf 600 ccm Harn (auf die Tagesmenge berechnet 0,83 g). Die Analysenwerte stimmen gut mit denen des Naphtalinsulfo-glycins überein. Die Natur des in W. wl. Barytsalzes ist noch nicht aufgeklärt. Ein Teil der Reaktionsprodd. ist optisch-aktiv; eine alkoh. Lsg. des Gemenges dreht nach links.

Die Spaltung der Naphtalinsulfoverbindung erfolgte nach dem Vorgange von E. FISCHER u. BERGELL durch Erhitzen mit konz.  $\text{HCl}$  im zugeschmolzenen Rohr. In der bei der Spaltung erhaltenen von  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure befreiten Fl. wurde zunächst die Art der N-Verteilung bestimmt. Die Menge des  $\text{NH}_3$ -N schwankte zwischen 8 und 20%, die des durch Phosphorwolframsäure fällbaren N war etwa doppelt so groß, was auf die Ggw. einer basischen Substanz unter den bei der Säurespaltung erhaltenen Prodd. hindeutet; die Hauptmasse des N (62—86%) war



nicht durch Phosphorwolframsäure fällbar. — In einer Versuchsreihe (in Gemeinschaft mit Stern) wurden die durch HCl gespaltenen Prodd. nach E. FISCHER verestert. Neben Glykokoll ließen sich auch andere, zum Teil optisch-aktive Aminosäuren nachweisen, die bis jetzt nicht mit Sicherheit identifiziert werden konnten, wenn auch das Auftreten von Leucin und Tyrosin einigermassen wahrscheinlich gemacht wurde. Ob die erst bei der Hydrolyse nachgewiesenen Aminosäuren im Harn präformiert waren, oder ob sie bei der Säurespaltung aus höher molekularen Substanzen, etwa peptidartiger Natur entstehen, ist nach der vorliegenden Arbeit nicht zu entscheiden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 411—24. Nov. 1905. Frankfurt a. M. Städt. Krankenhaus.) RONA.

Max Plaut und Heinrich Reese, *Über das Verhalten in den Tierkörper eingeführter Aminosäuren*. Um das Schicksal verfütterter Aminosäuren im tierischen Organismus zu verfolgen, wurden teils Hunden, teils gesunden Menschen  $\alpha$ -Alanin eingeführt. In allen Fällen gelang es, mit der  $\beta$ -Naphthalinsulfochloridmethode bei stark alkal. Rk. (s. vorst. Ref.) einen Teil des eingeführten Alanins im Harn wieder aufzufinden, mochten die Versuchstiere im Hungerzustand, und mochte die Alaninmenge größer oder geringer sein. Die alkoh. Lsgg. der erhaltenen Rohprodukte drehten stark nach rechts. Die Menge der aus dem Harn gewonnenen Verb. schwankt außerordentlich (im Maximum nach Verabreichung von 15 g  $\alpha$ -Alanin per os bei einem reichlich gefütterten Hund 2,83 g Substanz). Bei einer Versuchsperson konnten aus 50 g verabreichtem Alanin 18,1 g Verb. aus dem Harn gewonnen werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 425—32. Nov. 1905. Frankfurt a/M. Städt. Krankenhaus.) RONA.

Louis C. Maillard, *Über das Chromogen des sogen. Skatolrots*. (Berichtigung.) Vf. betont, als Berichtigung einer Äußerung von J. PH. STAAL (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 236; C. 1905. II. 1638), daß er nicht nur weit entfernt war, das Indirubin jemals mit den anderen roten Harnfarbstoffen zu identifizieren, sondern auch der erste gewesen ist, der den Unterschied zwischen dem chloroforml. Indirubin u. den anderen in W. l. Harnfarbstoffen scharf betont hat. (Siehe L. C. MAILLARD, L'indoxyle urinaire et les couleurs qui en derivent. p. 120. Paris 1903.) (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 515—17. 6/1. 1906. [11/11. 1905.] Paris.) RONA.

A. Gizelt, *Über den Einfluss des Alkohols auf die Verdauungsfermente des Pankreassaftes*. Vf. arbeitete mit Hunden, die eine Pankreasfistel besaßen. Der unter dem Einfluss von A. ausgeschiedene Pankreassaft besaß eine geringere Verdauungsfähigkeit, als der vor seiner Einführung sezernierte. Die Sekretion selbst ist vermehrt. Es scheint aber, daß das Sekret ein an Fermenten ärmeres ist. Fügt man A. zum Pankreassaft in vitro zu, so wird die Verdauung von Eiweiß im Verhältnis zur zugesetzten Menge und Konzentration des A. eine geringere. Ähnlich verhält sich auch die Diastase, während die fettspaltende Wrkg. des Pankreassaftes im Gegenteil gefördert wird. Wahrscheinlich wirkt der A. auf die Zymogene. Vf. schließt aus dem verschiedenen Verhalten der Pankreasfermente gegen A., daß sie verschiedener Natur sind. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 769—71. 13/1. Lemberg. Pharmak. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

Victor Henri, *Wirkung des Invertins in einem heterogenen Medium*. Um die Verhältnisse der endozellularen Fermentwrkg. experimentell nachzuahmen, stellte Vf. Verss. mit Invertin, das in einer Gelatinemembran eingeschlossen war, an. (Über die Methode cf. Original.) Unter diesen Bedingungen war die Geschwindigkeit der Inversion fast proportional der Konzentration der Saccharoselsg., während

sie fast unabhängig von der Konzentration der Lsg. war, wenn das Ferment sich in der Zuckerlsg. befand. Die Variation der Temperatur beeinflusst die Geschwindigkeit in diesem Falle viel weniger, als wenn das Ferment in der ganzen Fl. verteilt ist. Die Verteilung des Fermentes übt also einen bedeutenden Einfluss auf das Gesetz der Fermentwrkg. aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 97—100. [8/1.\*])

RONA.

**Aristides Kanitz**, *Über Pankreassteapsin und über die Reaktionsgeschwindigkeit der mittels Enzyme bewirkten Fettspaltung*. Es lassen sich aus der Pankreasdrüse mit Glycerin Auszüge herstellen, die, auch in geringer Menge angewandt, in kurzer Zeit erhebliche Neutralfettmengen spalten können. Rind- und Schweinepankreasdrüsen, etwa 24 Stdn. nach dem Schlachten, werden vom Fett möglichst befreit, zerkleinert, mit 2—3-facher Menge käuflichem Glycerin gut vermischt u. ohne jede weitere Vorsichtsmaßregel mehrere Wochen bis Monate bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann durch Tücher koliert. Zur Ermittlung der abgespaltenen Fettsäure wurde das Spaltungsgemisch in genügend A. u. etwas Ä. gel. u. mit wss. n., bezw.  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, später KOH u. Phenolphthalein als Indikator titriert. Die Spaltungsverss. gestalteten sich folgendermaßen: Zu je 10 ccm Oliven- oder Ricinusöl wurde, zur Neutralisation der darin vorhandenen freien Fettsäuren, 2—5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge zugesetzt und durch Schütteln mit dem Öl gut vermischt. Zu der so entstandenen dauerhaften Emulsion wurde die Enzymlsg. (1—2 ccm) zugefügt. Nach 4—6 Stdn. wurde titriert, u. es ergab sich, dafs zur Neutralisation der abgespaltenen Fettsäure ca. 100 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge notwendig war. Es ist somit etwa  $\frac{1}{3}$  des Fettes zerlegt worden. Eine vorher 10 Min. bei 100° gehaltene Enzymlsg. war unwirksam. — Bei frischen Auszügen war die Spaltung energischer, wenn vorher einige Tropfen n. Calciumchloridlsg. zu der Emulsion zugefügt waren. Calciumacetat war wirkungslos. — Die Spaltung verläuft bei Zimmertemperatur u. bei 56° mit einer etwa gleichen Geschwindigkeit, bei 40° ist sie rund das  $1\frac{1}{2}$ -fache der bei Zimmertemperatur; somit ist der Temperaturkoeffizient sehr klein. — Filtrieren der Enzymlsg. durch gehärtetes Filtrierpapier hebt die Wirksamkeit nicht auf, während beim Filtrieren des Auszuges durch unglasierte Tonzellen das Filtrat wirkungslos war. Was den zeitlichen Verlauf der Spaltung anlangt, so ergibt sich, dafs  $\frac{x}{t}$  (die gespaltene Menge dividiert durch die zugehörige Spaltungszeit) nicht, hingegen  $\frac{x}{\sqrt{t}}$  annähernd konstant gefunden wurde. Bezüglich der theoretischen Diskussion der hier vorliegenden Verhältnisse sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 482 bis 491. 6/1. 1906. [25/11. 1905.] Leipzig. Chem. Abt. d. physiolog. Inst.)

RONA.

**Hermann Meyer**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an Ergüssen in Körperhöhlen*. Vf. suchte die Frage zu beantworten, ob der osmotische Druck des Exsudates dem des Blutes gleich ist, oder ob sich Unterschiede finden, und ob letztere in einer bestimmten Beziehung zum Stadium des Absonderungs- oder Aufsaugungsvorganges stehen. Durch den Gefrierpunkt liefs sich feststellen, dafs alle Exsudate im Stadium des Ansteigens eine geringere Depression aufweisen, als das Blutserum. Bezüglich des Eiweißgehaltes liefs sich keine andere Gesetzmäßigkeit erkennen, als dafs der Gehalt des Exsudates an Eiweiß den des Blutes niemals erreichte; dieses letztere wies auffallende Schwankungen um den Mittelwert des Gesunden (8,5%) auf. Beim Kochsalzgehalt traten ebenfalls keine Gesetzmäßigkeiten auf. (Arch. f. klin. Med. 85. 148—63. 4/10. 1905.)

PROSKAUER.

**M. Grübler**, *Eigentümliche Reaktion eines Harns*. Vf. beobachtete bei dem



Harn einer Kranken, die als Abführmittel 0,5—0,75 g Phenolphthalein pro Tag einnahm, das Auftreten violettertrölicher Verfärbungen nach Zusatz von Natronlauge, ein Zeichen dafür, daß ein Teil des Phenolphthaleins den Organismus unzers. passiert hatte. (Pharm. Post 39. 24. 14/1) DÜSTERBEHN.

Wilh. Filehne u. Joh. Biberfeld, *Beiträge zur Lehre von der Diuresis. IX. Gibt es eine Filtration an tierischen Membranen?* Vff. verneinen diese Frage, und zwar auf Grund folgender Verss. Sie verwendeten das Häutchen von Hühneriern. Dieses läßt selbst bei einem Druck von ca. 40 mm Hg in 24 Stunden keine Fl. durch. Ganz entsprechend verhielten sich Pergamentpapier und Gelatinemembranen. Vff. warnen vor der Benutzung von tierischen Membranen, wie z. B. der Schweinsblase, da diese von Blutgefäßen etc. durchsetzt ist, d. h. also offene Kommunikationen besitzt. Schließlicly stellten die Vff. auch Verss. an den Nieren an. Einem Kaninchen wurde eine Kanüle mit Seitenansatz unterhalb der linken Nierenarterie in die Aorta eingebunden. Dann wurde die Aorta oberhalb der rechten Nierenarterie abgeklemmt u. nun unter einem Druck von 120—150 cm etwa 50 ccm einer 4%ig. Lsg. von Karmin einlaufen gelassen u. sofort durch den Seitenansatz zur Ausfällung des Karmins absoluter A. nachgegossen. Nun wurden die Nieren herausgenommen und gehärtet und in Paraffin eingebettet. Auch nach einer Modifikation dieses Verf. liefs sich keine Filtration in den Glomeruli nachweisen. Damit die Fl. durch die Membran des Glomerulus durchtreten kann, muß sie in dieser erst gelöst werden. Imbibition und Diffusion spielen eine Rolle, Filtration kommt jedoch nicht in Betracht. (PFLÜGERS Arch. 111, 1—12. 4/1. Breslau. Pharmak. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

C. J. C. Van Hoogenhuyze u. H. Verploegh, *Beobachtungen über die Kreatininausscheidung beim Menschen.* Die Verss. ergaben, daß beim Menschen durch Muskelarbeit nur dann eine Vermehrung der Kreatininausscheidung im Harn eintritt, wenn der Körper gezwungen wird, nur auf Kosten des eigenen Gewebes zu leben. — Einnahme von Kasein und Gelatine waren ebenfalls ohne deutlichen Einfluß auf die Kreatininausscheidung. In Übereinstimmung mit der von FOLIN geäußerten Ansicht (Amer. Journ. of Physiology 13. 117; C. 1905. I. 1039) nehmen auch Vff. an, daß die Kreatininausscheidung eine Andeutung hinsichtlich der Eiweißzers. in den Geweben gibt. Dabei ist wohl an erster Stelle das Muskelgewebe zu beachten, aber nicht ausschließlicly, da unzweifelhaft auch in anderen Geweben Kreatin gebildet wird. — Bei gemischter Nahrung findet man nicht unbeträchtliche individuelle Unterschiede in der Kreatininausscheidung, bei unter ziemlich denselben Verhältnissen lebenden Menschen scheinen jedoch die Unterschiede nicht groß zu sein, wenn das Körpergewicht in Betracht gezogen wird (31,5, 27, 29, 28, 27,4 mg Kreatinin pro kg bei fünf männlichen Individuen). Auch bei Säuglingen konnten Vff. im Harn Kreatinin nachweisen. — Bei ihren Unterss. benutzten Vff. die FOLINSche Methode zur Best. des Kreatiningehaltes im Harn (Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 223; C. 1904. I. 1109), nur statt des DUBOSCQschen Kalorimeters kam ein in der Arbeit näher beschriebener App. zur Anwendung. Die FOLINSche Methode hat gegenüber der NEUBAUERSchen große Vorteile, da der letzteren mehrere Fehlerquellen anhaften, die im Original eingehend besprochen werden. — Zum Schluß stellen Vff. in Tabellen ihre Analyseergebnisse bei dem Harn der Hungerkünstlerin FLORA TOSCA zusammen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 415—71. 6/1. 1906. [15/11. 1905.] Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.) RONA.

Riccardo Luzzatto, *Über den physiologischen Abbau der Säuren der Propanreihe.* Bei Verfütterung von *hydrakrylsäurem Na* in Dosen bis zu 30 g und von

*β*-jodpropionsaurem Na bis zu 5 g auf einmal bei Hunden konnten keinerlei ätherl. saure Derivate im Harn gefunden werden. Nur einmal wurde nach Hydrakrylsäuredarreichung das Auftreten einer S. in Spuren beobachtet, die sich wie Malonsäure verhielt. Das Jod der Jodpropionsäure kam als Jodid zur Ausscheidung. Auch bei Darreichung von Natriumakrylat konnte bei Dosen bis zu 1,5 g keine Ausscheidung von Derivaten beobachtet werden. Dosen von 1 g an sind etwas toxisch. Während der Akrylatzufuhr konnte, wohl durch toxische Vermehrung des Eiweiszzerfalls, gesteigerte Kynurensäurebildung nachgewiesen werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 456—57. Nov. 1905. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.; SASSARI, Pharmakol. Inst.)

RONA.

E. Louis Backman, *Die Einwirkung des Harnstoffes auf das isolierte und überlebende Säugetierherz*. Vf. verwendete zu seinen Verss. das Herz von Kaninchen, das er mit LOCKEScher Lsg. speiste. Die Perfusion mit Harnstoff 1:100 bewirkt innerhalb weniger Minuten (2—3) eine Verdopplung der Gröfse der Systole, nebst einer unbedeutenden Vermehrung der Frequenz. Dieser bedeutende Zuwachs der Systole dauert nur wenige Minuten, dagegen bleibt während der ganzen Dauer der Durchleitung von Harnstoff die Systole etwas erhöht. Harnstofflsgg. von 0,6 und 0,5:100 zeigen dieselbe Wirkung. Sie bleibt bei einer Verdünnung von 0,1:100 aus. Der Harnstoff ist nach dem ganzen Verhalten nicht als Nahrungsmittel für das Herz, sondern als Stimulans zu betrachten. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 771—72 13/1. Upsala. Physiol. Inst d. Akad.)

ABDERHALDEN.

A. Jodlbauer u. H. v. Tappeiner, *Über die Wirkung des Lichtes auf Enzyme in Sauerstoff- und Wasserstoffatmosphäre, verglichen mit der Wirkung der photodynamischen Stoffe*. Die Wrkg. der fluoreszierenden Stoffe auf Enzyme ist auch bei intensivem Licht an die Ggw. von O gebunden, denn eine merkbare Veränderung der besonnten Invertin-Eosinlsg. in H-Atm. gegenüber einer im Dunkeln gehaltenen war nicht zu erkennen. Für wenig intensives Licht (zerstreutes Tageslicht) wurde dies bereits früher festgestellt. Sonnenlicht, dessen ultraviolette Strahlen abfiltriert sind, ist für sich allein noch im Stande, *Invertin* zu schädigen, wenn O zugegen ist. Der Beweis liegt in der Beobachtung, daß das Invertierungsvermögen einer besonnten Invertinlsg. in H-Atm. dasselbe bleibt, wie jenes einer im Dunkeln gehaltenen Lsg. in H- oder O-Atm. Die Wrkg. der fluoreszierenden Substanz im Licht und diejenige des Lichtes allein ist also an dieselbe Bedingung (Ggw. von O) gebunden. Hieraus folgt mit hoher Wahrscheinlichkeit, daß beide Prozesse identische sind, und die photodynamische Erscheinung in einer Beschleunigung der einfachen Lichtwrkg. besteht. Der Unterschied zwischen der Wrkg. des Lichtes allein und der Kombination von Licht u. photodynamischer Substanz würde der sein, daß bei letzterer aufer der gröfseren Tiefenwrkg. durch Ausnutzung der penetrierenden, langwelligen Strahlen auch die Möglichkeit einer weitgehenden auswählenden Wrkg. besteht.

Die Beschleunigung der einfachen Lichtkr. durch fluoreszierende Stoffe ist eine sehr bedeutende. Nach Einw. der Kombination Sonnenlicht und Eosin in Konzentration von  $\frac{1}{2000}$ -molekular (Optimum) von 10 Minuten Dauer beträgt die Schädigung bereits ca. 80%, ist also ca. 4-mal so groß als nach Einw. von ultraviolettfreiem Sonnenlicht von 15 Minuten Dauer. Der weitere Fortschritt der Schädigung ist langsamer, immerhin ist das Ferment nach 40 Minuten Exposition schon fast völlig (97%) vernichtet. Die Beobachtungen gaben keine Anhaltspunkte für das Bestehen einer photochemischen Wrkg. gewissermaßen doppelter Art, einer raschen bei O-Ggw. und einer langsamen bei O-Mangel. (Arch. f. klin. Med. 85. 386—94. 30/11. 1905. München.)

PROSKAUER.



Herm. Hildebrandt, *Über das Verhalten der Toluidine im tierischen Organismus*. Einführung von 1 g *Dimethyltoluidin* pro die bei Hunden wirkte gewöhnlich in einigen Tagen tödlich, aus dem äth. Rückstande des Harnes konnte die *p-Dimethylaminobenzoessäure* (F. 235°) isoliert werden, die als gepaarte Verb., höchstwahrscheinlich als gepaarte Glykuronsäure, im Harn sich vorfindet (vgl. M. JAFFÉ, Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 374; C. 1905. I. 547). Die gepaarte Verb. kann durch das Bleiverfahren (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 46. 261; C. 1901. II. 597) isoliert werden. Die *p-Dimethylaminobenzoessäure* ist zum Unterschied von der *p-Aminobenzoessäure* in k. Essigsäure unl., in viel h. Essigsäure l. — Frühere Verss. an weißen Mäusen stellten fest, daß *o-Aminobenzoessäure* viel stärker giftig ist als die *m-* und *p-Verbb.*; diese Angabe wird durch neuere Verss. an Kaulquappen bestätigt. Ersatz der beiden H der Aminogruppe durch  $\text{CH}_3$  erhöhte die Giftigkeit beträchtlich. — Geringe Giftigkeit ist auch bei den *Sulfanilsäuren* zu beobachten. Weiße Ratten vertragen die subkutane Injektion von 0,25 g der Sulfanilsäuren, sowie 0,35 g der *Diacetderivate* ohne schädliche Wrkg. — Lsgg. der Sulfanilsäuren und ihrer *Diacetderivate* (Mol. 196, bezw. 280) von 1,96, bezw. 2,8:200 ließen nur bei der *o-Diacetverb.* eine schädliche Wrkg. auf Kaulquappen erkennen. Auch in der Sulfanilsäurereihe ist die *o-Verb.* die differenteste, u. die Einführung der *Acetylreste*, analog dem Methyl, in die Aminogruppe ruft eine Verstärkung der Wrkg. hervor. — Noch differenter als die *Dimethyl-p-aminobenzoessäure* ist das *Trimethylderivat* (*p-Brenzbetain*). Das in W. ll., jodwasserstoffsäure Salz (Mol. 307) in Lsgg. von 3,0:400 tötete die Kaulquappen in wenigen Minuten; ebenso wirkten entsprechende Lsgg. des freien *Brenzbetains* (Mol. 161), während Lsgg. des isomeren Esters ähnlich der *Dimethylaminobenzoessäure* wirkten. Injektion von 0,1 g des *Jodhydrates*, bezw. 0,05 g des freien *Brenzbetains* in den Kehlymphsack von Fröschen ruft binnen einigen Stunden Steifheit der hinteren Extremitäten hervor. Die Muskeln reagierten auch auf starke Ströme nicht mehr. Für das Zustandekommen der Muskelwirkung dürfte die Lagerung der *CO-N-Gruppe* verantwortlich sein, wenn auch die *Fünfwertigkeit* des N gewifs von Einfluß sein dürfte. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 433—37. November 1905. Halle a. S. Pharmakolog. Inst.)

RONA.

Erich Meyer, *Über das Verhalten des Nitrobenzols und einiger anderer aromatischer Nitrokörper im Organismus*. In einem Falle von Nitrobenzolvergiftung konnte im Urin neben Nitrobenzol u. Glykuronsäure zu einem beträchtlichen Teil *p-Aminophenol* — nachgewiesen zunächst durch die *Indophenolrk.* — aufgefunden werden. (Mit der *Indophenolrk.* läßt sich *p-Aminophenol* in einer Verdünnung von 1:1600000 nachweisen.) Das *p-Aminophenol* wurde ferner in zwei Derivaten, als *Diacetylexer* und als *Dibenzolester*, dargestellt. *Darstellung des Diacetylexters* aus dem Harn: Der mit  $\text{HCl}$  versetzte Urin wurde auf dem Wasserbade eingengt, mit Ä. ausgeschüttelt, mit Soda alkal. gemacht und abermals extrahiert. Das Extrakt wurde bei 40—50° abgedampft, der Rückstand mit Essigsäureanhydrid aufgenommen, eine Stunde am Rückfluskkühler bei 140° gekocht, das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestilliert, der Rückstand mit W. und Tierkohle gekocht. Das Filtrat erstarrt kristallinisch, wurde aus Bz. umkristallisiert. F. 150°. Zur *Darstellung der Benzoylverbindung* wurde der Rückstand des alkal. Ätherextraktes mit viel Pyridin aufgenommen und unter Kühlung Benzoylchlorid eingetragen. Nach 6 Stunden wurde das Reaktionsgemisch in viel k., verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getropft. Es scheidet sich bald eine braune, kristallinische M. aus. Nach Entfernen der Benzoessäure mit Ä. wurde der Rückstand wiederholt aus h. Chlf. umkristallisiert. F. 230°. — Um die Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe im Tierkörper genauer zu verfolgen, stellte Vf. Unterss. an Kaninchen mit Nitrobenzol, *p-Nitrophenol*, *o-Nitrophenol*, *m-Nitrophenol*

an. *Nitrobenzol*. 0,5—0,7 g per os eingeführt, ruft nach 4—6 Stunden leichte Vergiftungserscheinungen hervor. Expirationsluft wie Urin riechen stark nach Nitrobenzol. Im Urin ist p-Aminophenol durch die Indophenolrk., durch Diazotierung u. Kuppelung mit  $\alpha$ -Naphтол, durch die Rotfärbung mit Eisenchlorid nachweisbar. Auf der Höhe der Vergiftung ist das Blut braunrot, mit einem Absorptionsstreifen im Rot. Subkutane Einführung von 0,5 g Nitrophenol führt zu ähnlichen, aber schwereren Vergiftungserscheinungen. — Bei Einführung von 0,01—0,02 g *Phenylhydroxylamin* per os gingen die Tiere am 2. oder 3. Tage zu Grunde. Im Harn konnte außer *Azoxybenzol* (in Übereinstimmung mit der Angabe von LEWIN) nur p-Aminophenol nachgewiesen werden. Es ist also zu berücksichtigen, daß der Weg im Tierkörper vom Nitrobenzol zu p-Aminophenol möglicherweise über das Phenylhydroxylamin geht. Ähnlich verhält es sich nach Angaben von SCHMIEDEBERG u. FR. MÜLLER, wie Vf. bestätigen konnte, mit dem Anilin.

Bei Zufuhr von 0,5 g *p-Nitrophenol* per os zeigt das Blut ebenfalls die Streifen in Rot. Nach 1,0 g trat Exitus auf. Ein Teil des p-Nitrophenols wird unverändert ausgeschieden, ein Teil geht in p-Aminophenol über. — Von den drei möglichen Zwischenkörpern bei dem Übergang von Nitrobenzol in p-Aminophenol: Phenylhydroxylamin, Anilin und p-Nitrophenol, konnten die zwei ersteren im Harn nicht, der letztere Körper mittels der MILLONschen Rk., wie mittels der Indophenolrk. nach Reduktion mit Zink u. HCl nachgewiesen werden. Es ist also bewiesen, daß der Tierkörper Nitrobenzol in p-Aminophenol über das p-Nitrophenol überführt. — *m-Nitrophenol*. Nach Einführung von 0,5 g m-Nitrophenol mit der Schlundsonde bei einem Kaninchen konnte im Harn m-Aminophenol nach der Vorschrift von R. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2118; C. 99. II. 383) mittels Kondensation mit Phtalsäureanhydrid, unter Mitwirkung von konz.  $H_2SO_4$  als Kondensationsmittel zu einer stark fluoreszierenden Rhodaminbase, nachgewiesen werden. Der Nachweis der Entstehung einer entsprechenden o-Aminoverb. nach Zufuhr von o-Nitrophenol ist Vf. bis jetzt nicht gelungen. — Autolyseverss., in Gemeinschaft mit S. Weil, bei Leber u. Milz nach Zusatz von kleinen Mengen Nitrobenzol zeigen, daß auch hierbei Nitrobenzol in p-Aminophenol umgewandelt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 497—509. 6/1. 1906. [23/11. 1905.] München. II. mediz. Klinik.) RONA.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. Eijkman, *Zur Reinigung des Trinkwassers mittels Ozon*. Vf. weist, unter Heranziehung des Bac. pyocyaneus als Testobjekt, nach, daß die Temperatur des W. auf die keimtötende Wrkg. des  $O_3$  ohne Einfluß ist. Dies läßt sich auch von anderen Bakterien sagen; die Schnelligkeit, womit sie vom  $O_3$  abgetötet werden, war unabhängig von der Temperatur. Die mit der Temperatur sich ändernden Faktoren, wie Absorption, chemische Aktivität, Resistenz, erwiesen sich somit ohne Einfluß auf den desinfektorischen Effekt des  $O_3$ . (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 40. 155—59. 24/11. 1905. Utrecht. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

G. Oesten, *Zur Beurteilung der Talsperrenwässer*. Nach Vf. erweckt der von KOLKWITZ (J. f. Gasbel. 48. Nr. 43; C. 1905. II. 1685) über Talsperrenwasser veröffentlichte Vortrag den Wunsch nach eingehenderen Unterss., namentlich mancher hydrologischen Vorgänge in solchen Wässern, und deren Einfluß auf ihren biologischen Bestand. Vf. widerlegt einige Anschauungen von KOLKWITZ und wirft einige wichtige Fragen über das Verhalten des Wassers in Staubecken auf, die sich namentlich auf die horizontale und vertikale Bewegung des Wassers beziehen und auf die davon abhängigen Sedimentierungsvorgänge und Temperaturen



des W. in verschiedenen Schichten. Unbedingt müssen die Wasserbewegungen, namentlich die vertikale Umwälzung, auch auf den biologischen Bestand des W. von Einfluß sein, ebenso eine auf der Oberfläche vorhandene Eisschicht, was Vf. näher erörtert. Im Sommer werden andere Verhältnisse Platz greifen als im Winter. Der guten Meinung, welche KOLKOWITZ über das Talsperrenwasser äußert, würde man sich erst dann anschließen dürfen, wenn durch wirklich eingehende Untersuchungen nachgewiesen werden könnte, daß natürliche Vorgänge im W. eines Beckens, wie die vom Vf. berührten, auf die Güte des W. in hygienischer Beziehung ohne nachteiligen Einfluß sind.

Vf. sieht keinen prinzipiellen Unterschied zwischen einer Talsperre und einem natürlichen Seebecken. Das W. beider ist Oberflächenwasser, allen Einflüssen ausgesetzt, denen dieses unterliegt, und bedarf, um für den hauswirtschaftlichen Gebrauh des Menschen zu dienen, einer besonders sorgfältigen und wirksamen Reinigung, und zwar um so mehr, als dasselbe meist klar, ohne Trübungskörper und daher kaum mit Erfolg in der Zurückhaltung von Bakterien und Keimen zu filtrieren ist. Gerade wegen seiner Klarheit kann das Talsperrenwasser gefährlich werden, weil es deshalb von den Konsumenten als einwandfrei angesehen wird. Man denke nur an diejenigen Quellen, die der Verunreinigung der Bodenoberfläche ausgesetzt sind, dies äußerlich nicht verraten u. doch zur Ursache von Epidemien geworden sind. Dieser Eigenschaft des W. gegenüber kann ein Sandfilter als Bakterienfilter nur beschränkte Wirksamkeit haben. Daß eine Filtration durch lockeren Wiesenboden wirksamer sein oder gar dem W. Eigenschaften und Wert des Grundwassers verleihen könnte, ist kaum anzunehmen; aber auch über Ergebnisse der Filtration von Talsperrenwasser scheinen genaue und erschöpfende Beobachtungen zu fehlen. (J. f. Gasbel. 48. 1142—44. 23/12. 1905.) PROSKAUER.

H. Will, *Welche Krankheitserscheinungen ruft Sarcina hervor, und welche Kampfmittel besitzen wir gegen jene?* Bericht über die im Anschlusse an die 29. ordentl. Mitgliederversammlung der wissenschaftl. Stat. f. Brauerei in München gehaltenen Vorträge. Vf. bespricht die durch Sarcina hervorgerufenen Veränderungen der Biere und die Faktoren, welche auf die Entstehung der Krankheit einen Einfluß haben. Die Sarcinen bewirken eigenartige Geruchs- und Geschmacksveränderungen; der Geschmack wird, wahrscheinlich durch B. von Milchsäure, schwach sauer u. sogar direkt sauer. Geringe Geschmacksveränderungen eines mit Sarcina infizierten Bieres konnten durch Filtration fast ganz zum Verschwinden gebracht werden. Das Bier wird zugleich durch Sarcina eigenartig getrübt und wurde auch in einem Falle heller. Seltener dürfte die durch Sarcina hervorgerufene Krankheit des „Fadenziehens“ sein. Oft kommen Eiweißausscheidungen, meist in Form feingranulierter Flocken, aber auch in Häutchen vor, die wahrscheinlich infolge Säurebildung erst durch die Sarcinaentw. veranlaßt werden. Eine stärkere Sarcinaentw. im Bier muß dieses nicht immer krank machen; die Krankheitserscheinungen machen sich in der Regel erst in den späteren Stadien, während der Lagerung und Reife des Bieres oder erst in den Transportgebinden und beim Flaschenbier geltend.

Die Zus. der Würze ist ein ganz wesentlicher Faktor bei der Sarcinakrankheit. Stark gehopfte Biere sind so gut wie immun gegen Sarcina. Niedervergärende Hefe disponiert ein Bier mehr als hochvergärende; hoher Gehalt an A. schützt ebensowenig wie hoher CO<sub>2</sub>-Gehalt gegen die Infektion. Temperaturen von 5—7° begünstigen die Erkrankung durch Sarcinaorganismen während der Lagerung.

Vf. kennzeichnet die Wege, auf denen die Sarcinen in den Betrieb gelangen u. sich hier verbreiten können. Das W. z. B. ist weniger als Infektionsherd, als vielmehr als Verbreiter der Infektion zu fürchten. Schließlich werden die Mittel zur Verhütung der

Krankheit besprochen. (Z. f. ges. Brauw. 28. 817—20. 833—36. 9. u. 15/12. 1905. München. Mittlg. d. wissenschaftl. Stat. f. Brauerei)

PROSKAUER.

**M. Wintgen**, *Über Bombage von Konserven*. Die durch Gasbildung hervorgerufene Bombage von Konserven ist bisher stets auf die Tätigkeit von Mikroorganismen zurückgeführt worden. Vf. hat neuerdings einen Fall beobachtet, in welchem die Gasbildung durch einen chemischen Prozess veranlaßt worden ist. Es handelt sich um galvanisch verzinnete, mit Fleisch gefüllte Büchsen. Während das in der Konservenfabrik für gewöhnlich verarbeitete Weißblech auf 100 qcm Blech 0,78 g Zinn enthielt, betrug der Zinngehalt bei den hier vorliegenden Büchsen für die gleiche Fläche 0,048—0,070 g Zinn, also nur 6—10% obiger Menge. Diese dünne Zinnschicht wird durch das Ziehen des Bleches stark angegriffen und rissig. Das Aussehen der Konserven war normal, sie waren völlig steril. Nur hatte das Fleisch in einzelnen Büchsen einen etwas metallischen Geruch und Geschmack. Die Rk. der Bouillon war teils amphoter, teils schwach alkal. gegen Lakmuspapier. Das Vol. des in den verschiedenen Büchsen angesammelten Gases betrug 30—65 ccm, es enthielt 66,7—84% Wasserstoff. Der zu 100% fehlende Gasrest war vorwiegend Stickstoff. Es scheint, als sei der ursprünglich in Form der Luft vorhanden gewesene Sauerstoff vom Fleische absorbiert.  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  waren nicht vorhanden. Die Büchsenwandungen zeigten einen körnigen Ansatz von 0,1—0,2 g Menge, der auf wasserfreie Substanz berechnet folgende Zus. hatte: 0,82% Sn, 56,78% FeO, 41,76%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Das Zinn dürfte nur mechanisch beim Abkratzen des Ansatzes mit hineingekommen sein, so daß die M. lediglich Ferrophosphat ist. Starke Bouillon besitzt infolge ihres Gehalts an primären Alkaliphosphaten und organischen SS. — vornehmlich wohl Milchsäure — schwach saure Rk., u. es erschien wahrscheinlich, daß hierauf die beobachteten Erscheinungen zurückzuführen sind. Ein Vers. bestätigte diese Annahme. Somit ist die Ursache für das Auftreiben der Konservenbüchsen in der ungenügenden Verzinnung des Büchsenmaterials zu suchen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genusfm. 10. 757—61. 15/12. 1905. Hyg.-chem. Lab. der Kaiser-Wilhelmsakademie.)

WOY.

**H. Frerichs und G. Rodenberg**, *Über die Zusammensetzung unreifer Erbsen und konservierter Erbsen*. Vf. haben in 11 Proben frischer, zum Teil an verschiedenen Standorten gewachsener Erbsen, sowie in 7 Proben konservierter Erbsen verschiedener Größe den Gehalt an W., Zucker, Stärke, N-Substanz, Rohfaser, Rohfett und Asche, ferner in der durch leichtes Abpressen der konservierten Erbsen erhaltenen Brühe den Gehalt an Zucker, Stärke, N-Substanz, Asche, NaCl u. Extrakt bestimmt, wobei sie die verschiedenen Erbsenproben nach 4 Korngrößen — klein, mittel, groß und sehr groß — sortierten. Aus den gewonnenen, in Tabellen zusammengestellten Resultaten ergibt sich, daß die Zus. der jungen Erbsen in Bezug auf den Aschengehalt, den Gehalt an Rohfaser, Rohfett u. N-Substanz erheblichen Schwankungen nicht ausgesetzt ist. Auch der Gehalt an Gesamt-Kohlehydraten bewegt sich in verhältnismäßig engen Grenzen, zwischen 50,18 und 55,90%. Dagegen schwankt der Gehalt an Zucker nicht nur mit dem Reifezustand, sondern auch bei gleichen Korngrößen ganz erheblich, z. B. bei ganz jungen Erbsen zwischen 16,05 u. 28,37%, bei mittleren zwischen 10,33 u. 17,60%, bei den reiferen zwischen 4,97 und 13,61%. Ähnliche Unterschiede weisen auch die Konservenerbsen auf, wenn auch nicht so erhebliche.

Bei derartigen Schwankungen des Zuckergehalts kann aus der Best. des letzteren die Frage, ob ein künstlicher Zuckersatz stattgefunden hat, natürlich nicht entschieden werden. Nun besitzt aber die von den Konservenerbsen eingeschlossene Fl. einen erheblich höheren Zuckergehalt, als die betreffende Brühe; demnach



gleichet sich der Zuckergehalt durch die Membranen der Erbsen selbst nach dem Konservierungsprozess nicht aus. Ebenso trat bei einem bei der Konservierung stattgehabten Zuckerzusatz ein Ausgleich des Zuckergehaltes nach mehrtägigen Stehen noch nicht ein. Ob ein Ausgleich bei längerer Aufbewahrung und ob ein solcher überhaupt stattfindet, wird durch weitere Unterss. sich nachweisen lassen. Findet ein Ausgleich nicht statt, so wäre der Nachweis eines Zuckerzusatzes leicht zu erbringen, zumal ein Zuckerzusatz doch nur bei zuckerarmen, ausgereiften Erbsen zu erwarten ist. — Schliesslich haben Vf. durch einige Verss. die Zuckerart, welche in den jungen Erbsen enthalten ist, als Rohrzucker identifiziert. (Arch. der Pharm. **243**. 675—83. 30/12. 1905. Braunschweig. Pharm. Inst. u. Lab. für Nahrungsmittelchemie.)  
DÜSTERBEHN.

## Agrikulturehemie.

R. Thiele, *Die Verarbeitung des atmosphärischen Stickstoffs durch Mikroorganismen*. Vf. beschäftigt sich eingehend mit dem Verhalten des *Azotobacter chroococcum*. Die Gewinnung von Reinkulturen wurde durch einen bisher nicht beachteten Organismus, *Bac. molestus* n. sp., sehr erschwert. Die N-sammelnde Tätigkeit des *Azotobacter*, die in den Kulturen des Vfs. nur eine relativ schwache war, hängt jedenfalls stark von der Aktivität des verwendeten Stammes, der Art der Ernährung u. von äusseren Bedingungen ab. Auch sein Verhalten auf festen Nährböden ist, wie Vf. zeigt, von Zufälligkeiten abhängig u. bedarf noch weiteren Studiums. In hochgelegenen Gebirgsböden konnte die typische Form des *Azotobacter* nicht nachgewiesen werden. Ein strikter Beweis, dass *Azotobacter* im Boden selbst oder in einem vergleichbaren Medium N sammelt, ist noch nicht erbracht. Auch Verss. des Vfs. mit sterillem, mit unbehandeltem und mit künstlichem Boden haben bisher zu keinem positiven Ergebnis geführt. Während eines Jahres alle 14 Tage vorgenommene N-Bestst. in dem Boden einer 2 a grossen Parzelle (Brache) liessen trotz sorgfältigster Probenahme keine Zunahme des N erkennen. Die unregelmässigen, starken Schwankungen des N-Gehalts liessen sich auch durch die jeweilig gefallenen Regenmengen nicht erklären. Die heutige Methodik gestattet nicht, von einer kleineren Bodenfläche eine grössere Anzahl untereinander harmonisierender Proben zu entnehmen. Aus Beobachtungen über die Temperatur, die auf und in bestandenem, bezw. unbestandenem Kulturboden herrscht, ergab sich, dass die für die Entw. des *Azotobacter* günstige Temperatur (zu 20—35° angenommen) nur an relativ wenigen Tagen vorhanden ist. Die Annahme, dass die im Laboratorium festgestellte Eigenschaft des *Azotobacter*, N zu sammeln, eine ihm spezifisch anhaftende ist, ist durch nichts bewiesen. Seine Wirkungsweise im Boden ist jedenfalls noch gänzlich unbekannt. (Landw. Vers.-Stat. **63**. 161—238. 8/12. 1905. Breslau. Inst. f. landw. Pflanzenproduktionslehre.)  
MACH.

H. Wilfarth, H. Roemer und G. Wimmer, *Über die Vertilgung der Nematoden durch Behandlung des Bodens mit Schwefelkohlenstoff und deren Wirkung auf die Zuckerrüben*. Im Anschluß an die früheren Unterss. über die Wrkg. der Nematoden auf Ertrag und Zus. der Zuckerrüben (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 1; C. **1903**. I. 662; vgl. auch Z. f. angew. Ch. **17**. 1719; C. **1904**. II. 1753 und Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1905**. 1; C. **1905**. I. 897) wurden Vegetationsverss. durchgeführt, bei denen auf einem stark nematodenhaltigen Boden direkt und nach 3-, bezw. 14-tägiger Behandlung mit CS<sub>2</sub> Rüben gezogen wurden. Alle Töpfe erhielten eine gleichmässige kräftige Grunddüngung. Die Verss. liessen erkennen, dass durch CS<sub>2</sub> auch nach der kürzeren Einw. eine völlige Vernichtung der Nematoden herbei-

geführt und eine bedeutende Ertragssteigerung hervorgerufen wurde. Die Art der Veränderung der einzelnen Pflanzenbestandteile unter der Einw. der Nematoden war derartig gleichmäÙig mit der früher beobachteten, daÙ beide Verss. als gleichwertig anzusehen sind. Den Rüben wurden, den nicht geschädigten gegenüber, entzogen: 59,6% N, 62,12%  $P_2O_5$ , 70,87%  $K_2O$  und 44,5% MgO. Die  $Na_2O$ -Aufnahme in der Rübe selbst war nur um 13,35% vermindert, im Kraut und demgemäß auch in der ganzen Pflanze um 5,26, bzw. 3,27% erhöht; es war demnach auch hier ein reichlicher  $Na_2O$ -Ersatz eingetreten. Ebenso fand wie früher eine gesteigerte CaO-Aufnahme statt. Vermutlich infolge von N-Mangel war unter der Einw. der Nematoden der Zuckergehalt der Trockensubstanz etwas erhöht, die Gesamtproduktion aber von 106,10 auf 77,77 g erniedrigt. Der Nichtzuckergehalt sank von 2,60 auf 1,38%, während sich der Quotient von 87,71 auf 93,70 erhöhte. Trotz der Schädigung folgten die Rüben den allgemeinen Ernährungsgesetzen, soweit sie durch Neubildung von Wurzeln dazu befähigt werden.

Gelingt es, eine Desinfektion des Bodens im GroÙen einigermaßen wirksam durchzuführen, so muß zweifellos der Nematodenschaden wesentlich eingeschränkt oder sogar verhindert werden können. Es wird sodann eingehend erörtert, welche Nutzenwendungen sich aus den Resultaten der vorliegenden Verss. für die Praxis ableiten lassen, und welche Maßnahmen hinsichtlich der Kultur und der Düngung zunächst zweckmäÙig erscheinen. Feldverss. sollen hierüber weitere Aufklärung bringen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1906. 1—18. Bernburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

H. G. Söderbaum, *Zur Kenntnis der Faktoren, welche die Düngewirkung der Knochenmehlphosphorsäure beeinflussen.* Mehrjährige Vegetationsverss., in denen die Wrkg. der  $P_2O_5$  des Knochenmehls mit der einiger anderer *Phosphate* verglichen, sowie die Einw. verschiedener N-Dünger auf die  $P_2O_5$ -Wrkg. studiert wurde, haben zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen geführt: 1. Das *Knochenmehl* hat in Ggw. von  $NH_4$ -Salzen (oder organischen N-Verbb.) ausnahmslos größere Erträge geliefert als da, wo N nur als Natriumnitrat gegeben wurde. (Ähnlich verhielten sich Algierphosphat und präzipitiertes Tricalciumphosphat.) — 2. Diese Erntesteigerung ist bei gemischter Salpeter- und Ammoniakdüngung als auch bei ausschließlicher Ammoniakdüngung zu Stande gekommen; im letzteren Falle erreichten die Mehrerträge ihr Maximum. — 3. Die Körnererträge sind an der Steigerung durchgängig stärker beteiligt gewesen als die Stroherträge, besonders wenn mit organischen N-Verbb. gedüngt wurde. — 4. Die durch  $NH_3$ -Beigabe bewirkte Erntesteigerung hat von Jahr zu Jahr je nach den Witterungsverhältnissen in ziemlich weiten Grenzen geschwankt. In günstigen Fällen ist (nach Knochenmehl) die Gesamternte mehr als verdoppelt, die Körnerernte beinahe verdreifacht worden. — 5. Bei *Superphosphat*, *Thomasmehl* und präzipitiertem Dicalciumphosphat hatte  $NH_3$ -Beigabe keine derartige Ertragserhöhung zur Folge, vielmehr konnte in einzelnen Fällen eine wenn auch nur unbedeutende Ertragsverminderung festgestellt werden. — 6. Bei gleichzeitiger Abwesenheit von größeren CaO-Mengen und Ggw. von  $NH_4$ -Salzen ist es gelungen, durch Knochenmehl eine reichlich ebensogroÙe  $P_2O_5$ -Wrkg. zu erzielen wie durch Superphosphat. (Landw. Vers.-Stat. 63. 247—62. 8/12. 1905. Stockholm.) MACH.

Gabriel Bertrand, *Über die vorteilhafte Verwendung des Mangans als Dünger.* In Verfolgung seiner früheren Unterss. über die physiologische Bedeutung des Mn, das nunmehr zu den unentbehrlichen Elementen für das Leben der Zelle zu rechnen ist, hat Vf. auch die Frage studiert, inwieweit Mn als Mittel zur Erhöhung der Fruchtbarkeit des Bodens verwendbar ist. Da die Kulturböden einen erheblichen Gehalt an Mn aufweisen, erschien es von vornherein zweifelhaft, ob die Zufuhr so



kleiner Mengen Mn, wie sie hier in Betracht kommen, eine nennenswerte Wrkg. ausüben könnte. Bei einem in Gemeinschaft mit L Thomassin ausgeführten Parzellenvers. mit Hafer auf einem Boden mit 0,057% Mn (davon 0,024% l. in sd. Essigsäure) wurde durch Beigabe von 1,6 g Mn pro 1 qm in Form reinen Mangansulfats eine Erhöhung der Gesamternte um 22,5%, der Ernte an Körnern um 17,4%, der Strohernte um 26,0% erzielt. Das Ergebnis ist demnach für die Verwendung des Mn bei der Düngung sehr ermutigend und würde ähnliche Verss. mit anderen seltenen Elementen, denen man eine physiologische Rolle zuweist, gerechtfertigt erscheinen lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1255—57. [26/12.\* 1905.]) MACH.

Julius Stoklasa, *Der Proteingehalt der Gerste und die Kalidüngung*. Vf. weist die Replik REITMAIRS (s. S. 154) zurück und hält seine früheren Behauptungen, zu deren Stütze noch einige Arbeiten anderer Autoren zitiert werden, vollinhaltlich aufrecht. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 1127—36. Dez. 1905.) MACH.

O. Reitmair, *Die bedrohte Existenz der österreichischen Gerstenproduktion und ihre Rettung durch Herrn Prof. Stoklasa*. Vf. weist die Angriffe STOKLASAS (s. vorst. Ref.) zurück u. betont, dafs STOKLASAS letzte Ausführungen nicht als Widerlegung des vom Vf. erbrachten Beweismaterials angesehen werden können. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 1137—40. Dez. 1905.) MACH.

Henry Prentiss Armsby und J. August Fries, *Energiewerte des roten Kleeheues und des Maisschrots*. In Fortsetzung früherer Unterss. über die Nutzbarkeit des Thimothyheues (Landw. Jahrb. 33. 665) haben Vff. bei demselben Jungstier in 4 Perioden von je 21 Tagen (einschließlich der Vorperiode von 11 Tagen) die Umsetzungen verfolgt, welche die verdauliche Substanz von Kleeheu und Maisschrot, das in der 3. und 4. Periode neben dem vorher allein verfütterten Heu verabreicht wurde, im tierischen Organismus erfahren. Die Respirationsprodd. u. die von dem Tiere abgegebene Wärme wurde mit Hilfe des früher (Agric. Exper. Stat. Rec. 15. 1037) beschriebenen Respirationskalorimeters an den 2 ersten Tagen der eigentlichen Untersuchungsperiode bestimmt. Die Ergebnisse lassen sich der Hauptsache nach in folgender Weise zusammenfassen: Die Verdauungskoeffizienten des Maisschrots stellten sich in der 4. Periode, in der grössere Mengen gegeben wurden, erheblich höher; wahrscheinlich haben hier Änderungen in der Verdaulichkeit des Heues und andere Versuchsfehler die Endwerte in geringerem Mafse beeinflusst. Ferner scheint unter dem Einflusse der grossen Kohlehydratzufuhr im Maisschrot eine Abnahme der scheinbaren Verdaulichkeit des Gesamt- und des Reinproteins stattzufinden. Die umsetzbare Energie, d. i. der im Körper in kinetischer Form umsetzbare Teil, betrug bei Kleeheu (aus der 1. und 2. Periode berechnet) im Mittel 43,4% der Gesamtenergie u. 75,85% der Energie des verdauten Stoffes, beim Maisschrot nach der 3., bezw. 4. Periode 64,16, bezw. 77,68% der Gesamtenergie u. 75,06, bezw. 85,53% der Energie des verdauten Stoffes. Diese Differenzen sind wahrscheinlich auf den Einflufs der Beigabe des Schrots auf die Verdaulichkeit des Heus zurückzuführen. Die reine nutzbare Energie, d. i. der Nettobetrag, den die Nahrung zur Erhaltung der potentiellen Energie im Körper geliefert hat, stellte sich beim Kleeheu auf 36,42% (bei Thimothyheu 62,9%) und beim Maisschrot auf 77,76, bezw. 76,2% der umsetzbaren Energie. Auch die vorliegenden Unterss. bestätigen, dafs der relative Wert der verschiedenen Futtermittel für die Erhaltung nicht proportional der umsetzbaren Energie oder dem physiologischen Nutzwert ist; die hierauf basierten Erhaltungswerte sind nicht nur viel zu hoch, sondern auch relativ nicht annähernd korrekt. Von der nutzbaren

Energie (prozentische Nutzbarkeit), gemessen durch die Abnahme des Gewebeverlustes bei einer Ration, die noch unterhalb der zur Erhaltung nötigen liegt, ist die prozentische Nutzbarmachung zu unterscheiden, die den Prozentsatz an wirklich als Gewinn aufgespeicherter nutzbarer Energie darstellt. Da bei der Umwandlung der assimilierten Nahrung in Gewebe anzunehmen ist, daß noch ein anderer Energie verbrauchender Prozeß mit ihr vorgehen muß, ist zu erwarten, daß die prozentische Nutzbarmachung entsprechend kleiner ist als die prozentische Nutzbarkeit. In Übereinstimmung mit den bei Thimothyheu gefundenen Werten ergab sich, daß von der nutzbaren Nettoenergie des Maisschrots 36,02 % bei der Arbeit der Gewebebildung verbraucht und nur 63,98 % als Gewinn aufgespeichert werden. Vf. berechnen schliesslich für Thymothyheu, Kleeheu, Wiesenheu (nach von KELLNER ermittelten Zahlen) und Maisschrot die Verteilung der Energie in die verschiedenen Exkrete, in den Verbrauch bei der Verdauung und Assimilation, den Verbrauch bei der Gewebebildung und in den sich ergebenden Gewinn an Gewebe. Die relativen Werte für diese 4 Futtermittel lassen wiederum erkennen, daß weder der Erhaltungswert noch der Wert für produktive Zwecke der umsetzbaren Energie proportional ist. Die Bedeutung der vorliegenden Unterss. liegt nach Vf. hauptsächlich darin, daß wenigstens der qualitative Beweis für das Vorhandensein von Differenzen zwischen den genannten Werten erbracht ist. (Landw. Jahrb. 34. 861—923. 18/12. 1905. Bureau f. Tierindust. d. Abt. f. Landw. d. Vereinigt. Staat. u. Landw. Vers.-Stat. d. Staats-Kolleg. Pennsylvanien.)

MACH.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**Franz Hundeshagen**, *Künstliche Erzeugung eines typischen Magnesioferrits*. Bei Autoklavenvers. über die Wrkg. des Kesselspeisewassers auf Eisen war unbeabsichtigt eine  $MgCl_2$ -Lsg. so konz. worden, daß die Konzentration gleich dem in seinem Kristallwasser geschm.  $MgCl_2$  geworden war. Der Druck hatte 22 Atm. nicht überschritten. Die konz. Lsg. enthielt nach der Abkühlung zum Teil magnetische Eisenoxyde, Magnesiumhydrat, Eisenoxydulhydrat und  $FeCl_2$ . Die verwendeten Eisenstücke waren mit einer schwärzlichen Haut  $Fe_3O_4$  bedeckt. An denjenigen Teilen, welche zuletzt in das geschm.  $MgCl_2$  eingetaucht hatten, zeigte die Oberflächenschicht (außer bei den unverändert gebliebenen Eisenproben) eine wesentlich übereinstimmende kristallinische Beschaffenheit. Es waren glänzende Oktaeder, die in der Achse 0,1—0,2 mm maßen und bei der Berührung mit der Nadel zersplitterten. Sie waren unmagnetisch und bildeten nach der Analyse das Prod.  $Fe_2MgO_4$ , *Magnesioferrit, künstlicher Eisenoxyd-Magnesia-Spinell*, der durch stärkere SS. wie der natürliche leicht zers. u. aufgel. wird. Ggw. von viel Lösungswasser hindert die Entstehung der Verb. auch bei 25 Atm.

Zum Schlufs werden andere Darstellungsweisen künstlicher Spinellmineralien beschrieben. (Chem.-Ztg. 30. 4—5. 3/1. Stuttgart. Lab. von HUNDESHAGEN u. PHILIP.

MEUSSER.

**F. E. Suess**, *Über Perthitfeldspate aus kristallinischen Schiefergesteinen*. Vf. beschreibt Beobachtungen über Perthitfeldspate aus mährischen und nieder-österreichischen kristallinen Schiefen, sowie Parallelverwachsungen von Orthoklas und Plagioklas, in denen der Plagioklas als „Wirt“ fungiert, er nennt dieselben *Antiperihite*. Die letzteren finden sich am schönsten in hypersthenführenden Granuliten und Gneisen (nordwestlich von St. Pölten, Hadoletz bei Krzischau in Mähren). Ein basischer Oligoklas enthält hier spindelförmige, bisweilen durch die Endfläche abgeschlossene, bis 0,01 mm dicke Körper, die nach Licht- u. Doppelbrechung als Orthoklas bestimmbar sind. Die B. dieser Körper erklärt Vf. mit BECKE durch



Zerfall eines labilen Mischkristalls, wobei der Gebirgsdruck die Entmischung beeinflusst hat. Weder die Spindeln der Perthite, noch der Antiperthite sind protogene Reste aus einem früheren Zustande des Gesteins, sondern typomorph, d. h. sie entsprechen dem chemischen Gleichgewicht des betreffenden kristallinen Schiefers. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 54. 417—30; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 361—63. 30/12. 1905. Ref. HLAWATSCH.) HAZARD.

Z. Weyberg, *Einige Worte über das Silikat  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$* . Die Mischungen  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{RO}$  geben mit großem Überschuss der alkal. oder erdalkal. Salze bis zur oder über die Schmelztemperatur erhitzt im allgemeinen die Alumosilikate, amorph oder kristallinisch, von der Zus. der ursprünglichen Mischung oder von einer anderen, doch stets so, daß  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  nicht größer ist als 2 : 1. Unter gleichen Umständen geben die Mischungen  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{RO}$  dagegen spinellartige Verbb., und zwar in komplizierten schmutzigen Mischungen, aus denen ein reiner Körper kaum auszuscheiden ist. Die Mischung  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  gibt mit großem NaCl-Überschuss bekanntlich Natriumalumo-chlorsodalith; nimmt man hingegen  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  (3 g auf 30 g NaCl), so resultiert das Ferrisilikat  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ . Bedingung dabei ist, daß das NaCl stets eine zähe Schicht auf der Oberfläche der Schmelze bildet, und daß das Material vorher recht sorgfältig zerrieben wird. Das Silikat bildet ein schön kristallinisches, glänzendes Pulver von gelblich olivengrüner Farbe, in dem man u. Mk. stark doppelbrechende, gerade auslöschende, dünne Prismen findet. Die Analyse ergab 52,08  $\text{SiO}_2$ , 34,43  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 13,40  $\text{Na}_2\text{O}$ . (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1905. 717—19. [1/12.\* 1905.] Warschau. Mineralog. Univ.-Lab.) HAZARD.

U. Grubenmann, *Über Pneumatolyse und Pegmatite mit einem Anhang über den Turmalinpegmatit vom Piz Cotschen im Unterengadin*. Vf. behandelt Wesen u. Wirkungsweise der Pneumatolyse, anknüpfend an ARRHENIUS': „Zur Physik des Vulkanismus“. Im 2. Teile behandelt er die Natur und Entstehungsweise der Pegmatite. Ihre Ausbildung verdanken dieselben teils der Pneumatolyse, bei deren Vorherrschenden die gesetzmäßige Ausscheidungsfolge fehlt. Andernteils sind es Erstarrungsprod. aus dem Magma, wofür die schriftgranitische Verwachsung von Quarz und Feldspat als Erstarrungsprod. des eutektischen Gemisches beider Komponenten spricht. Daher sind die verschiedenen Arten der Pegmatitgänge auch an ganz bestimmte Eruptivgesteine gebunden. Weit aus am bekanntesten sind die die Granite begleitenden Pegmatite. Von den weniger häufigen der dioritischen, gabbroiden, peridotitischen, sowie foyaitisch-theralithischen Magmen gibt Vf. eine kurze Charakteristik mit Literaturangabe. Im 3. Teil beschreibt Vf. den Schiefergneisen konkordant eingelagerten Pegmatit des Piz Cotschen. Derselbe besteht aus Quarz, Feldspat, Muscovit, bis 20 cm langen Turmalinen und accessorischem Granat. Die empirische Formel des Turmalins ist  $\text{Si}_{30}\text{B}_1\text{Al}_{27}(\text{Fe}, \text{Mg})_{12}\text{Na}_4\text{H}_{20}\text{O}_{150}$ . Der Muscovit enthält etwas Meroxen (62,5 : 1). Der Feldspat (beinahe Albit) besteht aus 12 Natron-, 2 Kali- u. 1 Kalkfeldspattheilen. (Vierteljahrsschrift d. naturf. Ges. Zürich 49. 376—91; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 384—85. 30/12. 1905. Ref. PREISWERK.) HAZARD.

J. V. Elsdon, *Über den Ursprung gewisser Pegmatitadern*. Vf. nimmt an, daß die häufig gefalteten Pegmatitadern in ungefalteten südschwedischen Graniten von angrenzenden Eruptionsgebieten aus injiziert wurden. Sie wurden durch die Bewegungen des bereits zähflüssigen Magmas beeinflusst, ähnlich wie W. in Sirup, u. wurden erst fest, nachdem der Granit erstarrt war. (Geol. Mag. New Ser. Dec. V. 1. 308—15. London; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 386—87. 30/12. 1905. Ref. BUSZ.) HAZARD.

Ernest Gourdon, *Körnige Eruptivgesteine des Grahamlandes, gesammelt von der Südpolarexpedition des Dr. Charcot*. In dem antarktischen Gebiet, das nach dem Kap Horn vorstößt, wurden fast nur Eruptivgesteine gesammelt. In der vorliegenden Mitteilung werden augenscheinlich eine Reihe bildende Amphibolgranite, quarzführende Diorite u. uralitisierte Gabbros beschrieben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1036—38. [11/12. 1905.\*]) HAZARD.

E. Börnstein, *Über die Zersetzung der Steinkohle bei geringer Hitze*. Eine Reihe von acht, durch Zus. u. geologisches Alter sich unterscheidenden *Steinkohlensorten* aus einer ober-, einer niederschlesischen und sechs rheinisch-westfälischen Gruben wurde in Mengen von je 3—5 kg in der Weise trocken destilliert, daß immer erst, wenn die der bisherigen Temperatur entsprechende Zers. vollendet war, eine Temperatursteigerung eintrat, und die Erhitzung so bis auf 450° ausgedehnt. Es ergab sich, daß die festen Destillationsrückstände in ihrer Zus. einander wesentlich näher standen, als die angewandten Kohlen, aber doch noch wesentliche Verschiedenheiten der Zus. zeigten. Die wässerigen Destillate ordneten sich der Menge nach in der gleichen Reihenfolge wie die O-Zahlen der Rohprodd. Sie enthielten kleine Mengen NH<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>S, ferner Brenzkatechin (außer bei einer Shamrock-Fettkohle); Phenol war dagegen nur in einem Falle und nur spurenweise vorhanden. Die gasförmigen Destillationsprodukte ließen keine mit den der angewandten Kohlen korrespondierenden Verschiedenheiten erkennen; sie sind gegen die durchschnittlichen Steinkohlenleuchtgase und Braunkohlenschwefelgase durch größeren Reichtum an schweren KW-stoffen (5—14%), sowie an Methan und Homologen (55—76%) und durch geringeren an freiem H (5—16%) gekennzeichnet. Von den Teeren zeigten sieben D. 0,95—0,98, der achte, aus Altendorfer Efskohle, D. 1,03; alle waren klar. Ihre H- und O-Zahlen entsprachen ungefähr denen der angewandten Kohlensorten, den O-Zahlen entsprachen auch die Mengen der höheren Phenole. Bei der Dest. begannen die aus der Fett-, Gas- und Flammkohle stammenden Teere bei ca. 70—80°, der aus der Efskohle erst bei 115° zu sieden. Anilin, Thiophen, Naphtalin u. Anthracen waren nicht vorhanden; dagegen zeigten die sieben leichteren Teersorten einen zwischen 0,3 und 2% schwankenden Gehalt an Paraffinen (F. 55—60°); der achte, höher siedende Teer lieferte in seiner höchsten Fraktion, ca. 375—435°, kein Paraffin, vielmehr liefs sich daraus eine kleine Menge grünlichgelber Kriställchen gewinnen, die als Isomethylantracen anzusprechen sind. Verss. mit ähnlichen Kohlensorten (aus Baaker Mulde und von Zeche Hamburg) zeigten, daß auch daraus Teere gewonnen wurden, welche statt der Paraffine höhere aromatische KW-stoffe enthalten. Danach gelangt man zu dem Schlusse, daß in den geologisch älteren u. H-ärmeren Kohlen infolge der längeren Zeit ihres Bestehens und des daher weitergehenden Zersetzungsprozesses eine engere Aneinanderlagerung der C-Atome stattgefunden habe, als deren Ergebnis man die aromatischen KW-stoffe statt der Paraffine auftreten sieht. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. Teil. 1. Hälfte. 141—42. [21/9. 1904.\*] Vortrag, gehalten auf der 76. Versammlg. zu Breslau.) PRAGER.

A. Monke und F. Beyschlag, *Über das Vorkommen des Erdöles*. Durch die Unters. in erster Linie der deutschen Vorkommnisse gelangen die Vff. zu folgenden Schlüssen: 1. Erdöl entsteht nicht auf anorganischem Wege, weil es den archaischen Schichten fehlt. — 2. Es entsteht vielmehr nur in sedimentären, fossilführenden Schichten, und zwar nicht aus verkohlten, sondern aus verfaulten Resten. — 3. Die Fäulnisprodd. erhalten sich zunächst wesentlich in tonigen Ndd. des Meeres und des süßen W. — 4. Sie wandern von hier durch Vermittlung von Gebirgsspalten aufwärts und konzentrieren sich in sandigen, selten kalkigen Schichten nahe der



Spalte zu sekundären, tertiären etc. Lagerstätten. — 5. Dabei bildet ein zu einer Antiklinale aufgestauchter Schichtenkomplex wechselnd durchlässiger und undurchlässiger Schichten nicht selten ein besonders günstiges Reservoir für die auf der Spalte aufgestiegenen Erdölmengen. — 6. Die Menge des zu einer nutzbaren Lagerstätte vereinigten Erdöles schließt dessen Entstehung aus einer einzigen primären Schicht aus, sie setzt daher stets eine Mehrzahl primärer bituminöser Schichten voraus, die durch einen Gebirgsbruch miteinander kommunizieren. — 7. Die Entstehung des leichtfl. Erdöles aus dem primären Gesteinsbitumen erfolgt nicht durch Vulkanismus, sondern durch Salzwasser unter Mitwirkung von Druck und Wärme. (Z. f. prakt. Geologie 13. 1—5. 65—69. 421—26. [25/12.\* 1905.]) ETZOLD.

Ernst Jänecke, *Theorie des Entstehens der Kalilager aus dem Meerwasser*. Vf. bespricht unter Anlehnung an die bekannten Arbeiten VAN'T HOFFS das vorstehende Thema. (Z. f. angew. Ch. 19. 7—14. 5/1. 1906. [16/12. 1905.]) MEUSSER.

### Analytische Chemie.

Charles Moureu, *Über die Bestimmung der seltenen Gase in den natürlichen Gasgemischen*. Vf. hat seit 1895 Unterss. über das Vorkommen der seltenen Gase in Thermalquellen veröffentlicht und beschreibt das Verf., dessen er sich bedient hat. Es erlaubt die Best. des Gesamtgehaltes an Edelgasen und deren spektrale Unters. Das über wss. und schließlich geschmolzener KOH gereinigte Gas wird mit CaO und Mg auf Rotglut erhitzt und hierdurch aller O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> absorbiert. Brennbare Gase werden durch Verbrennung über Kupferoxyd entfernt. Kurz vor der PLÜCKERSchen Röhre, in welcher die Spektralunters. vorgenommen wird, befindet sich ein Rohr mit Selen zur Absorption von Hg-Dampf. Das übrig bleibende Gas kann volumetrisch gemessen werden. Der App. wird durch eine Figur erläutert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 44—46. [2/1.\*]) SACKUR.

H. Neubauer, *Mikrophographien der für die Nahrungs- und Futtermitteluntersuchung wichtigsten Gramineenspelzen*. Den hohen Wert von Mikrophographien für diagnostische Zwecke näher beleuchtend, erörtert Vf. an der Hand solcher Photographien den Bau der Spelzen von Triticum sativum, Triticum repens, Secale cereale, Bromus secalinus, Zea Mays, Alopecurus pratensis, Lolium temulentum, Hordeum sativum, Avena sativa, Avena fatua, Oryza sativa, Panicum miliaceum, Panicum crus galli, Setaria glauca und Setaria viridis. (Landw. Jahrb. 34. 973—84. 18/12. 1905. Breslau. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

M. Scholtz, *Die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure auf jodometrischem Wege*. Das Verf. von WILDENSTEIN (Z. f. anal. Ch. 1. 323), die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch überschüssige BaCl<sub>2</sub>-Lsg. auszufällen, den BaCl<sub>2</sub>-Überschuß durch überschüssige K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Lsg. wegzunehmen und den K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Überschuß durch die gleiche BaCl<sub>2</sub>-Lsg. von bekanntem Gehalt bis zur Entfärbung der über dem Nd. stehenden Fl. zurückzutitrieren, ist insofern ungenau, als zwischen BaSO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> eine — übrigens umkehrbare — Umsetzung: BaSO<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ⇌ BaCrO<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stattfindet. Entzieht man jedoch das BaSO<sub>4</sub> der Einw. des K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, so sind die Resultate einwandfrei. Die Lsg. des Sulfats wird in einem 150 ccm-Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, die h. Lsg. mit 50 ccm BaCl<sub>2</sub>-Lsg. (8,1456 g BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O im Liter) versetzt, das Gemisch noch einige Zeit auf das Wasserbad gestellt, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und durch ein trocknes Filter in ein trocknes Gefäß filtriert. Vom Filtrat pipettiert man 100 ccm ab, versetzt sie mit 50 ccm

$K_2CrO_4$ -Lsg. (6,4806 g  $K_2CrO_4$  im l), filtriert wiederum durch ein trocknes Filter, hebt 100 ccm des Filtrats ab, gibt 10 ccm 10%ig. KJ-Lsg. und 10 ccm 15%ig. HCl hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod durch  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. zurück. Der Gehalt der ursprünglichen Lsg. an  $SO_4$  berechnet sich dann nach der Formel:  $g SO_4 = (2,25a - 25) \cdot 0,0032$ , wobei  $a$  die Anzahl der verbrauchten ccm Thiosulfatlsg. bezeichnet. Bei geringen Mengen von Sulfat verwendet man zweckmäßig einen 125 ccm-Kolben und setzt je 25 ccm  $BaCl_2$ - und  $K_2CrO_4$ -Lsg. hinzu. Die Berechnung erfolgt in diesem Falle nach der Formel:  $g SO_4 = (1,5625a - 6,25) \cdot 0,0032$ . — Bei den Filtrationen sind die zuerst durch das Filter laufenden Tropfen wegen stattgefundener Adsorption wegzuschütten. — Die Genauigkeit des Resultats hängt natürlich davon ab, daß die 3 benutzten Lsgg. miteinander übereinstimmen. Zweckmäßig stellt man die  $BaCl_2$ - und Thiosulfatlsg. auf die  $K_2CrO_4$ -Lsg. ein.

Handelt es sich um die Best. des Sulfatgehalts eines W., so wird dieses zur Abscheidung der halbgebundenen  $CO_2$  gekocht u. nach dem Erkalten mit dest. W. auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt. 100 ccm dieses W. erwärmt man in einem 125 ccm-Kolben, gibt 10 ccm  $BaCl_2$ -Lsg. hinzu und füllt nach dem Erkalten mit dest. W. bis zur Marke auf. 100 ccm des Filtrats bringt man wiederum in einen 125 ccm-Kolben, versetzt sie mit 10 ccm  $K_2CrO_4$ -Lsg., füllt mit dest. W. auf und benutzt 100 ccm des Filtrats zur Best. Die Berechnung hat nach der Formel:  $g SO_4 = (1,5625a - 2,5) \cdot 0,0032$  zu erfolgen. (Arch. der Pharm. 243. 667—72. 30/12. 1905. Greifswald. Pharm. Abt. d. chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**A. Berg**, *Über die Bestimmung der tellurigen Säure und der Tellursäure*. Das vom Vf. ausgearbeitete Verf. beruht auf der B. von Tellurchlorid durch Einw. von HCl-Gas auf die tellurige oder Tellursäure und deren Derivate und die leichte Sublimierbarkeit des Chlorids. Der bei der Best. verwendete App. besteht aus einer Verbrennungsröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die an ihrem einen Ende rechtwinklig umgebogen u. dicht hinter der Krümmung fein ausgezogen ist. Diese Röhre wird in einen Verbrennungssofen gelegt, der ausgezogene Teil nach unten gedreht und durch einen Gummistopfen mit 2 kleinen, hintereinandergeschalteten, mit je 5 ccm W. beschickten U-Röhren verbunden. Das andere Ende der Verbrennungsröhre wird mit einem HCl-Entwickler in Verb. gebracht. Die zu analysierende Substanz befindet sich in einem Porzellanschiffchen im Rohr in der Nähe der Krümmung. Man verdrängt zunächst durch HCl die Luft aus dem App., mäßigt dann den Gasstrom und erhitzt die Röhre rasch, ohne sie auf Rotglut zu bringen. Mit Hilfe eines Bunsenbrenners treibt man das vor das Schiffchen sublimierte Tellurchlorid in den ausgezogenen, vertikalen Teil der Röhre, stellt den Gasstrom ab, läßt erkalten, saugt den Inhalt der ersten U-Röhre vorsichtig in den ausgezogenen Teil der Verbrennungsröhre hinein, wobei sich das Tellurchlorid löst, und bringt die gelbe Lsg. in einen kleinen, tarierten Porzellantiegel. Der Inhalt der zweiten U-Röhre dient zum Ausspülen des erwähnten ausgezogenen Teils der Verbrennungsröhre und der ersten U-Röhre. Die vereinigten Lösungs- u. Waschlfl. versetzt man mit 5 ccm  $HNO_3$ , dampft sie im Sandbade zur Trockne u. zers. das Tellurnitrat vorsichtig, ohne die zurückbleibende tellurige S. zum Schmelzen zu bringen. — Das Verf. ist natürlich nicht anwendbar, wenn die Tellursäuren sich in Verb. mit Körpern befinden, die, wie Hg,  $CrO_3$  etc., unter den genannten Versuchsbedingungen leicht flüchtige Verbb. bilden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1310—12. 20/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

**Jakob Meisenheimer** und **Friedrich Heim**, *Zur Bestimmung der Salpeter- und salpetrigen Säure*. Auf die Bemerkungen RASCHIGS (S. 281) zu ihrer vor kurzem veröffentlichten Abhandlung (S. 84) erwidern Vf., daß ihre Methode gar



nicht einem (kaum vorhandenen) Bedürfnis nach neuen Verff. zur Ermittlung der salpetrigen S. entsprechen, sondern die Best. von  $\text{HNO}_2$  u.  $\text{HNO}_3$  nebeneinander erleichtern sollte, für welchen Zweck die Titration mit Thiosulfat nicht in Betracht kommt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4136. 29/12. [14/12.] 1905. Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.)  
STELZNER.

**Buhlert und Fickendey**, *Zur Bestimmung der Salpetersäure im Boden*. Die bisher übliche Best. des Nitrat-N im *Boden* führt zu keinen zuverlässigen Werten. Beim Trocknen des Bodens kann reichliche Nitrifikation stattfinden. Bei frischem, ungetrocknetem Boden ist der mittlere Fehler der einzelnen Analyse zwar größer als bei getrocknetem, doch läßt sich noch befriedigende Übereinstimmung erzielen. Eine Absorption von Nitrat-N durch den Boden findet nicht statt. Von der Menge des zum Ausschütteln verwendeten W. ist, wenn die Schütteldauer nicht zu lang ist, das Analysenresultat nicht abhängig. Für die Zeit des Ausschüttelns sind 48 Stdn. entschieden zu lang. Das Maximum von Nitrat-N wurde nach 20 Min. langem Ausschütteln gefunden. Auf Grund ihrer Verss. schlagen Vf. daher vor, in folgender Weise zu verfahren: 2 kg einer möglichst frischen Probe übergießt man mit 2—3 l W., schüttelt alle 5 Min.  $\frac{1}{4}$  Min. durch, läßt nach längstens 30 Min. absetzen und filtriert. Man dampft 400—500 ccm des Filtrats unter Zusatz einiger Tropfen NaOH ein und bestimmt hierin den Nitrat-N nach SCHLOESING. Die Verwendung größerer Mengen erscheint nicht ratsam. Bei Ton- und Lehm Böden empfiehlt es sich zur Erleichterung des Filtrierens 2% NaCl zuzugeben. (Landw. Vers.-Stat. **63**. 239—46. 8/12. 1905. Königsberg i. Pr.)  
MACH.

**Hans Rubricius**, *Siliciumbestimmung im Roheisen*. Die vom Vf. früher (Stahl u. Eisen **25**. 1012; C. 1905. II. 1050) angegebene Methode zur Best. von Si in Stahl läßt sich in folgender Weise auch bei der Unters. von Weiß-, Graueisen, sowie von Eisen jedweden Si-Gehaltes rasch u. gut ausführen: 2 g Roheisenspäne oder pulver werden mit 50 ccm einer 50—60° w. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 Tl. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 Tle. W.) in einem hohen 300 ccm-Becherglas digeriert, allmählich mit 10 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  versetzt und nach dem Abspülen der Wände des Becherglases mit wenig W. über der Bunsenflamme eingekocht. Behufs völliger Lsg. wird eventuell noch vor dem gänzlichen Einkochen neue  $\text{HNO}_3$  hinzugegeben u. so lange eingekocht, bis reichliche  $\text{SO}_3$ -Dämpfe auftreten. Die nach dem Erkalten zurückbleibende breiige, durch Graphit mehr oder weniger grau gefärbte M. wird mit 150—200 ccm Wasser aufgenommen, mit etwa 10 ccm HCl versetzt, aufgeköcht u. filtriert. Der aus Graphit und  $\text{SiO}_2$  bestehende Rückstand wird zuerst mit h. W., dann mit h. verd. HCl u. schliesslich wieder mit h. W. gewaschen u. im Platintiegel geglüht, wobei  $\text{SiO}_2$  rein weiß zurückbleibt. (Stahl u. Eisen **25**. 1444—45. 15/12. [2/12.] 1905. Resicza.)  
ROTH-Breslau.

**Stanley R. Benedict**, *Die Anwendung von Kaliumperjodat für den Nachweis von Mangan, Kobalt und Zink*. Wird eine Manganosalzlg. mit einer Lsg. von Kaliumperjodat (KAHLBAUM) versetzt, so entsteht sofort ein tieferer Nd. Bei sehr verd. Lsgg. tritt nur Rotfärbung ein. Dieser rote Nd. löst sich leicht in HCl unter Entw. von etwas  $\text{Cl}_2$ . Durch NaOH wird er fast augenblicklich in eine schwarze Substanz, wahrscheinlich ein hydratisiertes Mangandioxyd, umgewandelt.  $\text{NH}_3$  bewirkt die gleiche Umwandlung, aber langsamer. Der Nd. stellt wahrscheinlich ein Manganoperjodat dar, könnte aber auch ein Manganijodat oder -perjodat sein. Die Rk. zwischen Kaliumperjodat und Manganosalzlg. kann für den *Nachweis von Mangan* verwertet werden. Die charakteristische Färbung des Manganoperjodats tritt noch in  $\frac{1}{10\,000}$ -n.  $\text{MnCl}_2$ -Lsgg. auf. Die Empfindlichkeit der Probe ist in der Kälte in neutralen Lsgg. etwas größer, als in ammoniakalischen Lsgg.

In warmen Lsgg. ist die Empfindlichkeit nahezu die gleiche. Ein Erwärmen ammoniakalischer Lsgg. ist nur für den Nachweis sehr geringer Spuren Mn erforderlich. Zn beeinflusst die Perjodatprobe für Mn nicht. Kaliumperjodat stellt vielmehr ein vorzügliches Reagens dar, um Zn und Mn in derselben Lsg. nachzuweisen. Reine Zinksalzlsgg. geben mit Perjodat einen weissen Nd. Ist aber  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_3$  zugegen, so wird in der Kälte, wenn nicht grosse Mengen Zn zugegen sind, die Fällung vollkommen verhindert. Bei Ggw. von viel Zn wird ein Teil desselben in der Kälte gefällt, und der Rest fällt aus, wenn das Filtrat zum Sieden erhitzt wird. Für *Nachweis und Trennung von Mangan und Zink* empfiehlt Vf. die folgende Methode. Die zu prüfende Lsg. wird mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_3$  versetzt und einem kleinen Teile derselben ein Tropfen Kaliumperjodatlsg. ( $\frac{1}{10}$ -n.) zugefügt. Wird die Lsg. rosa oder rot gefärbt, so ist Mn zugegen. Im letzteren Falle wird die Hauptmenge der Lsg. mit Natriumphosphat in geringem Überschuss versetzt. Dadurch wird Mn vollkommen ausgefällt, Zn aber, bei Ggw. von  $\text{NH}_4$ -Salzen, nicht. Die Lsg. wird dann filtriert u. im Filtrate Zn durch Perjodat (unter Erwärmen), Ferrocyanid oder  $\text{H}_2\text{S}$  nachgewiesen.

Manganosalze können umgekehrt auch für den *Nachweis von Perjodat* bei Ggw. von Jodat, Jodid etc. verwendet werden. Jodate geben bei Zusatz einer mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_3$  versetzten  $\text{MnCl}_2$ -Lsg. weder Färbung, noch Fällung, während Rotfärbung oder Fällung die Ggw. von Perjodat anzeigt.

Kobalt kann bei Ggw. von viel Ni nur schwierig nachgewiesen werden. Vf. hat früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 695; C. 1904. II. 564) eine Methode angegeben, die es gestattet, auf einfache Weise mittels  $\text{NaOH}$  in Ni-Lsgg. 1% Co und weniger nachzuweisen. Mittels Kaliumperjodat können in Ni-Lsgg. Mengen von nicht mehr als 0,1% Co nachgewiesen werden. Werden reine Ni-Lsgg. mit Kaliumperjodat versetzt, so entsteht ein hellgrüner Nd., der beim Kochen sich nur wenig verändert. Er verliert nur seinen grünlichen Ton etwas und nimmt eine schwach graue Färbung an. Kobaltlsgg. dagegen geben zuerst einen dunkelbraunen Nd., der bei weiterem Zusatz von Kaliumperjodat grün wird und beim Erhitzen unter B. einer tiefdunkelgrünen Lsg. sich auflöst. Auf dem Unterschied in der Färbung der Ndd. u. dem Umstande, dass der Co-Nd. sich besonders beim Kochen bemerkbar macht, beruht die folgende Methode zum *Nachweis von Kobalt* in Ni-Lsgg.

2—3 ccm der Lsg., deren Konzentration am besten  $\frac{1}{2}$ —2-n. beträgt, werden mit ca. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumjodatlsg. versetzt. Ist der entstandene Nd. hellgrün gefärbt, so ist entweder kein Co oder weniger als 1% zugegen. Die Lsg. wird nun zum Sieden erhitzt. Ist Co abwesend, so verändert sich der Nd. nur sehr wenig und nimmt nur einen mehr grauen Farbton an. Bei Ggw. von Co dagegen wird der Nd., je nach der vorhandenen Menge, mehr oder weniger olivengrün. Ist mehr als 1% Co zugegen, so ist der Nd. in der Kälte bräunlich oder olivengrün gefärbt. Sollen weniger als 0,5% Co nachgewiesen werden, so muss die Färbung des Nd. mit dem Nd. aus reiner Ni-Lsg. von annähernd der gleichen Konzentration verglichen werden. Die zu prüfende Lsg. muss neutral sein, und andere Metalle, als Ni und Co, müssen abwesend sein. Zn beeinflusst die Rk. nur, wenn es in grossen Mengen zugegen ist. Wenn der (vorher schwach gefärbte) Nd. entweder in der Kälte oder beim Kochen schwarz wird, so ist Mn in kleiner Menge zugegen. (Amer. Chem. J. 34. 581—85. Dezember 1905. Univ. of Cincinnati. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Julius Schuch, *Über Formaldehyd und seine Reaktionen*. Vf. prüfte verschiedene Methoden auf ihre Verwendbarkeit zum Nachweis von *Formaldehyd in Wein*, also neben Acetaldehyd. — Die Rk. mit Kasein,  $\text{FeCl}_3$ -Lsg.,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (L. LINDET, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre. et Dist. 22. 475; C. 1905.



I. 469) ist nicht verwendbar, da sie auch in verd. Acetaldehyd, reinem A. u. destilliertem W. auftritt. — Acetaldehyd gibt auch die Rk. mit Amidol (E. NICOLAS, C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1123; C. 1905. I. 1574). — Zuverlässig, aber bei starker Verdünnung nicht verwendbar, ist die Rk. mit Phenol und konz.  $H_2SO_4$ . — Die Rk. mit Morphin in konz.  $H_2SO_4$  (BONNET) tritt auch bei Abwesenheit von Formaldehyd und Anwesenheit geringer Mengen Acetaldehyd ein. — Geeignet ist die in folgender Weise auszuführende Rk. von ARNOLD und MENTZEL (HILGERS Zeitschr. 1902. 353). Man destilliert aus 300 ccm Wein bei guter Kühlung 10 ccm ab, schüttelt 5 ccm des Destillats mit 1,5 ccm einer Lsg. von salzsaurem Phenylhydrazin (1 : 50), fügt 4 Tropfen  $FeCl_3$ -Lsg. und 10—12 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  zu; je nach der Konzentration entsteht Rosa- bis Dunkelrotfärbung. Die Rk. tritt noch bei einer Verdünnung 1 : 200000 ein. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 1058—60. 8/11. 1905. Wien. Weinabt. der landwirtsch.-chem. Versuchsstat.) BLOCH.

John Joseph Sudborough und Walter Thomas, *Eine einfache Methode zur Bestimmung von Acetylgruppen.* (J. Chem. Soc. London 87. 1752—56. Dez. 1905. Aberystwyth. Univ. College of Wales. — C. 1905. I. 1276.) POSNER.

H. Lührig, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung diesjähriger Fruchtsäfte.* Vf. teilt Analysen selbstgepresster vergorener Säfte von I. roten Johannisbeeren (12 Analysen), II. schwarzen Johannisbeeren (2), III. Kirschen (8), IV. Heidelbeeren (10), V. Himbeeren (25), VI. Brombeeren (14) mit.

In 100 ccm Saft wurden gefunden:

		Extrakt		Freie Säure	Mineralstoffe		Alkalität der Mineralstoffe = ccm n. S.		Alkalitätszahl			
		Indirekt	Direkt		Als Apfelsäure ber.	Gesamt	In W. l.	Gesamt	In W. l.	Gesamt-Asche	In W. l. Asche	In W. unl. Asche
I.	Mittel	6,45	5,87	2,533	0,5577	0,4885	6,04	5,08	10,35	10,36	14,35	2,23
	Höchst	9,39	9,02	2,714	0,6284	0,5784	6,90	6,17	12,68	11,97	21,48	3,89
	Niedrigst	4,86	4,49	2,398	0,4624	0,3535	4,40	2,80	9,52	9,31	11,11	0,80
II.	Mittel	10,21	9,82	3,765	0,7422	0,6198	9,55	7,35	12,93	11,88	18,27	2,16
III.	Mittel	17,70	17,96	0,5394	0,6041	0,5133	6,39	5,20	10,59	10,14	13,32	2,43
	Höchst	19,50	20,08	0,750	0,7368	0,6224	7,50	6,00	11,20	10,62	15,62	2,74
	Niedrigst	13,48	13,99	0,362	0,4768	0,3980	5,10	4,00	10,18	9,46	10,79	1,79
IV.	Mittel	9,55	9,56	1,099	0,2732	0,2181	3,27	2,36	11,93	10,75	16,09	0,47
	Höchst	11,26	11,51	1,259	0,2904	0,2360	3,50	2,55	12,94	11,94	17,48	2,16
	Niedrigst	6,79	7,08	0,925	0,2568	0,1996	3,00	2,20	10,90	9,83	13,51	0,08
V.	Mittel	4,44	4,00	1,764	0,4450	0,3632	5,72	4,00	12,85	11,01	21,03	2,95
	Höchst	5,48	5,06	2,398	0,5588	0,4800	6,95	4,95	14,36	12,89	25,97	3,99
	Niedrigst	3,56	3,19	1,306	0,3482	0,2934	5,00	3,35	10,65	9,55	14,37	2,16
VI.	Mittel	5,48	5,01	1,251	0,4421	0,3442	5,83	3,68	13,19	10,69	21,96	1,64
	Höchst	8,17	7,75	1,527	0,5008	0,4156	6,35	4,25	14,15	11,81	25,49	2,40
	Niedrigst	4,00	3,48	0,824	0,3976	0,3088	5,15	3,05	11,68	9,74	18,80	1,80

Bei den Himbeeren erwies sich der diesjährige Saft gegenüber dem vorjährigen um rund  $\frac{1}{6}$  seines Vol. verdünnter, und hierauf hat man bei der Beurteilung gebührende Rücksicht zu nehmen. Der Gehalt an in W. unl. Stoffen war bei Gartenhimbeeren 4,32—5,12%, im Mittel 4,67%, bei Waldhimbeeren 8,16—11,40%, im Mittel 9,67%, bei Johannisbeeren 4,55—8,12%. (Z. f. Unters. Nahr.-Genusm. 10. 714—26. 15/12. [Sept.] 1905. Chemnitz. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) Woy.

A. u. M. Dominikiewicz, *Zur Untersuchung und Beurteilung von Fruchtsäften und Fruchtsirupen*. 4 von den Vff. selbst aus 1905er Himbeeren hergestellte Rohsäfte hatten D<sup>15</sup>. 1,0178—1,0204, Mittel 1,0186, 1,44—2,73 Gew.-% A., 4,72—5,56, Mittel 5,00% Extrakt, 0,4936—0,6756, Mittel 0,5860% Mineralstoffe mit der Alkalität 5,30—6,80, Mittel 6,11 ccm n. = 9,9—11,4, Mittel 10,4 Alkalitätszahl. Das Extrakt ist durch Abdampfen, die Alkalität der Asche durch Titration mit Methylorange als Indikator und  $\frac{1}{10}$ -n. S. ermittelt. Die hieraus selbst hergestellten Himbeersirupe hatten alle über 0,2% Asche mit einer Alkalität über 2,0 ccm n. Rohsäfte und Sirupe aus Apotheken wichen von diesen Zahlen nur unerheblich ab, während Himbeersirupe des Handels sich wesentlich niedriger in Asche und Alkalität stellten.

2 Säfte 1905er schwarzer Kirschen hatten im Mittel D<sup>16</sup>. 1,0493, 1,14 Gew.-% A., 12,02% Extrakt, 0,8149% Mineralstoffe mit einer Alkalität = 8,76 ccm n. und der Alkalitätszahl 10,7. Vier selbst hergestellte Kirschsirupe hatten im Mittel D. 1,2948, 0,53 Gew.-% A., 61,00% Extrakt, 0,3701% Mineralstoffe = 3,77 ccm n., 0,94% S. als Äpfelsäure berechnet. Ferner werden Analysen von je einem Erdbeer- und Heidelbeersirup mitgeteilt und 10 selbsthergestellter Himbeersirupe mit Stärkesirupzusatz.

Bei der Unters. von Fruchtsirupen kann die Best. der Viskosität zur schnellen Prüfung auf einen Stärkezusatz gute Verwendung finden. Vff. bedienten sich des REISCHAUER-AUBRYSchen App., der im wesentlichen aus einer gläsernen 100 ccm-Pipette besteht. Als Viskositätszahl dient der Quotient der Ausflusszeit des Sirups bei 50° durch die Ausflusszeit des W. bei 20°. Die Viskositätszahl der reinen Sirupe wächst mit der Extraktmenge. Die Viskositätszahl der Sirupe mit Stärkesirupzusatz ist größer als die reinen Sirupe mit demselben Extraktgehalt, sie hängt in hohem Grade von der Menge des Stärkesirups ab, ist aber nicht dem Extraktgehalt, wie dies bei reinen Sirupen der Fall ist, gleichlaufend. Vff. führen ferner den Begriff des „Reinheitskoeffizienten“ des Extraktes ein, welcher durch Division der Extraktmenge durch die ihr entsprechende Viskositätszahl erhalten wird. Die Reinheitskoeffizienten nehmen mit der Zunahme der Extraktmenge, und zwar sehr schnell ab, sie sind um so niedriger, je mehr Stärkesirup der Sirup enthält. Die Reinheitskoeffizienten der Stärkesirup enthaltenden Fruchtsirupe sind niedriger als die der reinen Fruchtsirupe mit gleicher Extraktmenge.

Auch die Benutzung des Refraktometers ist bei der Sirupanalyse recht vielversprechend. Wie eine Tabelle zeigt, ist das Brechungsvermögen der reinen Sirupe von der Menge des in ihnen enthaltenen Extraktes abhängig. Man kann den Extraktgehalt mit einer Genauigkeit bis zu 1% bestimmen; es läßt sich daher die Extraktbest. auf die schnell auszuführende Refraktionsbest. zurückführen. Was die Sirupe mit Stärkesirupzusatz betrifft, so entspricht die Refraktometerzahl dem Extraktgehalt infolge des gleichzeitigen Einflusses des Zuckers u. des Stärkesirups auf die Refraktion nicht genau. Jedoch kann man die Refraktion auch zur Best. der Extraktmenge in Stärkesirup enthaltenden Sirupen benutzen, um durch die Best. der Viskosität „den Reinheitskoeffizient des Extraktes“ zu erhalten. (Z. f. Unters. Nahr.-Genusm. 10. 735—44. 15/12. 1905. Lodz. Chem.-bakteriol. Lab. v. Dr. S. SEKOWSKI.)

Woy.



**A. Beythien u. L. Waters, Beiträge zur Kenntnis des Himbeersaftes.** 22 im Jahre 1905 selbst gepresste Himbeersäfte hatten in 100 ccm 0,400—0,602 g, im Mittel 0,483 g Asche mit einer Alkalität = 5,16—7,64 ccm n. S., im Mittel 5,81, entsprechend der Alkalitätszahl 10,2—13,6, im Mittel 12,0. Auf 35%ig. Himbeersirup berechnet, würden diese Säfte 0,140—0,211, im Mittel 0,169 g Asche mit einer Alkalität 1,806—2,764, im Mittel 2,037 ccm n. ergeben. Von 13 dieser Säfte wurden die Aschen analysiert und zeigten 43,21—49,75%  $N_2O$ , 5,87—10,07% CaO, 4,04 bis 7,73% MgO, 1,48—5,79% Al-Fe-Phosphate, 0,26—0,90%  $SiO_2$ , 2,85—12,16%  $P_2O_5$ , 3,26—6,01%  $SO_3$ , 1,21—1,95% Cl. Der Unterschied zwischen gefundener und berechneter Alkalitätszahl ging von +0,70 bis -0,46 u. betrug in 7 Fällen weniger als 0,2. Es bestätigte sich wiederum, daß das Verhältnis von Asche zu Alkalität im allgemeinen nicht unter 1:10 herabsinkt, und man wird daher mit Sicherheit annehmen können, daß eine wesentlich geringere Verhältniszahl durch fremde Einflüsse hervorgerufen worden ist. 10 verschiedene Muster Raffinade hatten 0,007 bis 0,030% Mineralstoffe mit einer Alkalität 0,03—0,30 ccm n. Die Asche der Raffinade von Alten (0,030%) bestand aus 28,96%  $K_2O$ , 21,70% CaO, 1,45% MgO, 13,33% Sand, 0,93%  $P_2O_5$ , 12,40%  $SO_3$ , 0,37% Cl, 22,86%  $CO_2$ . (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 726—29. 15/12. 1905. Dresden. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) Woy.

**A. Juckenack, Beiträge zur Kenntnis des Himbeersaftes.** 11 vom Vf. aus 1905er Himbeeren der Provinz Brandenburg selbst hergestellte Himbeerrohsäfte hatten D<sup>15</sup>. 1,0090—1,0157 und enthielten 3,77—5,25 Gew.-% Extrakt, 1,451—2,154 Gew.-% S. als Äpfelsäure berechnet, 0,407—0,520 Gew.-% Mineralstoffe, deren Alkalität 4,21 bis 6,61 ccm n. betrug, 1,68—3,43 Gew.-% A. 7 Tle. Rohsaft wurden mit 13 Tln. Zucker zu Sirup verkocht und das beim Verkochen verdampfte W. ersetzt. Obige 11 Rohsäfte ergaben hierbei Sirupe mit 66,29—68,57 Gew.-% Extrakt, 0,1712 bis 0,2192 Gew.-% Mineralstoffe mit einer Alkalität 1,72—2,60 ccm n. Auf Muttersaft berechnet ergaben sich Mineralstoffgehalte von 0,5178—0,6974 Gew.-% mit einer Alkalität von 5,31—8,27 ccm n. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 729—30. 15/12. 1905. Staatl. Anstalt zur Unters. v. Nahrungs-Genufsmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen f. d. Landespolizeibezirk Berlin.) Woy.

**E. Baier, Beiträge zur Kenntnis des Himbeersaftes.** Vf. teilt Analysen von sechs selbstgepressten Brandenburger Himbeersäften mit, und zwar in Vor-, Haupt- und zwei Nachpressen zerlegt, sowie aus ihnen hergestellter Sirupe. Die Vollsäfte hatten 0,361—0,777 Gew.-% Mineralstoffe mit 3,92—5,90 ccm n. Alkalität, entsprechend 10,9—13,2 Alkalitätszahl. Die Sirupe hatten 0,161—0,186 Gew.-% Mineralstoffe mit 1,70—2,43 ccm n. Alkalität. Die gefundenen Mineralstoffwerte des Rohsaftes stimmen befriedigend überein mit den aus den Mineralstoffen des Sirups für den Rohsaft berechneten Werten. Dagegen lagen die auf Rohsaft berechneten Alkalitätswerte der Sirupe alle wesentlich höher, als die für die Rohsäfte vorhergefundenen Werte. Es ergab sich, daß die verwendeten Filter je einen 0,5 ccm n. S. entsprechenden Alkalitätswert aufwiesen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 731 732. 15/12. 1905. Berlin. Nahrungsmittel-Untersuchungsamt der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg.) Woy.

**F. Morschöck, Beiträge zur Beurteilung des Himbeersaftes.** Vf. teilt Analysen von zehn diesjährigen Himbeerrohsäften mit, die aus Früchten der berieselten Plantagen der BOLLESCHEN Meierei bei Köpenick gewonnen waren. Die Säfte hatten D<sup>15</sup>. 1,0077—1,0151, im Mittel 1,0099 u. enthielten in 100 ccm 2,88—3,40 g Alkohol, 1,122—1,896, im Mittel 1,339 g Gesamtsäure als Äpfelsäure berechnet, 0,383—3,470

im Mittel 0,417 g Asche mit einer Alkalität = 4,52—5,90, im Mittel 5,03 ccm n. Auf Sirup berechnet würden diese Rohsäfte durchschnittlich 0,146 g Asche mit einer Alkalität 1,76 ccm n. ergeben, also erheblich unter den von SPAETH angegebenen Grenzzahlen bleiben, dagegen sich ähnlich stellen, wie die diesjährigen Zahlen von HEFELMANN (Z. f. öffentl. Ch. 11. 261; C. 1905. II. 791). Es geht daraus hervor, daß gerade die Witterungsverhältnisse von großem Einfluß auf die Zus. des Himbeersaftes zu sein scheinen, und daß es daher misslich ist, allgemeine Grenzzahlen für die Beurteilung des Sirups aufzustellen. Man wird vielmehr genötigt sein, Jahr für Jahr möglichst umfangreiche Rohsaftunterss. auszuführen, um für das laufende Jahr ein einwandfreies Material für die Beurteilung des Himbeersirups zu gewinnen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 733—35. 15/12. 1905. Berlin. Chem. Lab. der Meierei C. BOLLE.) Woy.

Neumann Wender, *Die Feinheitsbestimmung der Mehle*. Ungarische Mühlen stellen Weizenmehle bis zu 13 Nummern verschiedener Feinheit her. Da die Preise der einzelnen Mehlqualitäten erheblich abweichen, ist eine sichere und einfache Methode zur Unterscheidung der einzelnen Mehlsorten sehr erwünscht. Die Farbenprobe nach PEKAR, das sog. Pekarisieren, hat sich als nicht genügend zuverlässig erwiesen. Vf. gibt eine Literaturzusammenstellung und Kritik von weiteren Vorschlägen, welche die Best. von Fett, Asche, N-Substanz heranziehen. Aus allen diesen Unterss. geht hervor, daß wir bis heute tatsächlich noch keine einwandfreie Methode zur Beurteilung des Feinheitsgrades der Mehle besitzen.

Vf. greift auf seine Beobachtung zurück (Österr. Chem. Ztg. 7. 173; C. 1904. I. 1530), daß die  $H_2O_2$  katalysierenden Enzyme im Korne derart verteilt sind, daß die äußeren Schichten desselben, ebenso der Keim bedeutend reicher an Enzymen sind, als das Endosperm. Er gründet hierauf eine neue Feinheitsbest. des Mehls. Man verrührt 25 g Mehl mit 100 ccm W. zu einer klümpchenfreien, milchigen Fl. u. spült mit weiteren 100 ccm W. in einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Gummi-stöpsel über. Die eine Bohrung nimmt eine mit Glashahn verschließbare Messpipette auf, während in der anderen Bohrung sich ein knieförmig gebogenes Glasrohr befindet, welches mit der Gasmessröhre verbunden ist. Man stellt das W. der Messröhre auf Null ein und läßt aus der Pipette 10 ccm  $H_2O_2$  von 12 Vol.-% ein. Die Katalyse erfolgt bei 20°, man liest nach einer Stunde die entwickelte Gasmenge ab. Die Best. kann auch durch Feststellung der Gewichtsabnahme nach Art der  $CO_2$ -Best. im GEISLERSchen App. erfolgen. Acht Weizenmehlstufen der Czernowitzer Dampfmühlen A.-G. gaben folgende Reihe: 37—43—46—72—80—82—98—106 ccm Sauerstoff. Vf. spricht seiner Methode als orientierender Methode, namentlich zur Kontrolle des Betriebes, einen größeren Wert zu, als die bisher geübte Beurteilung nach dem Farbenvergleich. Die Methode wird namentlich dort gute Dienste leisten, wo nur wenige Mehltypen bestehen und endlich zur raschen Identifizierung bestimmter Mehlmuster benutzt werden können. Es wäre weiter interessant zu untersuchen, ob nicht gewisse Beziehungen zwischen dem katalytischen Vermögen der Mehle u. ihrer Backfähigkeit bestehen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 747—56. 15/12. 1905. Czernowitz. K. k. Allg. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel.) Woy.

B. Jaeger, *Beitrag zur Kenntnis der Kakaoschalen*. Gegenüber der Veröffentlichung von DEKKER (Pharm. Centr.-H. 46. 863; C. 1905. II. 1834) weist Vf. auf seine gemeinsam mit UNGER ausgeführten Arbeiten (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 4440; C. 1903. I. 422 und Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1222) hin, welche u. a. auch die Anwendung der Pentosanbest. auf Kakaopulver behandeln. Das Ergebnis der UNGERSchen Dissertation wird dahin zusammengefaßt: Die Best. von Furfurol



mittels Phloroglucin weist bedeutende Ungenauigkeiten auf, Hexosen geben nach der Dest. mit 12% ig. HCl Fällungen, die nicht durch Furfurol hervorgerufen werden. *Barbitursäure* gibt in den Destillaten der Hexosen diese Fällungen nicht. Beim Vorhandensein von Hexosen neben Pentosen muß, wenn erstere bedeutend vorwiegen, eine Trennung dieser beiden Zuckerarten, bezw. deren Anhydride vorgenommen werden, wie dies beim *Pfeffer* durchgeführt worden ist, weil auch der Furfurolnd. der Barbitursäure in diesem Falle eine unzulässige Vermehrung zeigt, die sich schon an seiner Farbe erkennen läßt. Es ist möglich, aus der Furfurolzahl des Pfeffers auf einen unzulässigen Zusatz von Pfefferschalen zu dessen Pulver zu schließen. Findet eine Beimischung von 10% Schalen statt, so erhöht sich die Furfurolzahl um 1%, bei 20% Schalen um 1,23%. Das für Pfeffer Gesagte gilt auch für Kakaopulver. Ist die Furfurolzahl nicht größer als 1,8 u. der Fettgehalt des Kakaos der allgemein übliche (etwa 30%), so ist er in Bezug auf Schalenzusatz nicht zu beanstanden. Steigt jedoch die Furfurolzahl und ev. auch die Fettzahl, so ist eine völlige Entfettung des Kakaos und nachherige Best. der Furfurolzahl vorzunehmen. Für guten Kakao darf die Furfurolzahl nach der Entfettung nicht höher liegen als 2,3. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 761—62. 15/12. 1905. München. Lab. für angewandte Chemie an der kgl. Univ.) Woy.

E. v. Raumer, *Zum Nachweis von Talk und Furbstoffen in Graupen und Reis*. Vf. hat bei 53 Reisunterss. in 40 Fällen Talk, bezw. Speckstein nachweisen können. Bei 25 von den 40 Fällen war gleichzeitig ein blauer Farbstoff zugesetzt. Ausserdem wird bei Polieren des Reises öfters ein Zusatz von verd. Sirup gegeben. Der Sirupzusatz läßt sich leicht durch den Geschmack erkennen. Schüttelt man eine Probe mit k. W. u. filtriert sofort ab, so erhält man bei Sirupanwendung mit dem Filtrate eine Reduktion von FEHLINGScher Lsg. Farbstoffe und Talk lassen sich leicht mit Chlf. nach FORSTER abtrennen und unter dem Mikroskope feststellen. Der Talkzusatz geschieht sowohl in Form des kryptokristallinischen Specksteins, als auch in Form des phanerkristallinischen Talkes. Als blaue Farbstoffe dienen Ultramarin, Berlinerblau und Indigo. Bei der Best. des Talkes nach FORSTER (Z. f. öffentl. Ch. 11. 36; C. 1905. I. 835) liegt ein prinzipieller Fehler darin, daß der nicht unerhebliche MgO-Gehalt der Graupen, bezw. des Reises 0,105, bezw. 0,120% MgO, mit auf Talk umgerechnet wird, wodurch die Talkmenge um 0,3 bis 0,4% erhöht wird. Diesen Fehler kann man umgehen, wenn man die Asche zuerst mit HNO<sub>3</sub> auszieht und dann erst im Rückstand die MgO-Best. vornimmt. Durch Veraschung und Wägung des mit Chlf. abgelösten Teiles findet man recht gut stimmende Zahlen. Jedoch dürften bei gleichzeitig erfolgter Behandlung mit Sirup, die Dextrine desselben ein Ablösen des Talkes durch Chlf. verhindern und daher ein Ausschütteln mit W. oder noch besser verd. A. vorzuziehen sein. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 744—46. 15/12. 1905. Erlangen.) Woy.

N. Keulemans, *Die Fettbestimmung in Milch*. Die Fettbest. in Milch von GERBER und auch die von SMETHAM genügen den Anforderungen nicht. Der Grund, warum die letztere Methode versagte, ist in der Temperatur des Sand- oder Wasserbades und damit in der Anzahl Äthertropfen in der Minute zu suchen. Vf. erwärmt 10 g Milch mit 10 g 25% iger HCl 10 Minuten im Wasserbade, fügt nach Abkühlung 50 g mit W. gesättigten Ä. hinzu, schüttelt damit eine Stunde u. nach Zusatz von 3 g Tragacanth noch einmal. Dann werden Kolben u. Inhalt gewogen, die helle Fettauflösung abgegossen und der Kolben wieder gewogen. Aus dem Gewichtsunterschied und dem Trockenrückstand der äth. Lsg. läßt sich der Fettgehalt leicht berechnen. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 10—11. 6/1. 1906. [Dez. 1905.] Amsterdam.) LEIMBACH.

O. Schumm und C. Westphal, *Über den Nachweis von Blutfarbstoff mit Hilfe der Adlerschen Benzidinprobe*. Die von O. u. R. ADLER vorgeschlagene Benzidinprobe zum Nachweis von Blutfarbstoff (Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 59; C. 1904. I. 972) wird am zweckmäßigsten so ausgeführt, daß man zu der zu prüfenden Fl. zunächst ca. 2 ccm frische, konz. Benzidinlg., dann einige Tropfen Essigsäure und endlich 2 ccm  $H_2O_2$  (3%) zusetzt. Das ist dasselbe Verhältnis, das von O. u. R. ADLER in der Vorschrift für die Stuhlunters. angegeben ist. Was die Empfindlichkeit der Rk. anlangt, so ist defibriertes menschliches Blut in reiner wss. Lsg. mittels der Benzidinprobe noch in einer Verdünnung von 1:200000 nachzuweisen (mittels Guajakprobe in einer Verdünnung von 1:25000). Der positive Ausfall der Probe ist jedoch weniger beweisend als der negative, da, wie Vf. in Übereinstimmung mit O. u. R. ADLER finden, oxydierende Fermente, sowohl tierische wie pflanzliche, ausgesprochen positive Benzidinrk. geben. So geben z. B. rohe frische Kartoffeln, Erbsen, Bohnen, Pflanzhefe, Milch, wss. Auszüge aus frischen Laubblättern, Ester, Speichel-, Nasen-, Darmschleim, Darmdetritus mehr oder weniger starke positive Rk.; ferner Kupferoxydul, Jodkalium, Carbo animalis puriss., metallisches Eisen, Platin, Kupfer. — Zur Unters. der Fäces auf Blutfarbstoff schlagen Vf. vor, die Probe an dem Essigsäureätherextrakt der Fäces wie oben angegeben auszuführen. In dieser Form leistet die Methode bei wissenschaftlichen Unters. vorzügliche Dienste, für allgemeine klinische Verwendung ist sie wohl zu empfindlich. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 510—14. 1/6. 1906. [7/12. 1905.] Hamburg. Lab. des Allg. Krankenhauses.)

RONA.

J. Marcusson, *Nachweis von geblasenen fetten Ölen in Mischungen mit Mineralöl*. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 290—93. — C. 1905. II. 714.)

BLOCH.

Utz, *Über Perubalsam*. Vf. führt die in der letzten Zeit nach dem Gebrauch von Perubalsam beobachteten üblen Nierenschädigungen auf die zunehmende Verfälschung des Balsams, vor allem mit Gurjunbalsam und Terpentin, zurück. Er glaubt behaupten zu können, daß augenblicklich der größte Teil des Perubalsams des Handels gefälscht ist. Es kann ein Perubalsam den Anforderungen des Arzneibuches vollständig entsprechen, ohne Anspruch auf Reinheit machen zu können. In den meisten Fällen, aber nicht immer, gibt die EZ., SZ. und VZ. weiteren Aufschluß, ein vortreffliches Hilfsmittel für die Beurteilung des Perubalsams ist nach Ansicht des Vfs. jedoch die Best. der Refraktion. So fand Vf. unter Benutzung eines Refraktometers ABBEScher Konstruktion der Firma ZEISS bei als rein befundenen Proben — authentisch reiner Balsam stand nicht zur Verfügung — bei 15° Werte zwischen 1,5862 u. 1,5878, bei einem mit Terpentin verfälschten 1,5814, bei 3 mit Gurjunbalsam verfälschten 1,5766, 1,5776, 1,5848. Die in der Regel benutzten Verfälschungsmittel, wie Gurjunbalsam, Terpentin, Ricinusöl, Paraffinöl, besitzen sämtlich einen niedrigeren Brechungsindex; von äth. Ölen zeigen nur Ol. Cassiae und Cinnamomi einen höheren Brechungsindex. — Von qualitativen Proben leisten die Salpetersäure- und Vanillin-Salzsäureprobe oft gute Dienste. (Pharm. Post 39. 21—24. 14/1. Würzburg. Chem. Abt. der hygien.-chem. Untersuchungsstation.)

DÜSTERBEHN.

## Technische Chemie.

H. Precht, *Die Entwicklung der Kaliindustrie*. Vf. berichtet über die geschichtliche Entwicklung der Kaliindustrie seit ihren Anfängen im Jahre 1851 in Staßfurt, in dem man mit dem Abteufen des ersten Schachtes begann. Er erwähnt die Verdienste, welche sich KRUG VON NIDDA um die Ausbeutung u. Verwertung



der Kaliumsalze erworben hat, u. nennt als Gründer der ersten Kaliumsalzfabrik den Chemiker FRANK. LIEBIG, besonders die Landwirte RIMPAU und SCHULTZ, haben den Wert der Kalidüngung erkannt. Erst nachträglich hat die praktische Erfahrung durch die Unterss. HELLRIEGELS ihre wissenschaftliche Bestätigung gefunden. Eine Tabelle gibt Auskunft über die Reihenfolge, in welcher die zum Kalisyndikat gehörenden Werke demselben beigetreten sind, und eine Karte zeigt die Lage der 28 ältesten Kaliwerke. Vf. macht aufmerksam auf die Gefahren, welche die zunehmende Gründung neuer Werke in sich schließt, gibt einen Bericht über die Verwendung der vorkommenden Salze und verweist auf die Arbeit VAN'T HOFFS über die Entstehung der Salzlager. (Z. f. angew. Ch. 19. 1—7. 5/1. 1906. [12/12. 1905.] Neustadtsfurt.)  
MEUSSER.

Paul Speier, *Neuerungen in der Zinkindustrie*. Es werden hauptsächlich einige Öfen beschrieben. SCHMIEDER sucht Zink durch Dest. im Schachtofen in kompaktem Metall zu gewinnen. Das scheint nicht unmöglich, denn bei der Ferrosiliciumerzeugung auf einem Hochofen der Donnersmarckhütte drang Zink durch den Ofen und erstarrte außen am Mauerwerk; wo das Mauerwerk dünner war, trat das Zn als Dampf heraus u. verbrannte wieder; dieses Zn war sehr rein, enthielt 0,227 % Pb und 0,013 % Fe. — Ein KELLERMANNscher Ofen soll zur Verhüttung ärmerer, leicht schmelzbarer Erze (Galmei) dienen. — Den oberschlesischen Zinkerzen haftet viel Kalk und Magnesia an, infolgedessen findet sich viel Zink in den Muffelrückständen (Rüumaschen), besonders als Schwefelzink. — Zuletzt wird eine Modifikation des belgischen SIEMENSschen Regenerativofens durch H. und J. W. HEGELER beschrieben, welche bezweckt, innerhalb des Destillierofens eine gleichmäßig hohe Temperatur zu erhalten. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. 53. 625—27. 2/12. 1905. Breslau.)  
BLOCH.

Tosio Watanabe, *Über die Abscheidung des Silbers aus Schwefelsilber im Amalgamationsverfahren*. Der Inhalt dieser Abhandlung ist in der Arbeit von F. W. HINRICHSSEN und T. WATANABE (Festschrift zum 70. Geburtstag von ADOLF WÜLLNER, 214—26; C. 1905. II. 1642) enthalten. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. 53. 558—88. 11/11. 1905. Kioto.)  
BLOCH.

H. Lange, *Die Anwendung des Formaldehyds in Dickmaischbrennereien*. 0,01 % Formaldehyd hemmt schon im hohen Grade die Entw. der schädlichen wilden Milchsäurebakterien; 0,05 % läßt überhaupt keine Schädlinge aufkommen. Verhältnismäßig widerstandsfähig zeigte sich der Pinselschimmel gegen Formalin. Bei Verwendung der den jeweiligen Bedingungen angemessenen Mengen von Formaldehyd wird die Hefe in ihrer Gärtätigkeit erheblich gekräftigt und gestärkt. Auch auf das diastatische Enzym des Malzes übt Formaldehyd eine konservierende u. anregende Wrkg. aus. In gut eingerichteten und bestarbeitenden Betrieben wird die Verwendung des Formaldehyds als Zusatz zur Hefemaische ein gleichmäßigeres u. sicheres Arbeiten zur Folge haben. Die größte Wrkg. aber wird derselbe bei akuten Betriebsstörungen oder in solchen Betrieben aufweisen, wo weniger n. Verhältnisse vorliegen, u. besonders die Reinheit der Gärung zu wünschen übrig läßt. Nach den bisherigen Erfahrungen dürfte für einen einfachen Betrieb von 3000 l Maischraum pro Hefengefäß ein Zusatz von 100 ccm des käuflichen Formaldehyds (auf 1 l Hefemaische 0,5 ccm Formalin) täglich erforderlich sein, so daß für die Gesamtkampagne eine Gesamtmenge von 25 l Formalin als Zusatz für die Hefemaische ausreichen würde. Diese Menge würde sich noch um etwas erhöhen, da auch durch Zusatz geringer Mengen des Antiseptikums zur Hauptmaische der Effekt

noch gesteigert werden kann. Vf. gibt eine genaue Arbeitsvorschrift. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 29. 1—2. 4/1.) PROSKAUER.

J. Effront, *Beitrag zum Studium der Keimung der Getreidekörner*. Um die Bedingungen zu ermitteln, unter denen das an *Amylase* reichste *Malz* erhalten wird, hat Vf. in zahlreichen Verss. die Zu-, bezw. Abnahme des zuckerbildenden (pouvoir saccharifiant = P. S.) und des stärkelösenden Vermögens (pouvoir liquéfiant = P. L.) einer bei verschiedener Behandlung keimenden *Gerste* verfolgt. Eine 5 g Gerste entsprechende Körnerzahl wird zerrieben, in 100 ccm W. verteilt und 1 Stde. bei 60° der Verzuckerung überlassen. Von dem filtrierten Aufguss läßt Vf. 2,5 ccm + 57,5 ccm W. auf 100 ccm einer 1%ig. Lsg. von I. Stärke 1 Stde. bei 60° einwirken, bestimmt die gebildete Maltose und berechnet hieraus P. S. = der durch 1 g Gerste gebildeten Maltose. P. L. (= der durch 1 g Gerste in Lsg. gebrachten Stärkemenge) wird mit einem aliquoten Teil des gleichen Aufgusses unter Verwendung von Reistärke ermittelt. Von den Versuchsergebnissen, über die zum Teil schon berichtet wurde (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 626; C. 1905. II. 1505), ist nachzutragen: Die während des Keimens gebildete *Diastase* bleibt fast gänzlich an das Eiweiß gebunden; die Wanderung nach der Wurzel und den Blättern ist kaum nennenswert. Die Menge der *Diastase*, die von der Beschaffenheit des Kornes abhängt, steht in direkter Beziehung zur Dauer der Keimung und zur Entw. des Blattkeims. Bei 15° muß die Keimung mindestens 10 Tage dauern u. der Blattkeim mindestens 2 mal so lang wie das Korn werden. Ein Malz mit langem Blattkeim zeigt nicht das Maximum der *Diastase* an, wenn das Wachstum beschleunigt wurde, noch weniger ein Malz mit kurzer Plumula, selbst wenn die Keimung sehr langsam geführt wurde. Aus besonderen Gärverss. mit verschiedenen Malzsorten folgert Vf., daß P. L. eine sehr sichere Basis für die Beurteilung eines Malzes liefert, während P. S. nicht immer den wirklichen Gehalt an *Amylase* erkennen läßt, da P. S. durch die während der Keimung gebildeten Aminosäuren beeinflusst wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 23. 508—22; Mon. scient. [4] 20. I. 5—15. November 1905.) MACH.

G. Bode, *Die Einwirkung des Lichtes auf keimende Gerste und Grünmalz*. Gedämpftes blaues Tageslicht befördert die innere Kraft der Keimung und ist daher am meisten geeignet. In gleiche Linie ist elektrisches Licht — Glühlampe mit ihrem wenig aktiven Licht — zu stellen. Hingegen ist ein zerstörender Einfluss auf die *Diastase* erkennbar. Beim Verlauf der Keimung im Dunkeln oder hinter gelbem Glas ist der möglicherweise schädigende Einfluss des Lichtes auf die gebildete *Diastase* ausgeschaltet. Letztere Art der Keimung eignet sich demnach mehr für die Brennerei, erstere für die Brauerei. (Wchschr. f. Brauerei 22. 785 bis 786. 30/12. 1905.) WOY.

A. Pfuhl, *Über Ameisensäure*. Vf. hat mit der Verwendung von *Ameisensäure* an Stelle von *Milchsäure* als Hilfsbeize für Chromsud keine guten Erfahrungen gemacht; die entwickelten Farben waren nicht so walk- u. pottingecht als die unter Zugabe von *Milchsäure* hergestellten. (Färberzeitung 17. 7. 1/1.) PRAGER.

C. Schwalbe, *Alte und neue Zeugdruckverfahren*. Demonstrationsvortrag, gehalten vor dem Oberrheinischen Bezirksverein deutscher Chemiker in Darmstadt am 11/11. 1905. (Z. f. angew. Ch. 19. 81—86. 19/1.) PRAGER.

E. Böttiger und G. Petzold, *Zur Kenntnis des technischen Anilinoxydations-schwarz*. Im Anschluß an ihre erste Abhandlung (Färberzeitung 16. 227; C. 1905.



II. 721) machen die Vff. weitere Mitteilungen über das technische *Anilinoxidations-schwarz*. Nach ihren Verss. besteht die Ansicht, daß das Alkalichromat das weniger vergrünliche Chromat des Emeraldins bilde, zu Unrecht. Irrig ist auch die Ansicht, daß Dichromat auf das Emeraldin je nach Acidität und Temperatur eine chemische Wrkg. ausübe, welche Unvergrünlichkeit hervorrufen soll. Aus den Verss. der Vff. folgt, daß k., saure Chromatlgg. so gut wie keinen Einfluß bezüglich Nuance und Vergrünlichkeit auf Emeraldin ausüben, bei 80° und höher verschiebt sich die Nuance nach Braun, die Vergrünlichkeit wird etwas geringer, von Unvergrünlichkeit kann aber keine Rede sein. Auch andere Oxydationsmittel, wie  $\text{KMnO}_4$  in saurer Lsg., Ammoniumpersulfat, Chlorkalklg. vermochten Emeraldin nicht in ein höheres, unvergrünliches, schwarzes Oxydationsprod. überzuführen. Wie die Vff. bereits in der ersten Abhandlung mitgeteilt haben, entsteht technisch unvergrünliches Schwarz aus Emeraldin nur bei Ggw. von Anilinsalz, Säure u. Dichromat. Auf Grund neuerer Verss. ist diese Anschauung dahin zu präzisieren, daß das Emeraldin einen Teil des Anilinsalzes zur B. des technischen Oxydations-schwarz verbraucht, während der andere Teil sich als Färbeschwarz über das Oxydationsschwarz lagert.

Ein absol. unvergrünliches Anilinschwarz gibt es nach den Vff. überhaupt nicht. Oxydationsmittel führen Emeraldin wohl in ein höher oxydiertes, unvergrünliches Prod. über, dessen Chromat aber nicht mehr schwarz, sondern rötlichbraun aussieht. Bei allen Nachoxydationen des Anilinschwarz wird ein Teil desselben in diesen braunen Körper übergeführt, welcher die Nuance des Schwarz verschlechtert, die Vergrünlichkeit hingegen scheinbar herabsetzt, indem durch Mischung des entstehenden Braun und des aus gewöhnlichem Anilinschwarz resultierenden Grün ein dem Auge schwärzer erscheinendes Braunoliv entsteht. (Färberzeitung 17. 17—19. 15/1.)

PRAGER.

W. Vaubel und O. Scheuer, *Über die Aufnahme von mehr als einem Molekül Diazo-, bezw. Tetrazoverbindung bei der Bildung von Azofarbstoffen*. W. VAUBEL hat früher (Chem.-Ztg. 21. 668; C. 97. II. 719) beobachtet, daß die Baumwolle direkt färbenden Farbstoffe die Eigenschaft haben, sich mit einem oder mehr als einem Mol. Tetrazoverb. zu unl., braunen bis schwarzen Körpern zu vereinigen. Die Einw. findet ohne nennenswert N-Entw. statt; auch ist nach einiger Zeit keine freie Diazo- oder Diazoaminogruppe nachweisbar. Diazoverbb. wirken nicht so wie die Tetrazoverbb. Auch ist die Einw. dieser letzteren auf Monoazofarbstoffe sehr gering. Vff. untersuchten die Einw. von 3 Mol. *Tetrazodiphenyl* auf 1 Mol. *R-Salz*. Der S-Gehalt des Reaktionsprod. beträgt 6,5%, während sich für  $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})_2 + 3\text{N}_4\text{C}_{11}\text{H}_9$  6,87% berechnet, die Sulfogruppe ist also nicht abgespalten. Beim Erhitzen mit HCl gibt das Kuppelungsprod. keinen N. Es soll noch weiter untersucht werden. (Ztschrft. f. Farbenindustrie 5. 1—2. 1/1. Darmstadt. Lab. von W. VAUBEL.)

PRAGER.

B. Bernard, *Über verschiedene Ersatzstoffe der natürlichen Seide*. (Z. f. angew. Ch. 19. 86—89. 19/1. — C. 1905. I. 1675.)

BLOCH.

Felix B. Ahrens, *Neue Bestandteile des Steinkohlenteers*. In der Fraktion 20 bis 30° eines Benzolvorlaufs wurde *Butylen* und eine schwefelhaltige Substanz aufgefunden, welche dem  $\text{CS}_2$  nahe steht, aber nicht damit identisch ist; ihre Zus. ist noch nicht ermittelt. Aus der Fraktion 30—40° wurde *Amylen* isoliert. Von basischen Bestandteilen der Steinkohlenteers isolierte Vf.  $\alpha, \beta$ -*Dimethylpyridin* aus dem von der chem. Fabrik für Teerprodd. in Erkner in den Handel gebrachten „ $\alpha, \beta$ -Pikolin“. Das  $\alpha, \beta$ -*Dimethylpyridin* siedet bei 162—163°; das Pikrat hat den

F. 183° u. ist fast unl. in A. u. W. — Über die Isolierung von  $\gamma$ -Pikolin ist vom Vf. in Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 155; C. 1905. I. 451 ausführlicher berichtet worden. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. Teil. 1. Hälfte. 137—38. [20/9.\* 1904.] Vortrag, gehalten auf der 76. Versammlung zu Breslau.) PRAGER.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

**Kl. 12m. Nr. 166767** vom 11/11. 1904. [21/12. 1905].

P. Römer, Bernburg a. S., *Verfahren zur Aufschließung von Chromeisenerzen mittels Alkalicarbonats ohne Zuschläge*. Die Aufschließung des Chromeisenerzes mittels Alkalicarbonats geschieht nun in der Weise, daß man ein Schmelzen der Masse zu einem dünnen Fluß unmöglich macht. Dies wird dadurch erreicht, daß man das Erz zunächst mit einer theoretisch unzureichenden Menge von Soda oder Pottasche versetzt, so daß nur ein Teil des Erzes in Chromat verwandelt wird, der andere Teil aber gewissermaßen als Zuschlag dient, die M. locker erhält und dem Sauerstoff der Luft Zutritt gewährt. Der Auslaugrückstand dieser ersten Schmelzmasse wird nun ein zweites Mal mit Soda oder Pottasche versetzt und abermals im Flammofen geglüht. Das zweite Mal wendet man so viel Soda oder Pottasche an, daß sämtliches Chromoxyd des noch im Rückstand befindlichen Chromerzes in l. Alkalichromat verwandelt werden kann. Durch das aus dem Erz herrührende Eisenoxyd, die Magnesia und die sonstige Gangart wird diesmal das Zusammenfließen der M. verhindert. Dieser zweite Prozeß geht bei niedrigerer Temperatur vor sich als der erste.

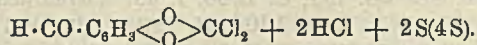
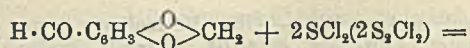
**Kl. 12o. Nr. 165613** vom 9/10. 1904. [27/11. 1905].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung der 5-Nitro-1-benzaldehyd-2-sulfosäure aus 5-Nitro-2-chlor-1-benzaldehyd und Alkalisulfiten*. Gemäß Patentschrift 94504 (C. 98. I. 358) entsteht die 5-Nitro-1-benzaldehyd-2-sulfosäure durch Kochen des 5-Nitro-2-chlor-1-benzaldehyds mit wss. Alkalisulfiten. Das Verf. hat sich als technisch unbrauchbar erwiesen, da sich große Mengen von Nebenprodd., die diazotierbar sind, bei dieser Arbeitsweise bilden. Es wurde nun gefunden, daß die gewünschte Nitroaldehydsulfosäure sich in fast quantitativer Ausbeute erhalten läßt, wenn man unter Vermeidung der Einw. wss. Alkalisulfite auf den Nitrochloraldehyd diesen letzteren in alkoh., bezw. wss.-alkoh. Lsg. in Anwesenheit von in der Lsg. unl. suspendierten Alkalisulfiten erhitzt. Es entstehen bei diesem Verf. nur ganz geringe Mengen diazotierbarer Körper.

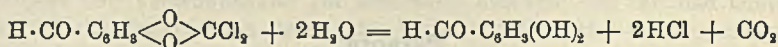
**Kl. 12o. Nr. 165727** vom 18/19. 1904. [9/12. 1905].

Schimmel & Co., Miltitz-Leipzig, *Verfahren zur Darstellung von Protocatechu- aldehyd aus Piperonal oder Piperonalchlorid*. Während bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Piperonal bekanntlich Dichlorpiperonalchlorid,  $\text{Cl}_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\langle\text{O}\rangle\text{CCl}_2$ , entsteht, wird bei der Einwirkung von Schwefelhalogenverbb. auf Piperonal nicht die Aldehydgruppe, sondern nur die Methylengruppe halogenisiert. Die Rk. kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

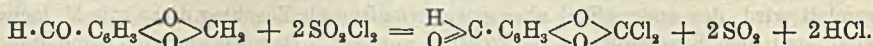




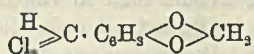
Beim Kochen mit W. zerfällt der entstandene gechlorte Methylenäther, das Dichlorpiperonal, in *Protokatechualdehyd*, Salzsäure und Kohlensäure:



Es ist nicht nötig, fertig gebildeten Chlorschwefel zu verwenden, sondern man kann auch den Halogenschwefel während der Einw. auf Piperonal entstehen lassen. Beispielsweise kann man in ein Gemisch von Piperonal mit Schwefel, auf etwa 130° erhitzt, Chlor einleiten bis zur Beendigung der Rk. und darauf wie oben das Rk.-Prod. durch Kochen mit W. zers. Oder man kann in ein auf etwa 130° erhitztes Gemisch von Piperonal und Schwefel Brom eintropfen lassen oder in das Gemisch Bromdampf einleiten und dann durch Kochen mit W. zers. An Stelle der Halogenverbb. des Schwefels ist auch Schwefelsäurechlorid (Sulfurylchlorid) verwendbar. Es chloriert ebenso wie die Halogenschwefelverbb. nicht die Aldehydgruppe, sondern nur die Methylengruppe im Sinne folgender Gleichung:



Mit gleichem Erfolge wie Piperonal kann auch Piperonalchlorid (siehe neben-



stehende Formel) in der angegebenen Weise in Dichlorpiperonalchlorid verwandelt und dieses in der bekannten Weise in Protokatechualdehyd,

Salzsäure und Kohlensäure gespalten werden.

**Kl. 12o. Nr. 165897** vom 16/8. 1904. [13/12. 1905].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Isovaleriansäurebenzylester.** Wenn man Benzylalkohol oder seine Derivate mit Isovaleriansäure oder ihren Derivaten nach einer der für die Darst. von Estern üblichen Methoden verestert, so entsteht *Isovaleriansäurebenzylester* der Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , ein farbloses, angenehm riechendes Öl,  $K_{p_{25}} 136^\circ$ , das als Sedativum therapeutische Verwendung finden soll. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. aus Benzylchlorid und isovaleriansaurem Natrium, aus Benzylalkohol und Isovalerylchlorid in Ggw. von Pyridin, aus Isovaleriansäure, Benzylalkohol und konz. Schwefelsäure, aus Benzylchlorameisensäureester,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ , und isovaleriansaurem Natrium und aus Isovaleriansäureanhydrid und Benzylalkohol.

**Kl. 12o. Nr. 165980** vom 22/11. 1904. [27/11. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 160273 vom 6/11. 1903; früheres Zus.-Pat. Nr. 164612; vgl. C. 1905. II. 1751.)

**Arnold Voswinkel, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Tannins mit Formaldehyd und Säureamiden.** Bei dem Verf. des Hauptpatents kann der Harnstoff und das Urethan durch andere aliphatische Säureamide ersetzt werden, da das *Tannin* auch befähigt ist, sich mit aliphatischen *Säureamiden* und *Formaldehyd* zu Methylen-Tannin-Säureamiden zu kondensieren.

Diesen Prodd. kommt die nachstehende allgemeine Formel zu:  $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_1, \text{H}_5, \text{O}_2 \end{array} \right\rangle$ . Die Kondensation geht hier wesentlich langsamer vor sich; man arbeitet daher am besten mit Kondensationsmitteln, wie wss. Salzsäure. *Methylentanninformamid* aus

Tannin, Formaldehyd, Formamid und wss. Salzsäure von der Formel  $C_{16}H_{13}O_{10}N$  ist ein hellbraunes Pulver, unl. in W. u. A. Diese Verb., sowie die entsprechenden Verb. aus Acetamid und Propionamid haben keinen scharfen F., sie bräunen sich bei ungefähr  $200^{\circ}$ , um sich bei weiterem Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung zu zers. In Lsgg. von kohlen-sauren Alkalien, von Borax wie auch essigsau-rem Natrium sind die Präparate ll. und können hieraus durch SS. wieder unverändert ab- geschieden werden.

**Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 165984** vom 8/8. 1903. [18/12. 1905].

Simon Gärtner, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung eines in Wasser löslichen Polychlorals*. Es wurde gefunden, dafs man durch Einw. von Pyridin oder anderen Aminen auf Chloral in der Kälte und Behandeln des Prod. mit Mineralsäuren zu einem einheitlichen und beständigen Polychloral,  $(C_2OHCl_3)_x$ , gelangt, welches hyp- notische Wrkg. besitzt und ein sehr brauchbares Schlafmittel bildet.

Zur Darst. dieses Polychlorals versetzt man beispielsweise Chloral unter energischer Kühlung mittels Eis und Rühren tropfenweise mit Pyridin, bis die M. zu erstarren beginnt, und rührt dann weiter, bis sie völlig hart geworden ist. So- dann zerkleinert man rasch die schneeweisse M. und schüttelt sie etwa 50 Minuten lang mit der Hälfte ihres Gewichtes an verd. Salzsäure oder anderen SS., saugt die Fl. von dem Unl. sofort scharf ab und wäscht mit k. W. nach, bis das W. nicht mehr sauer reagiert. Das erhaltene Prod. preßt man gut ab, zerkleinert und trocknet es (zweckmäfsig im Vakuum) über konz. Schwefelsäure oder Phosphor- pentoxyd. An Stelle von Pyridin kann man auch andere Amine, wie Allylamin etc., zum Polymerisieren des Chlorals verwenden. Trimethylamin darf nur in Ggw. von verdünnend wirkenden, indifferenten Lösungsmitteln zur Polymerisation verwendet werden. Wesentlich für das Ergebnis des Verf. ist, dafs das rohe Polymerisations- prod. nur in Ggw. von SS. mit W. in Berührung kommt. Das so hergestellte *Polychloral* ist eine weisse, nach Chloral riechende Substanz, welche sich von den schon bekannten Polychloralen dadurch unterscheidet, dafs sie sich bereits in W. und A. von gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen rascher vollständig löst unter B. von Chloralhydrat, bezw. Chloralalkoholat. Es verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schm., allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird durch Alkalien glatt in Chlf. und Ameisensäure gespalten. Es besitzt eine stark hypnotische Wrkg., wirkt daneben auch anästhesierend und ist weniger giftig als Chloralhydrat.

**Kl. 12<sup>p</sup>. Nr. 164663** vom 6/12. 1900. [9/12. 1905].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Wis- mutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen*. Das Verf. zur Darst. von kolloidalen *Wismutoxydpräparaten* besteht darin, dafs man die nach den Patenten 129031 und 133587 (vergl. C. 1902. I. 687 und II. 491) darstellbaren Natrium- salze von Eiweisspaltungsprodd. mit bestimmten Mengen l. Wismutsalze und mit überschüssigen Mengen kohlen-sauren oder ätzenden Alkalis versetzt und die so gebildeten kolloidalen Lsgg. durch Diffusion gegen W. reinigt. Der Gehalt der Präparate an Wismutoxyd hängt in erster Reihe von der angewendeten Menge des Wismutsalzes ab, es üben aber auch die als Ausgangsmaterial gewählten Eiweifs- prodd. und die Arbeitsbedingungen einen Einflufs auf den Gehalt der Präparate an Wismutoxyd aus. Bei Verwendung von Eiweisspaltungsprodd. mit niedrigerem Mol.-Gew., die daher ein gröfseres Alkalibindungsvermögen besitzen, können auch Präparate mit einem Wismutgehalt bis zu 40% erhalten werden. Die in der Patentschrift genauer beschriebenen Präparate aus lysalbinsau-rem Natrium enthalten 11, bezw. 20% Wismut; sie stellen helle, gelbe bis braungelbe Pulver dar, die in





wobei R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> Wasserstoffatome, gleiche oder verschiedene einwertige Radikale bedeuten können. Die so entstandenen Pyrimidinderivate lassen sich durch ammoniakabspaltende Mittel in die entsprechenden Barbitursäuren überführen, von denen besonders die am Kohlenstoff alkylierten Prodd. als Schlafmittel technischen Wert besitzen. *2,4,6-Triaminopyrimidin*, aus Malonitril und Guanidin, kristallisiert mit Kristallalkohol in farblosen Nadeln, schm. bei 252° (korr.) reagiert stark auf Phenolphthaleinpapier, gibt mit verd. Mineralsäuren wl. Salze, mit Essigsäure u. Natriumnitrit einen hellvioletten Nitrosokörper. *5-Monoäthyl-2,4,6-triiminopyrimidin* aus Monoäthylmalonitril und Guanidin, schm. bei 190° (korr.) reagiert stark alkal. und ist ll. in W. *5-Diäthyl-2,4,6-triiminopyrimidin*, aus Diäthylmalonitril u. Guanidin, schm. gegen 240° unter Aufschäumen, es ist in W. und verd. SS. ll. und reagiert stark alkalisch. *2-Äthyl-5-diäthyl-2,4,6-triiminopyrimidin* aus Diäthylmalonitril und Methylguanidin kristallisiert aus A. in A. enthaltenden würfelförmlichen harten Kristallen, die bei 172° unter Aufschäumen schm. Das *Cyanpyrimidinderivat*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>, aus Diäthylmalonitril und Dicyandiamid bildet farblose Prismen (aus Amylalkohol), F. 183° (korr.), wl. in W. und Alkalien, in verd. Salzsäure l. Dieselbe Verbindung C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub> entsteht beim Erhitzen von Diäthylmalonitril mit Biguanid und alkoh. Natriumäthylat.

**Kl. 12 p. Nr. 165693** vom 11/2. 1904. [20/11. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 156385 vom 12/7. 1903; vgl. C. 1905. I. 58.)

**E. Merck**, Darmstadt, *Verfahren zur Überführung von 5-alkylierten Diamino-oxy- und Triaminopyrimidinen in die entsprechenden Barbitursäurederivate*. Die vorliegende Abänderung des durch Patent 156385 geschützten Verf. zur Darst. der Barbitursäure und ihren Homologen besteht darin, dafs man an Stelle des 2,6-Dioxy-4-aminopyrimidins oder dessen Derivaten hier 5-Mono- u. 5-Dialkyl-4,6-diamino-2-oxy-, bezw. 4,6,2-triaminopyrimidine (Di- und Triiminoalkylbarbitursäuren) zwecks Überführung in die entsprechenden Alkylbarbitursäuren mit wss. SS. erhitzt. — So gewinnt man *Diäthylbarbitursäure* aus dem bei 272° schm. *5-Diäthyl-2-oxy-4,6-diaminopyrimidin* (aus Diäthylmalonitril und Harnstoff), sowie aus dem bei 240° schm. *5-Diäthyl-2,4,6-triiminopyrimidin* (aus Diäthylmalonitril und Guanidin). — *5-Monoäthyl-2,4,6-triiminopyrimidin* vom F. 190° (korr.) (aus Monoäthylmalonitril und Guanidin) gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 115—120° *Monoäthylbarbitursäure*, F. 194°. Das aus Monopropylcyanacetamid durch Erhitzen mit Phosphor-pentoxyd im Vakuum erhältliche *Monopropylmalonitril* (farbloses, schwach riechendes Öl, Kp<sub>750</sub>. 210°) gibt mit Harnstoff in Ggw. von Natriumäthylat *5-Monopropyl-2-oxy-4,6-diaminopyrimidin*, farblose Kristalle, die sich bei 300° zers., ohne zu schm., ll. in SS. und in Alkalien, wl. in h. W., A. oder Ä.; beim Erhitzen mit 20%ig. Salzsäure auf 120° entsteht *Monopropylbarbitursäure*, F. 208° (korr.).

**Kl. 12 p. Nr. 165898** vom 9/6. 1904. [27/11. 1905].

**J. D. Riedel**, Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Darstellung der Bromalkylate des Morphins*. Es wurde gefunden, dafs man durch Überführung des Morphins in die Bromalkylate zu Verbb. gelangt, welche von narkotischer Wrkg. sind, daneben aber durch geringere Giftigkeit vor der ursprünglichen Alkaloidbase sich vorteilhaft auszeichnen. Die leichtere Löslichkeit bei guter Kristallisationsfähigkeit ist ein weiterer Vorzug dieser neuen quaternären Salze. Diese Bromalkylate lassen sich in bequemer Weise aus Morphin entweder unmittelbar durch Einw. der betreffenden Alkylbromide oder durch Umsetzung der Dialkylsulfat-additionsprodd. des Morphins mit Bromsalz- oder Bromwasserstoffgg. herstellen. Weitere Darstellungsweisen der Bromalkylate des Morphins sind in der bekannten Umsetzung der quaternären Alkyljodide und -sulfate und in der Neutralisation der



Alkylmorphiniumbasen mit Bromwasserstoffsäure gegeben. — *Morphinbrommethylat* bildet farblose, feine Nadeln, die bei 260° zusammensintern u. bei 265—266° schm.; es ist ll. in w. W., in k. W. etwa im Verhältnis 1 : 20; in starkem A. und in Chlf. ist es wl., in Ä. unl. — *Morphinbromäthylat* kristallisiert in farblosen Nüdelchen, F. 245°, ll. in W., wl. in A.

**Kl. 12q. Nr. 165650** vom 4/11. 1904. [28/11. 1905].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von 5-Nitro-2-aminophenol.** Das als Ausgangsmaterial bei der Herst. von Farbstoffen verwendbare *5-Nitro-2-aminophenol*, das bisher nur vom Diacetyl-o-aminophenol ausgehend dargestellt werden konnte, wird nun in sehr guter Ausbeute erhalten, wenn man *Äthenyl-o-aminophenol* in schwefelsaurer Lsg. nitrirt u. das entstandene *Nitroäthenyl-o-aminophenol*, z. B. durch Erwärmen mit Salzsäure, aufspaltet.

**Kl. 12q. Nr. 165728** vom 18/8. 1903. [24/11. 1905].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Amino-, bezw. Alkylamino- und Arylaminoanthrachinonen und ihren Derivaten.** Amino-, bezw. Alkylamino- und Arylaminoanthrachinone und ihre Derivate, welche als Ausgangsmaterialien bei der Herst. von Farbstoffen dienen sollen, werden erhalten, wenn man auf Anthrachinonaryläther (Pat. 158 531; C. 1905. I. 1517) oder Anthrachinonthioaryläther (Pat. 116 951; C. 1901. I. 210), bezw. Derivate dieser Körper Ammoniak, bezw. Mono- und Dialkylamine oder primäre Arylamine einwirken läßt. Andere am Anthrachinonkern haftende negative Radikale werden event. mit ersetzt; diese Substitutionen können auch stufenweise erfolgen. So erhält man beim Erhitzen des *Erythrooxyanthrachinonphenyläthers* mit *Methylaminpyridinlg.* das bekannte *α-Methylaminoanthrachinon* (Pat. 144 634; C. 1903. II. 750); mit *Anilin* das bekannte *α-Phenylaminoanthrachinon* (Pat. 115 048; C. 1900. II. 1093); mit *β-Naphtylamin* das bisher aus *α-Monohalogenanthrachinon* und *β-Naphtylamin* erhaltene *1,3-Naphtylaminoanthrachinon* (s. auch Pat. 142 052; C. 1903. II. 80); aus *Anthrarufindiphenyläther* und *Monomethylaminpyridinlg.* das bekannte s. *1,5-Dimethyldiaminoanthrachinon* (Pat. 144 634); aus *Anthrarufindiphenyläther* und *Dimethylaminpyridinlg.* das *1-Dimethylamino-5-phenoxyanthrachinon*, das bereits aus *1-Nitro-5-dimethylaminoanthrachinon* u. *Phenol* erhalten hat (vgl. Pat. 158 531; C. 1905. I. 1517), F. 147—149°; aus *Anthrarufindiphenyläther* u. *p-Toluidin* das *1,5-Di-p-tolylaminoanthrachinon* (Pat. 106 227; C. 1900. I. 740); aus *Chryszazindiphenyläther* und *Monomethylaminpyridinlg.* das s. *1,8-Dimethylaminoanthrachinon* (Pat. 144 634); aus *Chryszazindiphenyläther* und *Dimethylaminpyridinlg.* das *1-Dimethylamino-8-phenoxyanthrachinon*, F. 127—128°; aus *Chryszazindiphenyläther* und *Anilin* das *1-Phenoxy-8-phenylaminoanthrachinon*, lange glänzende Nadeln, F. 173 bis 174°; aus dem nach Pat. 116 951 aus *p-Thiokresol* und *1,8-Dinitroanthrachinon* erhältlichen *Chryszazin-di-p-thiokresoläther* und *Methylaminpyridinlg.* das s. *1,8-Dimethyldiaminoanthrachinon* (Pat. 144 634) in dunkel glänzenden Blättchen; aus dem nach Pat. 158 531 durch Ersatz einer Nitrogruppe im *1,8-Dinitroanthrachinon* gegen den Orthokresolrest erhältlichen *1-Nitro-8-oxyanthrachinon-o-kresyläther* u. *Methylaminpyridinlg.* das s. *1,8-Dimethyldiaminoanthrachinon* (Pat. 144 634); aus dem nach Pat. 116 951 aus *p-Thiokresol* u. *1,5-Dinitroanthrachinon* erhältlichen *1-Nitro-5-p-thiokresoläther* und *Dimethylaminpyridinlg.* das *1,5-Tetramethyldiaminoanthrachinon* (Pat. 136 777; C. 1902. II. 1372); aus *1-Phenoxy-5-anthrachinonsulfosäure* (Pat. 158 531) und *Monomethylaminlg.* das s. *1,5-Dimethyldiaminoanthrachinon* (Pat. 144 634) u. aus *1-phenoxy-5-anthrachinonsulfosaurem Ammonium* u. *Ammoniak* das *1,5-Diaminoanthrachinon*.

Kl. 12 q. Nr. 166600 vom 9/12. 1904. [19/12. 1905].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin, *Verfahren zur Nitrierung von m-Diarylsulfodiamiden*. Wie nach den Patt. 157 859 und 163 516 (vgl. C. 1905. I. 415 und II. 1207) Arylsulfoamide, so lassen sich nun auch die *m-Diarylsulfodiamide* durch Einw. verd. Salpetersäure in der Weise nitrieren, daß eine Nitrogruppe in p-Stellung zu einer der beiden Arylsulfoaminogruppen eintritt; dabei ist es gleichgültig, ob beide p-Stellungen zu den Arylsulfoaminogruppen frei sind, oder ob eine derselben besetzt ist. In jedem Falle tritt nur eine Nitrogruppe in den Kern ein. Isomere Mononitroverb. oder Dinitroderivate entstehen nicht oder nur in minimalen Mengen. Die Nitrierung geschieht in gleicher Weise in wässriger Suspension oder in Gegenwart eines Lösungsmittels. Die Diarylsulfodiamide erhält man nach dem üblichen Verfahren, indem man auf 1 Molekül des betreffenden *m*-Diamins 2 Molekül Arylsulfochlorid und die entsprechende Menge Soda einwirken läßt. So erhält man aus dem aus *p*-Toluolsulfochlorid und *m*-Phenylendiamin gebildeten *p*-Tolylsulfo-*m*-phenylendiamin (weiße Kriställchen, F. 172°) das bei 169° schmelzende *p*-Nitroderivat,  $C_6H_3(NH \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_{1,3} \cdot (NO_2)^4$  (braungelbe Kriställchen, F. 169°), aus dem durch Abspaltung der beiden *p*-Tolylsulfogruppen das Nitro-*m*-phenylendiamin,  $C_6H_3(NH_2)_{1,3} \cdot (NO_2)^4$ , entsteht. — Aus dem aus demselben Sulfochlorid und *m*-Toluyldiamin gebildeten *Di-p-tolylsulfo-m-toluyldiamin* (weiße Nadelchen, F. 192°) erhält man das bei 210° schm., gelbe Kristalle bildende Nitroprod.  $C_6H_2(NH \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_{1,3} \cdot (CH_3)^4 \cdot (NO_2)^6$ , das durch Abspaltung der Tolylsulfogruppen das mit dem *2,4-Diamino-5-nitro-1-toluol* identische Nitro-*m-toluyldiamin* liefert. Aus dem aus demselben Sulfochlorid u. dem *p*-Chlor-*m*-phenylendiamin gebildeten Disulfamid,  $C_6H_3(NH \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_{1,3} \cdot Cl^4$  (weiße Prismen, F. 215°), erhält man das Nitroderivat,  $C_6H_3(NH \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_{1,3} \cdot Cl^4 \cdot (NO_2)_6$  (gelbe Prismen, (F. 196°). Aus dem aus Benzolsulfochlorid u. *m*-Toluyldiamin gebildeten *Diphenylsulfo-m-toluyldiamin* (weiße Nadelchen, F. 191°) erhält man das Nitroprod.  $C_6H_3(NH \cdot O_2S \cdot C_6H_5)_{1,3} \cdot (CH_3)^4 \cdot (NO_2)^6$  (gelbe Prismen, F. 185°). Die Nitrodiarylsulfodiamide sind in W. wl., aber ll. in Alkalien u. in kohlensauren Alkalien; durch Reduktion gehen sie in die entsprechenden Aminoverbb. u. durch Abspaltung der Arylsulfogruppen, wie gezeigt, in die entsprechenden Nitrodiamine über. Die so entstehenden Amino-, bezw. Nitroaminoverbb. sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden.

Kl. 12 q. Nr. 166748 vom 17/1. 1904. [28/12. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 156762 vom 8/9. 1903; vgl. C. 1905. I. 313.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonmethyläthern*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß man zwecks Gewinnung des  $\beta$ -Oxyanthrachinonmethyläthers die dort verwendeten Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäuren durch die Anthrachinon- $\beta$ -mono-sulfosäure ersetzt.

Kl. 16. Nr. 165976 vom 17/1. 1902. [2/12. 1905].

**Hermann S. Gerdes jr.**, Bremen, *Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels aus Torf und dergl.* Das Verf. bezweckt die Herat. eines l. humussaure Salze in Verb. mit Silikaten u. Phosphaten enthaltenden Düngemitteln u. bezweckt, Phosphate u. insbesondere Silikate in einen Zustand zu bringen, der ihre leichte Verwendbarkeit als Düngemittel dadurch sichert, daß ein Zusammenbacken u. Erhärten verhindert wird und somit die Streufähigkeit und die Möglichkeit der feinsten Verteilung dauernd erhalten bleibt. Zugleich wird die Assimilierbarkeit der Silikate u. Phosphate ganz besonders günstig beeinflusst. Zu dem Ende macht man zunächst humose oder Humussäure enthaltende Stoffe, wie verweste Tier- oder Pflanzen-



körper, Braunkohle, Torf, Schwarzmoor oder Humuserde in bekannter Weise dadurch, daß man sie mit Lsgg. von kautistischen oder kohlen-sauren Alkalien behandelt. Die so erhaltene feuchte M. gelangt hauptsächlich als Ganzes zur Verwendung, doch kann sie auch ausgelaugt werden, und die erhaltene Lsg. als solche allein Verwendung finden. Im ersteren Falle wird die durch Alkalien l. gemachte feuchte humose Masse mit den Silikaten oder Phosphaten (auf 50 Gewichtsteile humoser Stoffe 50 Gewichtsteile Silikate oder Phosphate) oder Mischungen derselben gemengt und gründlich durchgearbeitet. Die erhaltene M. kann direkt als Düngemittel verwendet, nötigenfalls aber auch zuvor getrocknet und gemahlen werden.

**Kl. 21b. Nr. 166369** vom 11/12. 1904. [15/12. 1905].

**Thomas Alva Edison, Llewellyn Park (V. St. A.), Nickelsauerstoffverbindungen enthaltende und mit besserleitenden Stoffen versetzte wirksame Masse für positive Pol-elektroden von alkalischen Sammlern.** Der aus Nickelhydroxyd u. Schuppengraphit bestehenden aktiven M. des EDISONschen alkal. Stromsammlers wird eine geringe Menge (ca. 6%) *Wismuthydroxyd* beigemischt, wodurch die Kapazität der M. bis zu 20% erhöht werden soll. Das Wismuthydroxyd kann der fertigen M. zugemischt oder aber gleichzeitig mit dem Nickelhydroxyd gefällt werden.

**Kl. 21c. Nr. 166370** vom 25/4. 1903. [15/12. 1905].

**Chemisch-technische Fabrik, Dr. Alb. R. W. Brand & Co., G. m. b. H., Charlottenburg, Verfahren zur Erhöhung der elektrischen Isolationsfähigkeit von Marmor.** Die elektrische Isolationsfähigkeit von natürlichem Marmor, um ihn besser zur Herst. elektrischer Schalttafeln geeignet zu machen, wird nun dadurch erhöht, daß Lsgg. fester oder festwerdender, nicht flüchtiger isolierender Stoffe wie Asphalt, Paraffin, Kautschuk, Guttapercha, Leinöl und andere trocknende und verharzende Öle in den Marmor, in üblicher Weise durch abwechselndes Vakuum u. Druck eingeführt werden, worauf das Lösungsmittel verdunstet wird.

**Kl. 21h. Nr. 166160** vom 18/11. 1903. [15/12. 1905].

**David Ranken Shirreff Galbraith, Remuera (Auckl.) u. William Stewart, Auckland (Neuseeland), Verfahren und Einrichtung zur Behandlung von pulverförmigen Erzen und dergl. im elektrischen Ofen.** Zur Behandlung pulverförmiger Erze, Metalloxyde im elektrischen Ofen läßt man nun das in bekannter Weise regenartig im Ofen niederfallende Material auf den Ofen in mehreren Lagen übereinander rostartig durchziehende u. zueinander versetzt angeordnete, nicht leitende, mit flachen Scheiteln versehene Ablenker auffallen, wobei es sich selbst als Widerstand zwischen die an den Enden dieser Ablenker liegenden Elektroden einschaltet. Infolgedessen wird es bei dem unter Schmelzen erfolgenden langsamen Herabgleiten von Ablenkerreihe zu Ablenkerreihe gleichmäßig erhitzt u. gut durchmischt. Dabei erhalten die zur Zerlegung des pulverförmigen Schmelzgutes in getrennte Ströme dienenden, aus Isolationsmaterial hergestellten Ablenker eine solche Gestalt, daß das auf sie auffallende Gut auf den Scheiteln aufrufen und hier durch Berührung mit an den Enden der Ablenker angeordneten Polen einer Elektrizitätsquelle sich selbst als Widerstand einschaltend Stromkreise schliessen muß. Dadurch wird es selbst nur während seines Aufliegens auf den Scheiteln der Ablenker, ohne daß diese selbst beträchtlich erhitzt werden, hoch erhitzt und event. geschmolzen, um hierauf in Ströme zerlegt auf die nächst tiefer liegenden Ablenker aufzufallen.

**Kl. 21h. Nr. 166374** vom 23/1. 1904. [12/12. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 164802 vom 23/12. 1903; vgl. C. 1905. II. 1760.)

**Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und Walther Nernst, Göttingen, Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung von**

*elektrischen Heizkörpern aus Legierungen von Silicium, Titan, Zirkon oder Thor.* Das Verf. des Hauptpatents wird nun dahin abgeändert, daß das Bindemittel gleichzeitig den leitenden Bestandteilen beigemischt und mit diesen — gegebenenfalls nach vorheriger Formgebung — zusammengeschmolzen wird.

**Kl. 22a. Nr. 165743** vom 9/7. 1904. [13/12. 1905].

**Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken, vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe.** Von Diazoderivaten aus o-Aminonaphtolen ist bis jetzt erst der Diazokörper aus der 2-Amino-3-naphtol-6-sulfosäure mit 1-Phenyl-5-pyrazolonen, welche in der 4 Stellung nicht substituiert sind, gekuppelt worden (Pat. 134162; vgl. C. 1902. II. 918). Nun wurde aber gefunden, daß die Diazokörper, sowohl der unnitrierte als auch der nitrierte, aus der 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure, die nach der französischen Patentschrift 349989 und dem Pat. 164665 (vgl. S. 108) technisch noch bedeutend leichter zugänglich geworden sind, wie die 2-Diazo-3-naphtol-6-sulfosäure, sich sehr leicht mit den oben erwähnten 1-Phenyl-5-pyrazolonen kuppeln und so sehr wertvolle Farbstoffe liefern, welche von den Farbstoffen der 2-Diazo-3-naphtol-6-sulfosäure, deren Wollfärbungen durch Nachchromieren nur braunrotgelbe Nuancen liefern, in vorteilhafter Weise durch die lebhaft roten Nuancen ihrer mit Bichromat nachbehandelten Färbungen sich unterscheiden.

**Kl. 22a. Nr. 166768** vom 8/8. 1902. [9/12. 1905].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe aus 1,5-Dioxynaphtalinmonosulfosäuren.** Die nach Pat. 157786 (C. 1905. I. 481) aus o-Aminophenolsulfosäuren und deren Derivaten einerseits und 1,5-Dioxynaphtalin andererseits erhaltenen o-Oxymonoazofarbstoffe liefern beim Nachchromieren schwarze Farblacke von tadelloser Pottingechtheit. Es hat sich nun aber herausgestellt, daß auch diejenigen Farbstoffe aus o-Aminophenolsulfosäuren und deren Derivaten, zu deren Herst. an Stelle des genannten Dioxynaphtalins dessen *Monosulfosäuren* verwendet werden, beim Nachchromieren derartige hervorragend echte Farblacke zu liefern vermögen. Durch diese Echtheitseigenschaften unterscheiden sich die neuen Prodd. vorteilhaft von den bisher bekannt gewordenen o-Oxyazofarbstoffen aus isomeren Dioxynaphtalin-sulfosäuren (vgl. z. B. Pat. 131527, C. 1902. I. 1383, und brit. Pat. 11437/98).

**Kl. 22a. Nr. 166903** vom 2/6. 1904. [21/12. 1905].

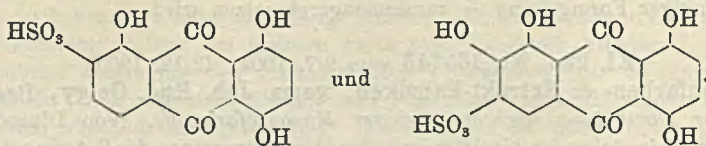
**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.** Neue rote Azofarbstoffe, welche sich durch die besondere Affinität zur Baumwollfaser, sowie durch Schönheit und Echtheit der Nuancen auszeichnen, werden nun erhalten, wenn man die nach Pat. 165126 (vgl. C. 1905. II. 1755) durch Einw. von Alkalipolysulfiden auf die Kondensationsprodd. aus aromatischen Aldehyden und Aminonaphtolsulfosäuren erhaltlichen *Oxysulfosäuren der Thiazolreihe* mit Diazoverbindungen kuppelt.

**Kl. 22b. Nr. 165860** vom 24/9. 1904. [2/12. 1905].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung neuer Polyoxyanthrachinonsulfosäuren.** Sulfiert man 1,4,5-Trioxyanthrachinon oder Alizarinbordeaux nach dem üblichen Verf., so erhält man keine einheitlichen Prodd., sondern ein Gemenge schwer trennbarer verschiedener Sulfosäuren. Gleichzeitig findet durch die Schwefelsäure leicht eine Oxydation (Einführung weiterer Hydroxylgruppen) statt. Ganz andere Resultate erhält man nun aber, wenn man diese Oxyanthrachinone bei Ggw. von Borsäure sulfiert. Es entstehen



hierbei glatt und ohne Oxydationserscheinungen einheitliche Sulfosäuren, welche leicht in reinem Zustande isoliert werden können und wahrscheinlich die nachstehende Konstitution besitzen:



Die so erhaltenen *Sulfosäuren des 1,4,5-Trioxyanthrachinons und des Alizarinbordeaux* sind dadurch besonders wertvoll, daß sie sich mit primären Arylaminen glatt zu grünen Farbstoffen kondensieren lassen, wobei die Sulfogruppe erhalten bleibt und mithin direkt wasserlösliche, zum Färben geeignete Prodd. erhalten werden. Das Natronsalz der ersteren Sulfosäure bildet schöne, orangerote Kristalle; ihre Lsg. in W. ist orange, wird durch Soda violett, durch Natronlauge violettblau. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist violettrot, wird durch Borsäure etwas röter u. klarer mit roter Fluoreszenz u. zeigt dann ein Spektrum, welches gegenüber demjenigen des 1,4,5-Trioxyanthrachinons etwas nach Grün verschoben ist. Das Natronsalz der Sulfosäure aus Alizarinbordeaux bildet orangerote Kristalle, die Lsg. in W. ist orange, wird durch Soda violett, durch Natronlauge blau gefärbt. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist blaurot und zeigt ein Spektrum, bestehend aus einem Bande in Gelb und einem etwas schwächeren in Grün. Durch Borsäure wird die Schwefelsäurelsg. intensiv blau und zeigt nun ein Spektrum, bestehend aus einem starken Streifen in Orange und einem schwachen zwischen Gelb und Grün. Chromierte Wolle wird durch die beiden Sulfosäuren in schönen blauvioletten, tonerdegebeizte in rotvioletten Nuancen angefärbt.

**Kl. 22a. Nr. 166680** vom 18/11. 1904. [29/12. 1905].

**Leopold Cassella & Co., G. m b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung eines gelben Sulfinfarbstoffs.** Leitet man bei Ggw. von salzsäurebindenden Mitteln Phosgen in die wss. Lsg. von *1-Acetamino-2,4-diaminobenzol*, so wird dieses in ein in W. wl. Harnstoffderivat, den *Diacetyltetraminodiphenylharnstoff*, übergeführt; derselbe bildet ein farbloses, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie in SS. und Alkali fast unl. Pulver. Der F. liegt oberhalb 300°. Schm. man den so erhaltenen Körper mit Schwefel, so erhält man eine in Schwefelalkalien mit citronengelber Farbe l. Substanz, die unmittelbar als Farbstoff verwendet werden kann. Dieser unterscheidet sich durch die leuchtend gelbe Farbe sehr wesentlich von den in der Patentschrift 146914 (vgl. C. 1903. II. 1486) beschriebenen Farbstoffen aus *m-Phenylendiaminharnstoff* und *m-Toluylendiaminharnstoff*, die grau, bezw. braun färben.

**Kl. 22a. Nr. 166865** vom 13/12. 1904. [30/12. 1905].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes.** Ein wertvoller gelber Schwefelfarbstoff entsteht, wenn man ein Gemenge von *Acet-p-toluidin* mit *Benzidin* und Schwefel auf höhere Temperaturen erhitzt. Da *Acet-p-toluidin* beim Erhitzen mit Schwefel allein keinen Farbstoff liefert, so wirkt das *Benzidin* nicht lediglich als Verdünnungsmittel, sondern nimmt bei dem vorliegenden Verf. an der Reaktion teil. Der neue Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle goldgelbe, waschechte Färbungen, deren Nuance durch eine Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln eine mehr rein-Selbe wird.