

Apparate.

Aufhäuser, Aufbewahrung feiner Thermometer. Feine Thermometer von grosser Länge, wie z. B. die BECKMANNschen, bewahrt man am besten in senkrechter Stellung in einer den Schwimmdocks nachgebildeten Vorrichtung auf: In einem hohen Glascylinder schwimmt auf etwas W. ein Kork von passender Grösse, der eine kleine Vertiefung zur Aufnahme des Quecksilbergefässes des Thermometers besitzt. Oben ist der Cylinder mit einem durchbohrten Kork verschlossen, der dem Thermometer als Führung dient. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde I. 266. 15/2.)

HAHN.

T. J. Bryan, Ein Tropftrichter für die Einführung von Flüssigkeiten unter erhöhtem oder vermindertem Druck. Die typischste der beschriebenen Formen ist in Fig. 27 abgebildet. Das Rohr *B* wird durch das weitere Rohr *A* geführt und

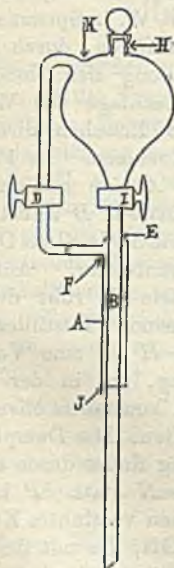


Fig. 27.

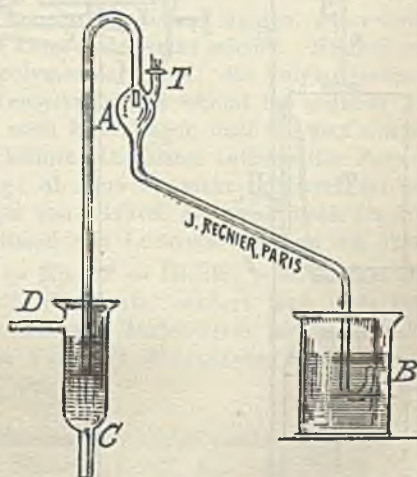


Fig. 28.

ist bei *E* in dieses eingeschmolzen. Das mit einem Glashahn *D* versehene Seitenrohr *C* ist bei *F* in *A* und bei *K* in den oberen Teil des Trichters eingeschmolzen. Der Stopfen des Trichters hat ein Luftloch *H*. Durch einen über das Rohr *A* geführten Kork wird der Trichter mit dem Reaktionsgefäss verbunden. Sind

Hahn *I* und Luftloch *H* geschlossen, Hahn *D* aber geöffnet, so findet durch die Öffnung *J* und die Rohre *A* und *C* Druckausgleich zwischen dem Reaktionsgefäß und der Oberfläche der im Trichter befindlichen Fl. statt. Wird nun der Hahn *I* geöffnet, so wird durch *B* von unten aus der gleiche Druck auf die Fl. im Trichter ausgeübt, und die Fl. fließt durch *B* unter einem Drucke, der nur von dem spez. Gewichte der Fl., der Höhe der Flüssigkeitssäule und der (nicht in Betracht kommenden) Kapillarität von *B* abhängig ist, und die Schnelligkeit des Ausfließens kann durch den Hahn *I* reguliert werden. Werden *D* und *I* geschlossen und der Stopfen entfernt, so kann neue Fl. in den Trichter eingefüllt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 80—84. Jan. [23/10. 1905.] Urbana. Ill. Univ. of Illinois.)

ALEXANDER.

A. Villiers, Ein Apparat für konstantes Niveau. Der Bau des App. ist aus Fig. 28 ersichtlich. Der Zufußschenkel wird entweder in ein Rohr *CD*, das konstanten Wasserzulauf hat, eingetaucht oder in den unteren Tubus einer MARIOTTE'schen Flasche eingeführt. Der Kork *T* wird geöffnet, wenn der Zulauf unterbrochen und das Rohr *AB* ausgespült werden soll. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 54 bis 56. 15/2.)

WOY.

Richard Seligman, Beschaffung von destilliertem Wasser für Fabriklaboratorien.

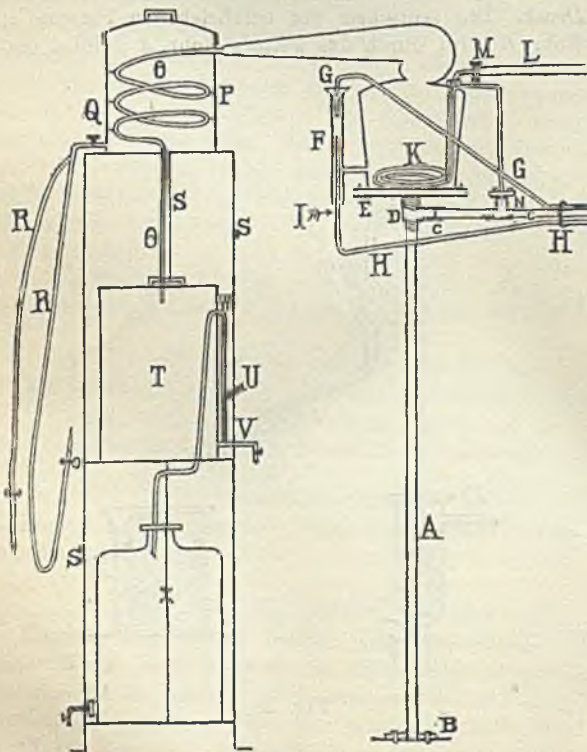


Fig. 29.

In Laboratorien, in denen viel Ndd. auszuwaschen sind, und denen Dampf zur Verfügung steht, empfiehlt es sich, statt das dest. W. in Spritzflaschen abzufüllen, durch Hochstellung der Kondensationsanlage das W. aus den Flaschen direkt zu entnehmen. In Fig. 29 ist *A* eine auf den Arbeitstisch *B* selbst montierte Säule, *C* das Dampfaustrittsrohr. Auf der Platte *E* ruht die 5 l fassende Destillierblase. *F*—*H* ist eine Vorrichtung, um in der Blase ein konstantes Niveau zu halten. Die Dampfzuleitung findet durch *C* und *K*—*N* statt. *P* ist ein innen verzinnertes Kupfergefäß, das mit dest. W. gefüllt wird u. als Kondensator für die Dämpfe in der Schlange *O* dient u. gleichzeitig h. W. liefert. Durch die mit Klemmen versehenen Schläuche *R* wird das W. abgenommen

und direkt zur Auswaschung benutzt. *T* ist eine Sammelflasche für das kondensierte

dest. W., das durch *U—W* in die unterste Flasche überhebern kann oder bei *V* entnommen wird. *S* ist ein eiserner Dreifuß, der die Flaschen trägt. Zu Beginn der Arbeit entleert man die untere Flasche *X* in das Gefäß *P*. (Chem. News 93. 26 bis 27. 19/1.)

WOY.

R. Escalles, Probenitrierapparat. Der von Schlegel angegebene App. besteht aus einem in einem Kühlgefäß befindlichen Scheidetrichter, durch dessen eingeschliffenen Stopfen ein Tropftrichter (für das Glycerin) u. ein Abzugsrohr geführt sind. Durch ein bis fast zum Boden reichendes Glasrohr wird komprimierte Luft eingeblasen. Die Nitrierungstemperatur (28—30°) kontrolliert man mit einem Thermometer. Der App. eignet sich wahrscheinlich auch zur Best. von Esterifizierungsgeschwindigkeit etc. Zu beziehen von E. GREINER, Stützerbach. (Ztschr. f. ges. Schiefs-Sprengstoffwesen 1. 23. 15/1.)

BLOCH.

H. C. Reed, Ein Extraktionsapparat für Gerbmaterialeien. Vf. beschreibt den von ihm erfundenen App. in zwei Ausführungsformen. Der neue App., bezüglich dessen Einrichtung auf das Original verwiesen sei, erwies sich dem kupfernen SOXHLETschen Extraktor in den meisten Fällen überlegen. Allgemein gültige Vorschriften über die beste Arbeitsweise lassen sich bei der so großen Verschiedenheit der in Betracht kommenden und an Zahl ständig wachsenden Gerbstoffmaterialien kaum geben. (Collegium 1906. 49—52. 10/2. u. 53—58. 17/2. 1906. [5/12. 1905.] Jahresvers. der Americ. Leather Chemist Association.)

ROTH-Breslau.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Petru Bogdan, Über die Polymerisation von Flüssigkeiten. Trotz vielfacher Unterss. ist die Frage nach dem Polymerisationsgrade von Fl. noch nicht geklärt. Eine teilweise Polymerisation muß immer angenommen werden, wenn die reduzierte Zustandsgleichung nach VAN DER WAALS nicht exakt stimmt. Hierbei ergibt sich, daß alle Fl. mehr oder weniger polymerisiert sind; die Polymerisation beginnt schon in der Nähe der kritischen Temperatur und nimmt bei weiterer Abkühlung ständig zu. Es gibt jedoch bis jetzt noch keine Regel, nach der man das Molekulargewicht einer Fl. genau berechnen könnte. Die bisher aufgestellten Formeln geben nur Anhaltspunkte zur Entscheidung, ob eine Fl. mehr polymerisiert ist als eine andere. Dies gilt auch von der Regel von EÖTVÖS, die immer noch als die brauchbarste zu bezeichnen ist. In der Regel von LONGINESCU (Ann. sc. Jassy 3. 26; C. 1905. I. 317) $T = C \cdot d \cdot \sqrt{n}$ ($T = \text{Kp.}$, $d = \text{Dichte}$, $n = \text{Anzahl der Atome in der Molekel}$) ist C keine universelle Konstante, sondern man muß ihr für verschiedene Verbindungsgruppen verschiedene Zahlenwerte beilegen. Alle vorgeschlagenen Formeln müssen mit der VAN DER WAALSSchen Theorie im Einklang stehen. (Ann. sc. Jassy 3. 223—37. Jan.)

SACKUR.

Meyer Wildermann, Zur Bestimmung der Gefrierpunkte verdünnter Lösungen. (Antwort an die Herren Nernst und Hausrath.) (Cf. Ann. der Physik [4] 16. 410; C. 1905. I. 849 u. Ann. der Physik [4] 17. 1018; C. 1905. II. 1213.) Vf. hält seine Prioritätsreklamation aufrecht und polemisiert gegen die Arbeitsweise von NERNST und ABEGG, die nur die Geschwindigkeit des Eisschmelzens, nicht die der Eisabscheidung gemessen und nur Vermutungen ausgesprochen, keine Theorie gegeben haben. Die Einzelheiten der sehr scharfen Polemik haben kaum Interesse. Vf. empfiehlt die von ihm ausgearbeitete Methode, mit Widerstandsthermometern zu messen. Auch diese genaueste Methode gibt nur auf 0,0001—0,0002° genaue Werte.

Schließlich spricht Vf. seine Freude darüber aus, daß NERNST und seine Schüler seine (des Vfs.) Gleichung über die Geschwindigkeit der Auflösung u. Ausscheidung von Salz benutzen (NERNST u. BRUNNER), ohne Vfs. Arbeiten zu erwähnen. Die NERNSTsche Interpretation besteht aus einer Reihe von unwahrscheinlichen Hypothesen! (Ann. der Physik [4] 19. 432—38. 8/2. 1906. [20/12. 1905.] London. DAVY-FARADAY Lab.)
W. A. ROTH-Berlin.

G. Moreau, *Über die Wiedervereinigung der Ionen von Salzdämpfen.* Die durch die Wärme ionisierten Salzdämpfe verhalten sich so, als ob ihre Ionen dieselbe Ladung besitzen wie ein Wasserstoffion bei der Elektrolyse wss. Lsgg. Die Wiedervereinigung der Ionen durch Zusammenstoß erfolgt gemäß dem Massenwirkungsgesetz nach der Gleichung: $\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$. Die Geschwindigkeitskonstante α wurde nach der Methode von TOWNSEND durch Messung der Sättigungsstromes an verschiedenen Stellen einer lange Röhre, durch welche der Dampf mit bekannter Geschwindigkeit hindurchstrich, bei 80 und 15° gemessen. α wächst umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration der wss. Lsg., aus welcher der Dampf erzeugt wird, und zwar wurde dies Gesetz für KJ, KCl, KBr, KNO₃, RbCl und K₂CO₃ bestätigt. Dies Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den früher entwickelten Anschauungen über die Beweglichkeit der Ionen von Salzdämpfen (cf. S. 306). Nach der Formel von LANGEVIN kann man das Verhältnis ϵ der Wiedervereinigung der Ionen zu der Zahl aller Zusammenstöße, $\epsilon = \frac{\alpha}{8\pi K}$, berechnen, wenn K die Beweglichkeit bedeutet. K ist früher vom Vf. bestimmt worden. Es ergibt sich für 80° ϵ im Mittel = 0,61, bei 15° nahe gleich 1. Bei der tieferen Temperatur tritt also bei fast jedem Zusammenstoß der schweren Ionen eine Wiedervereinigung ein, bei 80° jedoch nur in etwa $\frac{2}{3}$ aller Fälle. Diese Zahl ϵ ist größer als die entsprechende für Luftionen (0,27) und von derselben Größenordnung wie für Flammengase. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 392—94. [12/2.*])
SACKUR.

Hurmuzescu, *Die spezifische Wirkung des Metalls bei der elektrischen Entladung durch X-Strahlen und durch Sekundärstrahlen. Die Rolle des Metalls bei der Umwandlung der X-Strahlen in Sekundärstrahlen.* Nach früheren Untersuchungen des Vfs. und BENOISTS (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 779. 926) ist die Ausendung der Sekundärstrahlen bei der Absorption von X-Strahlen proportional der D . des betreffenden Metalls. Da spätere Unterss., besonders von SAGNAC, dieses Ergebnis zweifelhaft machen (Optik der Röntgen- und Sekundärstrahlen, Paris 1900), nimmt Vf. diesbezügliche Verss. auf. Zur Messung der Intensität der Strahlen dient ein eigens konstruiertes empfindliches Quadrantelektrometer, dessen Nadel geerdet war, während die festen Sektoren auf ein hohes Potential aufgeladen und mit einer Metallplatte verbunden waren, auf welche die Röntgenstrahlen auffallen. Die Entladungsgeschwindigkeit dieser Platte beim Auftreffen der Strahlen wurde mit dem Chronometer verfolgt. Durch wiederholte Verss. mit derselben Platte kann man sich leicht überzeugen, daß die Wirksamkeit der Röntgenröhre sich während der ganzen Dauer einer Versuchsserie nicht ändert. Zur Messung der Intensität der Sekundärstrahlen wurden die Röntgenstrahlen zunächst auf eine zweite Platte geworfen, welche mit der oben beschriebenen einen Winkel von 45° bildete. Die Stellung, Dicke und Beschaffenheit dieser beiden Platten wurde variiert und die erhaltenen Resultate graphisch und tabellarisch wiedergegeben. Die Entladung durch X-Strahlen nimmt bei den Metallen in der Reihenfolge Pb, Fe, Ag, Sn, Al ab. Nach ihrer Fähigkeit, Sekundärstrahlen auszusenden, lassen

sich die Metalle in 3 Gruppen einordnen, nämlich 1. die magnetischen Metalle Ni, Cu, Zn, Fe, Co, 2. Pb, Cd, Bi, Ag, und 3. die durchlässigsten, nämlich Al und Mg. Eine teilweise Absorption der X-Strahlen durch irgend welche Metallplatten verändert diese Reihenfolge der Sekundärstrahlung nicht. Dieselbe hat keinen offenkundigen Zusammenhang mit der D. oder dem Atomgewicht. Offenbar hängt das Entstehen der Sekundärstrahlen mit dem Schwingungszustand und der Anzahl der von den X-Strahlen getroffenen Molekeln zusammen. (Ann. sc. Jassy 3. 258—87. Jan. Phys. Lab. der Univ. Jassy.) SACKUR.

Bernard Brunhes, *Über die Dauer der Aussendung von X-Strahlen und diejenige eines Funkens, welcher in Serie zu der die Strahlen aussendenden Röhre geschaltet ist.* Die Abhandlung von BROCA (S. 891) gibt dem Vf. Gelegenheit, an seine im Jahre 1900 veröffentlichten Verss. zu erinnern (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1007), bei welchen er eine Methode benutzte, die der von WHEATSTONE und ARAGO angegebenen ähnlich war. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 391—92. [12/2.*].) SACKUR.

Henri Becquerel, *Über einige Eigenschaften der α -Strahlen, die von Radium und den durch Ra-Emanation aktivierten Stoffen ausgesendet werden.* In Bestätigung von Verss. RUTHERFORDS fand Vf., daß die Ablenkung eines Bündels α -Strahlen im Magnetfelde grösser wird, wenn die Strahlen vorher eine dünne Al-Schicht passiert haben. Hieraus, wie aus der Tatsache, daß die Ablenkung in Luft grösser ist als im Vakuum, hatte RUTHERFORD geschlossen, daß die Geschwindigkeit der α -Strahlen während ihrer Absorption verlangsamt wird. Zur Prüfung dieser Hypothese hat Vf. die Ablenkung in Luft nach einer schon früher von ihm benutzten und nunmehr verbesserten photographischen Methode gemessen. Im Magnetfelde ergab sich die Bahnkurve sehr genau als eine Parabel, deren Krümmungsradius in einem Intervall von 2 cm wenig oder gar nicht variiert. Die vom Vf. früher ausgesprochene Annahme, daß die α -Strahlen eine Beschleunigung erfahren, muß daher als inkorrekt zurückgezogen werden. Eine Dispersion konnte gleichfalls nicht beobachtet werden. Die α -Strahlen des Radiums und der durch die Emanation aktivierten Stoffe verhalten sich völlig gleichwertig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 365—71. [12/2.*].) SACKUR.

Hugo Krüfs, *Die Starklichtphotometrie.* Vf. beschreibt die Mittel zur Starklichtphotometrie, speziell das *Rauchgasphotometer*. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (J. f. Gasbel. 49. 109—13. 10/2. 137—43. 27/2. Hamburg.) LEIMBACH.

C. Hugh Neilson, *Weiterer Beweis der Ähnlichkeit zwischen Katalyse und Enzymwirkung.* Um die Analogie zwischen Enzymwrkg. und der katalytischen Wrkg. des Platins weiter zu erforschen, untersuchte Vf. den *Einfluß von Platinschwarz auf Salicin und Amygdalin*. 100 ccm der bei 40—42° gehaltenen, mit einer abgewogenen Menge Platinschwarz versetzten 2%, ig. Glucosidlsg. wurde nach einer gewissen Zeit qualitativ und quantitativ auf Zucker nach der PAVYSschen Methode (modifiziert von HAINES) untersucht. Die Verss. mit Salicin und Platinschwarz zeigten, daß die Spaltung in einer gegebenen Zeit das Maximum erreicht u. nachher nicht proportional der Zeit wächst, da sie in den letzten 24 Stunden geringer ist als in den vorausgehenden. Dies ist wohl auf den hemmenden Einfluß des Saligenins oder noch wahrscheinlicher auf die aus diesem durch Oxydation entstandene Salicylsäure zurückzuführen. Die Menge des gefundenen Zuckers bei Anwendung von 100 ccm 2%, ig. Glucosidlsg. und 5 g Platin war nach 72, 96 und

120 Stunden 0,041, 0,051, 0,055 g. Die Größe der Spaltung war proportional dem angewandten Platin (bei 1 g gefunden 0,015 g Zucker, bei 5 g 0,059 g) während die Konzentration der Lsg., bei Anwendung 1- und 2% ig. Lsgg., keinen Einfluß hatte.

Verss. mit MnO_2 statt des Platins führten zu denselben Ergebnissen, nur ist hier die Spaltung nicht so schnell wie bei dem Platin, und die Spaltungsprodd. haben keine so stark hemmende Wrkg. wie bei dem letzteren. Bei den Verss. mit Amygdalin und Platinschwarz konnten, falls die Flaschen unverkorkt blieben und die sonst hemmende HCN teilweise entweichen konnte, geringe Mengen Zuckers nachgewiesen werden. Bei leichter Erwärmung der Lsg. war Benzaldehyd durch den Geruch nachweisbar, während deutlicher Geruch nach HCN niemals konstatiert werden konnte, was teils der geringen, in einer gegebenen Zeit produzierten Menge zuzuschreiben ist, teils davon herrührt, daß er möglicherweise von dem eigenartigen Geruch des Amygdalin-Platinschwarz-Gemisches verdeckt wird. Der Einfluß der Konzentration, der Zeit, der Platinmenge war wie bei dem Salicin. (Amer. Journ. of Physiology 15. 148—52. 1/1. St. Louis. Physiolog. Abt. der Univ.) RONA.

John Simpson Ford und John Monteath Guthrie, *Der Einfluß gewisser amphoterer Elektrolyte auf amyolytische Einwirkung.* (J. Chem. Soc. London 89. 76—92. Jan. — C. 1906. I. 314.) POSNER.

Anorganische Chemie.

Alex. Findlay, *Notiz über die Bildung von Wasserstoffsperoxyd und anderer Verbindungen mittels der Teslaentladung.* NERNST fand (Z. f. Elektroch. 11. 710; C. 1905. II. 1620), daß bei der Funkenentladung durch ein Gemenge von Wasserdampf und Sauerstoff kein Wasserstoffsperoxyd nachgewiesen werden kann, weil offenbar dessen Zers. zu rasch erfolgt. Vf. gelang es dagegen, durch eine Entladung von Teslaströmen durch Luft und Wasserdampf etwas Kondenswasser zu erhalten, welches mit Titansäure eine deutliche Gelbfärbung gab. Ebenso bildet sich bei der TESLASchen Büschelentladung *Salpetersäure* aus Stickstoff und Sauerstoff, *Schwefeltrioxyd* aus Schwefeldioxyd u. Sauerstoff, *Ammoniak* aus Stickstoff und Wasserstoff und *Hydrazin* aus Stickstoff und Ammoniak. (Z. f. Elektroch. 12. 129. 23/2. [3/2.] Chem. Departement. Univ. Birmingham.) SACKUR.

Thomas Slater Price, *„Caros Sulfomonopersäure“.* (J. Chem. Soc. London 89. 53—58. Jan. Birmingham. Municipal Technical School. Chem. Departement. — C. 1906. I. 316.) POSNER.

Robert Marc, *Notiz zur Kenntnis der allotropen Formen des Selens.* Die metallische, graue Form des Selens besitzt dadurch ein besonderes Interesse, daß sie es ist, welche bei Belichtung ihre Leitfähigkeit für den elektrischen Strom außerordentlich stark vermindert. Zur Erklärung dieses Vorganges wurde schon früher von verschiedenen Forschern die Existenz zweier verschieden gut leitender Selenmodifikationen angenommen, die durch Belichtung ineinander übergehen. Der Nachweis für die Existenz einer zweiten metallischen Selenform war aber bisher nicht gelungen. Die vom Vf. mit sorgfältig gereinigtem Selen angestellten Verss. haben nun tatsächlich gezeigt, daß zwei stark verschiedene Formen des metallischen leitenden Selens existieren. Es zeigte sich, daß die durch Erhitzen des amorphen Selens zuerst entstehende graue, kristallinische Form (vom Vf. „Form A“ genannt) labil ist; sie geht bei allen Temperaturen, mit meßbarer Geschwindigkeit ober-

halb 170°, in eine zweite Form, „Form B“, über. Dieser Übergang ist von einer positiven Wärmetönung begleitet und thermoelektrisch verfolgbar. Vf. untersuchte den Vorgang ferner durch Leitfähigkeitsbest. Zu diesem Behufe wurde das kristallisierte Selen fein gepulvert in Pastillen geprefst, und als Elektroden zwei eben solche Pastillen aus Flockengraphit verwendet; diese wurden an die Selenpastille mittels starker Stahlfedern angeprefst. Die Form A leitet bei Zimmertemperatur den Strom sehr schlecht; ihr spezifischer Widerstand ist ca. $5 \cdot 10^5$ Ohm-zentimeter. Beim Erwärmen nimmt die Leitfähigkeit rasch zu und beträgt bei 170° bereits ca. das 20fache des ursprünglichen Betrages. Bei der Umwandlung von Form A in B steigt die Leitfähigkeit weiter auf etwa das 10fache der Leitfähigkeit von A bei 170°; diese Zunahme vollzieht sich aber ziemlich langsam (innerhalb 72 Stunden bei 200°). Die Form B ist aber auch keine bei allen Temperaturen stabile Form des Selen. Kühlt man rasch ab, so nahm die Leitfähigkeit noch zu und wuchs bis zur Zimmertemperatur noch, je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung, etwa auf das 3—5fache ihres Wertes für 200°, so daß die Leitfähigkeit der Form B bei Zimmertemperatur etwa 1000—2000 mal größer ist als die der Form A. Die Leitfähigkeit nahm aber bei ruhigem Stehen bei Zimmertemperatur fortgesetzt ab. Dementsprechend zeigen die Leitfähigkeitskurven langsamerer Abkühlung unterhalb 100—80° ein Maximum; es handelt sich also um einen unterkühlten Zustand, der langsam dem stabilen Zustand zustrebt. Wo der konstante Wert für Zimmertemperatur lag, dem sich die Leitfähigkeit näherte, war nicht abzusehen. Der konstante Wert für die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur wurde durch Zufall erreicht, als die Pastille zerrieben und wieder geprefst wurde; dabei sank die Leitfähigkeit auf ca. $\frac{1}{100}$ ihres Wertes und blieb nun bei konstanter Temperatur konstant; die Umwandlungsgeschwindigkeit der Form B wird also durch Reiben wesentlich erhöht. Vf. suchte nun zu ermitteln, welches denn die stabile Form des Selen sei. Es war anzunehmen, daß dieses bei höheren Temperaturen, wo die Umwandlungsgeschwindigkeit groß ist, am ehesten bestimmt werden könnte. Es zeigte sich nun, daß im Intervall 217—160° ein Gleichgewichtszustand zwischen zwei Modifikationen des Selen als einzige beständige Form besteht. Ob das Gleichgewicht zwischen A und B oder zwischen zwei neuen Formen B₁ und B₂ besteht, ist noch ungewiß.

Die Formen A und B sind auch äußerlich verschieden; A ist metallisch grau mit schwach rötlichem Schimmer und rotem Strich, B ist blaugrau; A ist noch ziemlich spröde, pulverisierbar, B ist dehnbar fast wie Metall; die Pastillen von A hielten nur schwach zusammen, nach der Umwandlung in B waren sie metallähnlich, hämmerbar.

Zum Schluß hebt Vf. eine Reihe von Verschiedenheiten zwischen nicht ganz reinem und reinem Selen hervor. Die einander widersprechenden oder nicht reproduzierbaren Beobachtungen über Selen dürften auf Unreinheit des Versuchsmaterials zurückzuführen sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 697—704. 24/2. [3/2.] Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) PRAGER.

Oechsner de Coninck und Chauvenet, *Über das Selen, das durch organische, reduzierende Mittel entwickelt wird.* Weifse, selenige S., D. 1,4, mit kristallisierter oder sehr konz. Ameisensäure allmählich bis zum Sieden erhitzt, geht unter CO₂-Entw. in rotes u. tiefbraunes Selen über, bei der Erhitzung mit kristallisierter Oxalsäure entwickelt sich CO₂ mit wenig CO, es findet teilweise Reduktion statt, u. rotbraunes Selen scheidet sich ab. Malonsäure reduziert sd. sehr glatt zu tiefrotbraunem Selen unter Entw. von CO₂. Brenztraubensäure reduziert bei wenig erhöhter Temperatur zu rotbraunem Selen. Bernsteinsäure, Essigsäure reduzieren nicht. Glucose, 2 bis 3 Tle. konz. Lsg. auf 1 Tl. selenige S., fällt nach dem Einengen der Lsg. in der

Kälte ziegelrotes oder hellrotbraunes, pulverförmiges, in reinem CS_2 unl. Selen. *Lävulose* schlägt tief rotbraunes, in CS_2 unl. Selen nieder. *Paraldehyd* reduziert in der Wärme sehr rasch zu tiefbraunem, in CS_2 unl., in k., konz. H_2SO_4 teilweise l. Selen u. wird selbst unter rascher Depolymerisation zu Essigsäure. *Formaldehyd*, auch Trioxymethylen reduziert nur schwach und langsam zu rotbraunem oder tiefrotem, in CS_2 unl. Selen. *Önanthol* liefert in der Wärme braunes, in CS_2 unl. Selen. *Benzaldehyd*, 1,5 Tle. auf 1 Tl. S. in konz. A. gelöst, scheidet beim Sieden allmählich eine sehr kleine Menge rotbraunes Selen ab und bildet Benzoesäure u. Acetaldehyd. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 601—3. [22/11. 2/12.* 1905.] Montpellier. Inst. de chimie de l'Univ.)

LEIMBACH.

H. Giran, *Über die Existenz der Phosphorsulfide*. Nach BOULOUCH (C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 165; C. 1902. II. 559) existiert unterhalb 100° kein Phosphorsulfid als chemische Verb., sondern nur ein eutektisches Gemisch vom F. $9,8^\circ$. Vf. hat die P-S-Gemische vorher im Rohr auf ca. 200° erhitzt u. darauf deren FF. bestimmt. Die aus den FF. und dem S-Gehalt der Gemische konstruierte Kurve wies 4 Temperaturmaxima und 4 Minima auf; die ersteren — $167, 296, 272$ und 314° — entsprechen den Phosphorsulfiden $\text{P}_4\text{S}_3, \text{P}_2\text{S}_3, \text{P}_2\text{S}_5$ und PS_3 , die letzteren — $-40, -46, 230$ und 243° — den eutektischen Gemischen $\text{P}_2\text{S}, \text{PS}, \text{PS}_2$ u. PS_3 . — Wie aus der Form der Kurve hervorgeht, genügt ein Zusatz von geringen Mengen P oder S zum Sulfid P_4S_3 , um dessen F. beträchtlich herabzudrücken. — Das eutektische Gemisch PS_2 ist ohne Zweifel nichts anderes, als das von SEILER & RAMME beschriebene Sulfid P_3S_3 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 398—400. [12/2.*])

DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Über das Sieden und die Destillation des Nickels, Eisens, Mangans, Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans*. (Forts. von S. 645.) Die Metalle der Eisengruppe zeigen in ihren Kpp. große Verschiedenheiten. Das Mn ist das am leichtesten flüchtige von allen; es destilliert vor dem Kalk. Auf das Mn folgt das Ni, auf dieses das Cr; 'das Ni scheint ziemlich ruhig zu sd., das Cr destilliert gleichmäßig unter der Wrkg. eines Stromes von 500 Amp. und 110 Volt. Weit schwieriger geht das Sieden des Fe vor sich; vor dem Kp. tritt eine stürmische Gasentw. ein, da das Metall Gase mit größter Leichtigkeit löst. Verwendet man indessen stärkere Ströme, so siedet auch das Fe ruhig, nachdem das anfängliche Schäumen überwunden ist. Das Uran besitzt einen höheren Kp. als das Fe; es destilliert erst nach 5 Minuten langer Einw. eines Stromes von 700 Amp. und 110 Volt. Mo u. W sind noch schwerer zum Sieden zu bringen; beim W gelingt dies erst nach 20 Minuten langem Erhitzen mit einem Strom von 700 Amp. und 110 Volt. — Der durch Kondensation der Metaldämpfe erzeugte kristallinische Nd. besaß in allen Fällen dieselben chemischen Eigenschaften, wie die fein pulverisierten Metalle selbst.

Die Ergebnisse der Verss. waren folgende: Es destillierten von 150 g Ni in 5 Minuten bei 500 Amp. u. 110 Volt 56 g, von 200 g Ni in 9 Minuten 200 g, von 150 g Fe in 5 Minuten bei 500 Amp. und 110 Volt 14 g, von 825 g in 10 Minuten bei 1000 Amp. und 55 Volt 150 g, von 800 g in 20 Minuten bei 1000 Amp. und 110 Volt 400 g, von 150 g Mn in 3 Minuten bei 500 Amp. und 110 Volt 38 g, in 5 Minuten 80 g, von 150 g Cr in 5 Minuten bei 500 Amp. u. 110 Volt 38 g, von 150 g Mo in 10 Minuten bei 700 Amp. und 110 Volt 0 g, in 20 Minuten 56 g, von 150 g W in 20 Minuten bei 800 Amp. u. 110 Volt 25 g, von 150 g U in 5 Minuten bei 500 Amp. und 110 Volt 0 g, bei 700 Amp. und 110 Volt 15 g, von 200 g in 9 Minuten bei 900 Amp. und 110 Volt 200 g. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 425—30. [19/2.*])

DÜSTERBEHN.

A. Coppadoro, Elektrolyse mit Wechselströmen. I. Elektrolyse von Alkalichloriden.

I. Teil. Vf. rekapituliert die früheren Arbeiten und zeigt, daß sich die Verhältnisse beim Elektrolysieren mit Wechselstrom viel mannigfaltiger gestalten, als man vermutet hatte. Bei der Elektrolyse von KCl sind nach dem ersten Stromstoß K^+ , Cl^- , OH^- u. ClO^- -Ionen in der Lsg. vorhanden, so daß die B. von ClO_3^- ermöglicht wird. Vf. arbeitet mit Wechselstrom von 42 Perioden pro Sekunde. Er verwendet fast ausschließlich Pt-Elektroden; diese werden stets mehr oder weniger angegriffen. Vf. resumiert: Mit 3-n. Lsgg. von KCl und NaCl beobachtet man bei Versuchstemperaturen zwischen 15 u. 30° keine merkliche Zers. des Elektrolyten, so lange die Stromdichte unter 50 Ampère pro qdm bleibt. Mit höheren Stromstärken erhält man eine mächtig große Menge Hypochlorit. Das Gas besteht nur aus Wasserstoff; erst nach einiger Zeit entwickelt sich etwas Sauerstoff, Chlor nur im ersten Moment eine Spur, später gar nicht mehr. In einigen Fällen beobachtet man, nachdem der Strom eine Weile gegangen ist, etwas Chlorat. Die Elektroden werden angegriffen und zum Teil gel. In KCl-Lsgg. setzt sich Platinmohr und K_2PtCl_6 , in NaCl-Lsgg. reines Platinmohr ab. Wenn die Stromdichten nicht zu hoch sind, platinieren sich die Elektroden und entwickeln, wenn die Platinierung vollständig ist, kein Gas mehr; zugleich hört der Hypochloritgehalt auf zu steigen. Das Platinmohr zerstört das Hypochlorit und bildet Chlorid und Sauerstoff. Die Potentialdifferenz an den Elektroden sinkt merklich, weil die Platinierung die Polarisation verringert. Mit Graphitelektroden muß man bis zu einer Stromdichte über 1000 Amp. pro qdm gehen, um eine merkliche Hypochloritbildung zu erzielen. Auch diese Elektroden werden merklich zerstört. (Gaz. chim. ital. 35. II. 604—28. 5/2. 1906. [Juni 1905.] Mailand. Elektrochem. Inst. Kgl. Polytechn.) W. A. ROTH-Berlin.

Rud. Wegscheider, Über die Dichten von Soda- und Ätznatronlösungen.

II. Mitteilung. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 26. 694; C. 1905. II. 385.) In der ersten Mitteilung hatte Vf. Interpolationsformeln berechnet mit der Annahme, daß alle in den LUNGESchen Tabellen aufgenommenen DD. sich auf die D. des W. bei 4° bezogen. Da diese Annahme sich als unzutreffend erwiesen hat, sind die Berechnungen unter Anwendung der notwendigen Korrektur wiederholt worden. Die Unsicherheit der berechneten Zahlen erstreckt sich bei niederen Temperaturen nicht bis auf die dritte Decimale u. bei hohen auf diese. Bei Berechnung von Formel XIV. hatte sich ein Rechenfehler eingeschlichen, der ebenfalls beseitigt ist. Die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe wie früher.

Sodalsgg. Bei der Berechnung der DD. verd. Lsgg. wurden Formeln und Verss. von BREMER neben solchen von LUNGE benutzt. Die korrigierten Interpolationsformeln sind nun folgende:

$$\begin{aligned} D_{30} &= 0,9957 + 0,0099750 P + 0,00004071 P^2 \\ D_{30} &= 0,9957 + 0,051977 N_{30} - 0,0010056 N_{30}^2 \\ D_{60} &= 0,9833 + 0,0096828 P + 0,00004298 P^2 \\ D_{60} &= 0,9833 + 0,051255 N_{60} - 0,0009487 N_{60}^2 \\ D_{80} &= 0,9719 + 0,0095523 P + 0,00004362 P^2 \\ D_{80} &= 0,9719 + 0,051134 N_{80} - 0,0009295 N_{80}^2. \end{aligned}$$

Daraus folgen die allgemeinen Formeln:

$$\begin{aligned} 1. D_t &= D_w^t + (0,0103829 - 0,0^415527 t + 0,0^7648 t^2) P + \\ &\quad (0,0^43689 + 0,0^61534 t - 0,0^8865 t^2) P^2 \\ 2. D_t &= D_w^t + (0,053348 - 0,0^45650 t + 0,0^63603 t^2) N_t - (0,0010962 - 0,0^63583 t \\ &\quad + 0,0^71873 t^2) N_t^2. \end{aligned}$$

In Tabellen des Originals sind die nach diesen Formeln berechneten Zahlen

mit den von mehreren Forschern gefundenen in Vergleich gestellt. Ebenso wurde früher die Ausdehnung von (5 und 15% ig.) Sodalsgg. berechnet.

Die Formeln 1 u. 2 stellen die DD. der Sodalsg. zwischen 16—90° und mindestens zum Teil auch noch bis 100° mit einem Fehler von 0,001 dar, abwärts bis 10° und aufwärts bis 100° mit einem Fehler von 0,002. Bei tieferen Temperaturen wird der Fehler größer und erreicht bei 0° 0,004. Bringt man die eingangs erwähnte Korrektur an, so erweist sich LUNGEs Tabelle über die Änderung der D. mit der Temperatur viel genauer als früher angegeben wurde. Die Differenzen zwischen den berechneten Werten u. denen der Tabelle übersteigen nicht wesentlich die möglichen Fehler der Tabelle.

DD. der Ätznatronlsgg. Die frühere Tabelle XIV ist zu ersetzen durch:

$$3. D_t = D_{60} + (0,0116027 - 0,0^{\circ}25111 t + 0,0^{\circ}10222 t^2) P - (0,0^{\circ}410817 - 0,0^{\circ}36748 t + 0,0^{\circ}2034 t^2) P^2.$$

Da diese Formel die vorläufig zuverlässigsten Beobachtungen besser darstellt als LUNGEs Tabelle, so wird sie dieser zunächst vorzuziehen sein. Die Formeln für die DD. gemischter Lsgg. von NaOH und Na₂CO₃ mußten ebenfalls neu berechnet werden. Die im früheren Referat nicht erwähnten Formeln XV u. XVI sind zu ersetzen durch:

$$4. D_{60} = 0,9833 + 0,051255' N'_{60} - 0,0^{\circ}9487 N'^2_{60} + 0,04099 N''_{60} - 0,0^{\circ}8730 N''^2_{60} - 0,0020069 N'_{60} N''_{60}$$

$$5. D_{60} = 0,9833 + 0,0096828 P' + 0,0^{\circ}4298 P'^2 + 0,010464 P'' + 0,0^{\circ}1050 P''^2 + 0,0^{\circ}4040 P' P''.$$

Entsprechende Änderungen erfuhren auch die früheren Formeln für die Temperatur 80° und diejenigen, welche für beliebige Temperaturen Gültigkeit haben. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist bei den neuen Formeln besser als bei den früheren, doch werden die Abweichungen die Versuchsfehler immerhin übersteigen. (Monatshefte f. Chemie 27. 13—30. 30/1. 1906. [7/12. 1905.] Wien. I. Chem. Lab. d. k. k. Univ.)

MEUSSER.

Guntz und Roederer, *Über die Darstellung und Eigenschaften des Strontiums*. Das durch Zers. des Hydrürs im Vakuum bei 1000° gewonnene reine Strontium (vgl. S. 320) ist kristallinisch, silberweiß, wird aber an der Luft fast augenblicklich matt; F. gegen 800°, verflüchtigt sich bei wesentlich höherer Temperatur. Wird von trockenem Bzl. und PAe. nicht angegriffen, von absol. A. dagegen unter Entw. von H leicht gel. W. wird durch das Metall ebenfalls zers. CO₂ greift das Sr in der Kälte nicht an; bei Rotglut erfolgt dagegen Absorption des Gases unter B. von Carbide und SrO. Die Rk.: Sr fest + nHCl verd. = SrCl₂ gel. + H₂ entwickelt 128,0 Kal., während THOMSEN bei einem unreinen Sr nur +117,05 Kal. gefunden hat. Es sind also alle Bildungswärmen der Strontiumverb. aus den Elementen um 11 Kal. zu erhöhen. Die Oxydationswärme des Sr: Sr fest + O Gas = SrO fest ergibt sich zu +141,2 Kal.; sie befindet sich also in der Mitte zwischen der Oxydationswärme des Ca, +151,9, und der des Ba, +133,4 Kal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 400—1. [12/2.*])

DÜSTERBEHN.

Albert Colson, *Über die Konstitution der Chromsulfate*. Reduziert man eine k. Chromsäurelsg. mit SO₂, und trocknet man die entstehende Verb. im Vakuum, so erhält man das Salz Cr₂(SO₄)₃ + 7,5H₂O. Es enthält zwei „versteckte“ SO₄-Gruppen und wandelt sich in ein türkisblaues Salz, Cr₂(SO₄)₃ + 10H₂O, um, das nur noch eine versteckte SO₄-Gruppe enthält (S. 217). Diese beiden Salze sind Zwischenstadien zwischen dem gewöhnlichen violetten Sulfat u. einem unbekanntem, dessen

Schwefelsäure gar nicht mehr durch BaCl_2 gefällt werden kann. Seine Existenz ist jedoch wahrscheinlich; denn reduziert man konz. Chromsäure bei 4° u. dampft im Vakuum zur Trockene ein, so restiert ein Salz $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Löst man es rasch in W. auf und fällt mit BaCl_2 , so wird nur eine Wärmemenge frei, welche die B. von weniger als 0,4 Mol. BaSO_4 entspricht. Lässt man die frisch bereitete Lsg. stehen, so wächst die Menge der fällbaren Schwefelsäure; gleichzeitig tritt eine Kontraktion ein. Mithin findet bei der Abspaltung der fest gebundenen Schwefelsäure eine Aufnahme von W. in die Molekel statt. Den 4 Chromsulfaten kommen daher die Formeln $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, bezw. mit 1, 2, 3 H_2O zu. Wenn eine SO_4 -Gruppe in die abspaltbare Form übergeht, so treten für sie die beiden einwertigen Gruppen SO_4H u. OH in die Molekeln ein. Demnach müßte es saure Sulfate $\text{Cr}_2(\text{SO}_4\text{H})(\text{OH})_2$ und $\text{Cr}_2(\text{SO}_4\text{H})_2$ geben, deren Schwefelsäure vollständig durch BaCl_2 gefällt wird. Diese Körper scheinen sich tatsächlich bei der Reduktion von Chromsäure bei Ggw. von H_2SO_4 zu bilden, u. es wurde ein grünes Salz von der Formel $\text{Cr}_2(\text{SO}_4\text{H})_2(\text{OH})_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ dargestellt, welches in seinen Eigenschaften von der Chromschwefelsäure RECOURAS abweicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 402—4. [12/2.*]) SACKUR.

Binet du Jassonneix, *Reduktion der Manganoxjde durch Bor im elektrischen Ofen und Darstellung des Manganborids MnB* . (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. 1905. I. 335.) Nachzutragen ist folgendes: Sobald sich der Borgehalt der Schmelze über 20% erhebt, werden die MM. schwerer schmelzbar u. nehmen aus dem Tiegel Kohlenstoff in Form von kristallinischem Kohlenstoffborid auf. Über 28% läßt sich der Borgehalt einer Schmelze nicht erhöhen. Schmelzen, welche weniger als 15—16% Bor enthalten, sind in k. verd. HCl oder H_2SO_4 völlig l., diejenigen mit höherem Borgehalt lassen dabei einen Rückstand ungel. zurück, der aus dem Manganborid MnB_2 besteht u. nur durch konz. HCl oder H_2SO_4 langsam angegriffen wird. HNO_3 löst die ersteren Schmelzen völlig, die letzteren unter Zurücklassung von Kohlenstoffborid. Enthält die Schmelze mehr als 15% Bor, so führt die Einw. von Chlor zu einem Gemisch von MnB und MnB_2 .

Bei der Reduktion der Manganoxjde durch Al in Ggw. von Bor oder Borsäure hat Vf. stets sehr komplexe Schmelzen erhalten, die Al und Aluminiumborid, AlB_3 enthielten; vgl. WEDEKIND und FETZER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1228; C. 1905. I. 1213. Letzteres Borid, gegen HCl beständige, blättchenförmige Kristalle, bildet sich ebenfalls neben einer Al-Mn-Legierung, wenn man eine borhaltige Mangan-schmelze mit Al über den F. des letzteren erhitzt. — WEDEKIND hielt den Spuren von Bor oder Borchlorid mit sich führenden H, welcher sich bei der Auflösung der borhaltigen Schmelzen oder der Manganboride bildet, für Borwasserstoff. Er schlägt vor, bei der von RAMSAY und HATFIELD beschriebenen Rk. (Proceedings Chem. Soc. 17. 152; C. 1901. II. 164), das Magnesiumborid durch die Manganboride zu ersetzen, was nach den Erfahrungen des Vfs. nicht zugänglich ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 102—6. 20/2. Sorbonne. Lab. von MOISSAN.) DÜSTERBEHN.

G. Van Dijk, *Das elektrochemische Äquivalent des Silbers*. (Cf. Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 9. 442; 10. 227; C. 1905. I. 664; II. 1015.) Die alten Unterss. von KUNST u. VAN DIJK (Ann. der Physik [4] 14. 659; C. 1904. II. 584) werden rekapituliert ($\text{Ag} = 0,0111823 \pm 0,0000004$). Die Anode ist mit von einer SOXHLETSchen Hülse (SCHLEICHER u. SCHÜLL) umgeben. Mit einer PUKALSchen Zelle um die Anode erhält Vf. im Durchschnitt um 0,023% Ag weniger. Bringt man die Anode in ein Becherglas, das mittels eines Hebers mit dem Pt-Tiegel kommuniziert, so ist der Ag-Nd. 0,007% größer als im Zellvoltmeter. KAHLES Angabe, daß h. W. etwas Ag löst, wird bestätigt; der Verlust ist aber minimal. Schlägt man Ag auf dem alten Ag-Nd. nieder, so enthält der neue Nd. etwas Lsg.,

die aber beim Erhitzen auf 500° entweicht. Aus den zuverlässigen Verss. mit dem Zellvoltmeter folgt als Äquivalent 0,011180. Unterfängt man die Anode durch ein Glasschälchen, so ist der Nd. um ca. 0,03% leichter als im Hülsvoltmeter u. um ca. 0,014% leichter als im Zellvoltmeter. Vf. vergleicht seine nach verschiedenen Methoden gefundenen Zahlen mit den entsprechenden Werten früherer Forscher. Der Einfluss von Filterpapier u. von Verunreinigungen des AgNO₃ wird diskutiert. Die Korrektur beträgt höchstens 0,03%. Vf. schätzt die Korrekturen, die an alten Messungen von RAYLEIGH u. SIDGWICK, KOHLRAUSCH etc. anzubringen sind. Das Resultat ist 0,011180. (Ann. der Physik [4] 19. 249—88. 8/2. 1906. [15/12. 1905.] Groningen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

F. Giesel, *Über β-Polonium*. Die aus Wismutsalzen der Pechblende erhaltenen, α-Strahlen aussendenden Substanzen: das Polonium von CURIE, das α-Polonium von GIESEL u. das Radiotellur von MARCKWALD sind als identisch zu betrachten. — Für die β-Strahlen aussendende Substanz, „β-Polonium“, wurden die Zerfallskonstanten durch Beobachtung des Abfalls der Strahlung im ELSTER-GEITELschen App. bestimmt. Setzt man Intensität der Strahlung $I = I_0 e^{-\alpha t}$, so erhält man, wenn t in Tagen gemessen wird, für die Abklingkonstante α : 0,1128; hieraus berechnet sich die Halbwertszeit zu 6,14 u. die mittlere Lebensdauer eines β-Strahlen liefernden Atoms zu 8,86 Tagen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 780—82. 24/2. [13/2.]) SCHMIDT.

F. Weigand, *Essigsäure Golddoppelsalze. Kristallisiertes Aurylhydroxydbarium*. Beim Behandeln der durch Füllen von AuCl₃-Lsgg. mit Ba(OH)₂, Sr(OH)₂ u. Ca(OH)₂ dargestellten *Erdalkaligoldoxydverb.*, sowie der analogen Mg-, Pb- und Zn-Verb. in noch feuchtem Zustand mit sd. Eg. erhält man schwach hellgrüne Lsgg., aus denen sich beim Erkalten glänzende Kristalle ausscheiden. Ba(C₂H₃O₂)₂·Au(C₂H₃O₂)₂; monoklin. — Sr(C₂H₃O₂)₂·2Au(C₂H₃O₂)₂ + 2H₂O; monoklin. — Ca(C₂H₃O₂)₂·2Au(C₂H₃O₂)₂ + 2H₂O; monoklin. — Mg(C₂H₃O₂)₂·2Au(C₂H₃O₂)₂ + 4H₂O. — Pb(C₂H₃O₂)₂·2Au(C₂H₃O₂)₂ + 2H₂O; monoklin. — Die Verb. lösen sich in W. mit neutraler Rk.; unl. in organischen Lösungsmitteln. Die wss. Lsgg. zers. sich nach mehrstündigem Stehen. Wegen ihrer Luftbeständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur eignen sich die Verb. zur Best. des *Atomgewichts des Au*. — Bei der Fällung des Goldoxydbariums entstehen nach dem Absaugen im Filtrat kleine, gelbgrüne Kristalle; *Aurylhydroxydbarium*, Ba $\begin{matrix} \text{O—AuO} \\ \text{O—AuO} \end{matrix}$ + 5H₂O; wl. in W. mit stark alkal. Rk. (Z. f. angew. Ch. 19. 139—40. 26/1. 1906. [28/12. 1905.] Frankfurt a/M. Lab. d. Versuchsstat. d. deutschen Gold- u. Silberscheideanst. vorm. RÖSSLER.) BLOCH.

W. Reinders, *Das chemische Gleichgewicht zwischen Silberamalgamen und einer Lösung von Silber- und Quecksilbernitrat*. Eine gemischte Lsg. zweier Metallsalze kann im Gleichgewicht sein mit den beiden Metallen oder ihren Legierungen. Ist die Totalkonzentration der Salze in der Lsg. konstant, so sind für das vollständige Gleichgewicht nur 3 Phasen nötig. Verbinden sich die beiden Metalle nicht, so ist nur eine Lösung mit beiden Metallen zugleich stabil. Liegt eine chemische Verbindung der beiden Metalle vor, so zeigt die Potentialdifferenz ein Minimum bei der Lösung, in der das Verhältnis der Ionenkonzentrationen gleich dem Verhältnis der Atome in der Verb. ist. Ein solches Minimum ist bisher noch nicht beobachtet worden. Vf. arbeitet bei 25° mit einer Lsg., deren Totalkonzentration ca. 0,349 g-Mol. pro l ist (beiden Lsgg. werden 0,2 g-Mol. HNO₃ pro l zugesetzt, die aber sekundäre Rkk. hervorrufen). Lsg. und Metall, die nach langem Schütteln miteinander im Gleichgewichte stehen, werden analysiert u. die EMK. gegen HgNO₃/Hg

bestimmt. Vf. findet in 0,2-n. HNO_3 -Lsg. in guter Übereinstimmung mit früheren Forschern, daß in der mit Hg im Gleichgewicht stehenden Lsg. das Verhältnis von Merkuro: Merkurisalz 206:1 ist. Setzt man AgNO_3 zu, so scheidet sich Ag aus, bis das feste Amalgam Ag_3Hg_4 abgeschieden ist. Wenn alles fl. Amalgam verschwunden ist, kann der AgNO_3 -Gehalt der Lsg. wieder steigen. Die Verb. Ag_3Hg_4 ist im Gleichgewicht mit Lsgg., in denen 2,5—18% der gel. Salze AgNO_3 ist. Mit an AgNO_3 ärmeren Lsgg. koexistieren fl. Amalgam_n(0—0,076% Ag. Mit AgNO_3 -reicheren Lsgg. entsteht ein silberreicheres Amalgam (Ag_3Hg_4 ?), das aber stets Ag_3Hg_4 einschließt. Dies zweite Amalgam ist mit Lsgg. im Gleichgewicht, die ca. 18—40% AgNO_3 enthalten. Auch das dritte Amalgam (Ag_3H ?) ist wegen der Deckschichtenbildung nicht rein darzustellen. Mit ihm stehen Lsgg. im Gleichgewicht, deren Salze zu 40 bis fast 100% aus AgNO_3 bestehen. Als letzte feste Phase folgen dann feste Lsgg. von Hg in Ag (ca. 2% Hg gel.) und reines Ag. In den entsprechenden Lsgg. ist kein Hg mehr nachzuweisen. Besteht der Bodenkörper aus dem flüssigen Amalgam mit 0,076% Ag und der festen Verbindung Ag_3Hg_4 und enthält die Lösung 2,5% AgNO_3 , so ist die EMK. —0,4 Millivolt; das Amalgam ist also Lösungselektrode. Der Verb. Ag_3Hg_4 entspricht die EMK. +21 Millivolt, der Verb. Ag_3Hg_3 die EMK. 42 Millivolt; der Verb. Ag_3Hg scheint das Maximum von 56 Millivolt zu entsprechen. Da das Verhältnis Ag:Hg in Lsg. und Verb. fast das gleiche ist, folgt daraus, daß AgNO_3 und HgNO_3 fast gleich stark dissociert sind. (Z. f. physik. Ch. 54. 609—27. 17/2. 1906. [Aug. 1905.] Breda.)

W. A. ROTH-Berlin.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Beobachtungen über die „Alkohol“-Funktion*. In der Alkoholgruppe kann man besonders 2 Typen unterscheiden, die KOH-ähnlichen und die HOH-ähnlichen. Die ersten sind die sog. tertiären „Alkohole“ (vgl. S. 541), zu der zweiten Art gehören die primären und sekundären Alkohole. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ vereinigt sich mit HCl u. HBr unter fast derselben Wärmeentw. wie das W., die kristallinischen Verbb. von HCl und HBr mit Äthylen- und Trimethylenglykol sind analog den HCl- und HBr-Hydraten. Dem gegenüber verdient Erwähnung, daß der sekundärtertiäre A. Äthylentrimethylglykol keine Analogie zeigt. Mit der Absorption der Halogenwasserstoffsäuren werden die primären und sekundären Alkohole oft sogar beträchtlich dichter und zäher, sind sie gesättigt, so lassen sie sich nur unter Wärmezufuhr esterifizieren. Ebenso wie HCl und HBr bildet auch Acetylchlorid ein charakteristisches Reagens zur Unterscheidung von primären und sekundären Alkoholen einerseits, tertiären andererseits; die ersteren gehen unter HCl-Entw. in Acetate über, die letzteren bilden Chloride u. machen Essigsäure frei. So entsteht aus dem *Pinakolinalkohol*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$, das *Acetat*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCO}\cdot\text{CH}_3$, als eine stark riechende Fl., $\text{Kp}_{757} 143^\circ$, während aus dem tertiären Isomeren, dem Dimethylisopropylcarbinol (Kp. 116—117°), ein HCl-Äther, Kp. 110—111°, entsteht. Das *Dimethylisopropylcarbinol* gewinnt man mit 83% Ausbeute bei der Einw. von Methyl-Mg-Bromid auf Methylisobutyrat.

Der tertiäre Alkohol verhält sich auch gegen HCl anders als der Pinakolinalkohol und bildet sowohl mit gasförmiger als auch mit 40%iger wss. HCl den bei 110—111° sd. HCl-Ester. Vf. findet die Bestätigung der von ihm ausgesprochenen Gesetzmäßigkeiten auch bei Behandlung von Alkoholgemischen mit HCl. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 537—54. [2/12.* 1905.] LEIMBACH.

P. Freundler und E. Damond, *Darstellung des racemischen Isoamylalkohols*.

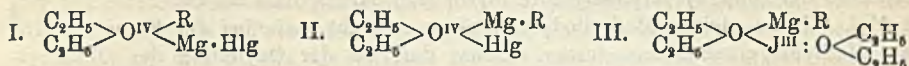
(Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe S. 130.) Nachzutragen ist folgendes. Kp_{740} des reinen *racemischen Isoamylalkohols* 128°. *Saures m-Nitrophthalat*, $C_{13}H_{15}O_6N$, gelblich-weiße Prismen aus Bzl., F. 117°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 106—11. 20/2. Paris. Inst. f. angew. Chem. d. Fakultät d. Wiss.) DÜSTERB.

F. V. Daels, *Untersuchung über die Reduktion von Isodypnopinakolin- α* . Bei der Reduktion von 10 g Isodypnopinakolin durch 8-stdg. Erhitzen mit 5 g Zn und 460 g 70%ig. Essigsäure entstehen ca. 30% einer bei 184° schm. Verb., bis zu 12% kleine rhombische Tafeln, F. 178°, und außerdem gelang es Vf., 0,8% kurze Nadelchen, F. 156°, zu isolieren. Das *Hauptprod. der Rk.*, $C_{32}H_{38}O$, l. in 10 Tln. k., in 3 Tln. sd. Essigsäure, in A. bei 94° zu 8%, k. zu 2—3%, in sd. Bzl. zu 15—16%; ll. in Acetylchlorid reagiert es damit in keiner Weise. Auch Benzoylchlorid bleibt ohne Wrkg. Im Rohr auf 150° erhitzt, verkohlt es fast vollständig. Nordhäuser H_2SO_4 löst es leicht in der Kälte, sehr rasch in der Wärme zu blutroter Lsg. mit grüner Fluoreszenz. NH_3 liefert in der H_2SO_4 -Lsg. keinen Nd. Beim Eindampfen der Lsg. nach Ausfällung aller freien H_2SO_4 beobachtet man den Geruch nach Benzaldehyd. Mit Eg. 8 Tage erhitzt, verliert es kein W., gegen Chromsäure, HNO_3 u. H_2SO_4 mit Bichromat ist es sehr widerstandsfähig. Den Sonnenstrahlen ausgesetzt, verharzt es und entwickelt einen benzaldehydähnlichen Geruch. Bei der Dest. gewinnt man eine Fraktion, 100—210°, 0,30 g einer flüchtigen Fl., vielleicht identisch mit dem einen Prod. der Dest. von Dypnon, 6,90 g Kp. 210—260° enthalten außer Benzaldehyd 5 g nicht umgewandeltes Prod., in den 1,40 g über 260° sd. Anteilen sind 0,70 g Triphenylbenziu. Mit sehr verd. Pottasche entsteht ein neues Isomeres, in einer HCl-Essigsäurelsg. wird W. abgespalten unter B. eines KW-stoffes, $C_{33}H_{38}$, F. 180°. Das *neue Isomere*, $C_{33}H_{38}O$, kristallisiert in dickeren, längeren, aber weniger weißen Nadeln als das erste Prod., schm. bei 162°, ist l. in 4 Tln. sd. Bzl., wl. in A. und sd. Essigsäure. Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind wirkungslos. Gegen HCl-Essigsäurelsg., ebenso Acetylchlorid und beim Erhitzen verhält es sich ebenso wie sein Isomeres. Der *KW-stoff*, $C_{33}H_{38}$, F. 180°, ist l. in 3 Tln. sd. Benzin, in 100 Tln. sd. A., zu 3,5% in Essigsäure. Behandlung mit Na-Amalgam in alkoh. Lsg. bringt keine Veränderung hervor. In der Hauptsache destilliert er unzersetzt.

Das *zweite Prod.* der Reduktion von Isodypnopinakolin, ebenfalls $C_{33}H_{38}O$, F. 178°, dessen Ausbeute auf 15% gesteigert werden konnte, wenn man 85%ig. Essigsäure verwendete, ist l. zu 12—13% in sd. Essigsäure, in 20 Tln. sd. A. Beim Erhitzen verhält es sich wie die andere Verb., $C_{33}H_{38}O$. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 585—601. [2/12.* 1905.] Lab. de recherches chim. de l'Univ. de Gand.)
LEIMBACH.

W. Tschelinzew, *Über eine neue Reihe von Ätherkomplexen der magnesiumorganischen Verbindungen*. Von *Doppelverb. des Magnesiumjodids mit Diäthyläther* kannte man bisher nur den Komplex $MgJ_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ mit Sicherheit, da AHRENS und STAPLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3259; C. 1905. II. 1523) die von ihnen angenommene Formel $MgJ_2 \cdot 1(C_2H_5)_2O$ nicht durch Analysen gestützt haben; wie Vf. nun feststellte, gibt es aber auch eine MgJ_2 -Doppelverb. der Zus. $MgJ_2 \cdot 4(C_2H_5)_2O$. — Unter Berücksichtigung der offenkundigen Analogie zwischen den Ätherkomplexen der Mg-Dihalogenide und der Alkylmagnesiumhalogenide kam Vf. hierdurch zu der Ansicht, daß neben den bisher bekannten GRIGNARD-BLAISEschen Doppelverb. $R \cdot MgHlg \cdot 1(C_2H_5)_2O$ auch solche mit 2 Mol. Ä. existieren sollten. Dies ist tatsächlich der Fall. — Durch quantitative Verss. mit den schwerer flüchtigen Alkylhalogeniden *n-Propyljodid* und *i-Amyljodid* konnte er analytisch beweisen, daß bei der Einw. von Mg auf diese Jodide in überschüssigem Ä. und dem Abdest. des

Solvens bei höchstens 60° Verb. der Formel $\text{Alk} \cdot \text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ gewonnen werden. — Auch die thermochemische Unters. bestätigte, wie Vf. in Berichtigung seiner vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3664; C. 1905. II. 1719) veröffentlichten Resultate mitteilt, dieses Ergebnis: Lässt man Ä. auf eine „individuelle“ Alkylmagnesiumverb., $\text{Alk} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Hlg}$, reagieren, so werden nur die beiden ersten Moleküle unter Wärmeentw. aufgenommen. — Die bisher bekannten ätherhaltigen Alkylmagnesiumverb. mit 1 Mol. Ä. dürften Oxoniumsalze der Formel I. oder II. sein, während



in den Komplexen mit 2 Mol. Ä. (Formel III.) neben einem vierwertigen O-Atom noch ein dreiwertiges J-Atom anzunehmen sein wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 773—79. 24/2. [10/1.] Moskau. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

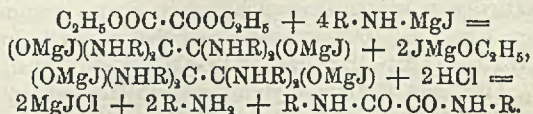
A. Courtot, *Über die Dehydratation der β -Alkyloxy-pivalinsäureester*. I. (Vgl. BLAISE und COURTOT, S. 22.) Zur Darst. des Methyloxy-pivalinsäureäthylesters werden 30 g Äthanal in Ggw. von 40 g Zink und 100 g trockenem Bzl. mit 100 g Bromisobuttersäureäthylester kondensiert; neben dem etwas verunreinigten Methyloxy-pivalinsäureester, Kp_{20} . 96—100°, entstehen als Nebenprod. *Propenyloxy-pivalinsäureäthylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_8 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, farblose, etwas dickliche Fl., Kp_{13} . 112°, und *Pentamethylglutarsäurediäthylester* (?), Kp_{13} . 175°. — *Methyloxy-pivalinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_8 = \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$, durch Verseifen des unreinen Esters mittels alkoh. Kalilauge, sehr hygroskopische Kristalle, F. 31°, Kp_{15} . 148°. — Benzylaminsalz, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_8 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{N}$, durch mehrstündiges Erhitzen der Komponenten im Ölbade auf 180°, weisse Nadeln aus Ä. F. 71°, l. in Ä., unl. in Ä. — *Methyloxy-pivalinsäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_8 = \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, durch Esterifizierung der reinen S., zähe Fl., Kp_{13} . 91°. — *Methylacetoxypivalinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus der freien S. u. Acetylchlorid, große Kristalle aus PAe., F. 58°, Kp_{13} . 147°. — *Methylacetoxypivalinsäureäthylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$, zähe Fl., Kp_{24} . 110°. — *Phenylurethan der Methyloxy-pivalinsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}$, harte Kristalle aus Ä. + PAe., F. 129°. — *Phenylurethan des Methyloxy-pivalinsäureäthylesters*, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, weisse Nadeln aus Ä. + PAe., F. 86°. — *Methyljodpivalinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{J} = \text{CH}_2 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$, durch 6stündiges Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol. S. u. 5 Mol. rauchender HJ und etwas rotem P, kleine Kristalle aus PAe., F. 44°.

Dimethylvinylelessigsäureäthylester, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, durch Einw. von 25 g P_2O_5 auf ein Gemisch von 50 g Methyloxy-pivalinsäureester u. 50 g Bzl., Kp . 140—143°; rein durch Esterifizierung der freien Säure mittels Alkohol in Gegenwart von H_2SO_4 , farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, Kp . 141—142° Ausbeute 70—75%. — *Dimethylvinylelessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, farblose, bewegliche Flüssigkeit, Kp_{22} . 99°, Kp . 185°, D^{20} . 0,9567, unl. in W., erstarrt in einer Kältemischung zu weissen Nadeln, F. —6°. — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Nadeln aus W. — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ba} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Kristalle aus W., wl. in W. — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Zn}$, Nadeln aus W., wl. in W. — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Cu}$, dunkelgrüne Nadeln aus verd. Ä., unl. in W. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Li}$, Kristalle, ll. in W. — *α, α -Dimethyl- β, γ -dibrombuttersäure*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$, aus Dimethylvinylelessigsäure u. Brom in Chlf.-Lsg. bei 0°, Nadeln aus Ä. + PAe., F. 90°, l. in Ä. und Ä. — *Dimethylvinylelessigsäurechlorid*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{OCl}$, aus der S. und PCl_5 , Fl. von stechendem Geruch, Kp_{14} . 26°. — *Dimethylvinylacetphenylhydrazid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ON}_2$, aus den Komponenten bei 170°, kleine Kristalle aus Ä., F. 98°. — *Dimethylvinylacetanilid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$, aus dem Säurechlorid und 2 Mol. Anilin in äth. Lsg., große Kristalle aus Ä. + PAe., F. 83°, ll. in Ä. und Ä. — *Dimethylvinylacetamid*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$, aus dem Säurechlorid

und NH₃-Gas in Ggw. von Ä., weisse Kristalle aus Ä. + PAe., F. 93°, ll. in Ä., A. und W., wl. in Bzl.

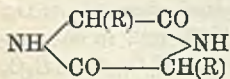
Dimethyl-2,2-buten-3-ol-1, C₆H₁₂O = CH₂:CH·C(CH₃)₂·CH₂OH, durch Reduktion des Dimethylvinylessigsäureäthylesters mittels Na und A., bewegliche Fl. von schwachem Geruch, Kp. 130—131°. — *Dimethylbutenylacetat*, C₈H₁₄O₂, aus dem vorhergehenden A. u. Essigsäureanhydrid, Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 149°. — *Dimethylbutenolphenylurethan*, C₁₂H₁₇O₂N, Nadeln aus PAe., F. 68—69°. — Die Konstitution der Dimethylvinylessigsäure ergibt sich daraus, daß bei der Fixierung von 1 Mol. HJ die gleiche Methyljodpivalinsäure entsteht, wie bei der Einw. von HJ auf Methyloxy-pivalinsäure, ferner daraus, daß bei der Oxydation der Dimethylvinylessigsäure mittels KMnO₄ Dimethylmalonsäure gebildet wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 111—23. 20/2. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

F. Bodroux, *Einwirkung einiger Ester von zweibasischen Säuren auf die Halogenmagnesiumderivate der primären aromatischen Amine*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1108; C. 1905. I. 1536.) Das Einwirkungsprod. des neutralen Oxalesters auf das Halogenmagnesiumderivat eines primären, aromatischen Amins liefert bei der Zers. durch verd. HCl ein s. disubstituiertes Oxamid:



Bisweilen bildet sich auch in sehr geringer Menge der Ester R·NH·CO·COOC₂H₅. Dargestellt wurden auf diese Weise das *Diphenyl-*, *o*- und *p*-*Dikresyl-* und das *β*-*Dinaphthylloxamid*, letzteres in schlechter Ausbeute. Der Bernsteinsäureester verhält sich wie der Oxalester; mit Anilin und *p*-Toluidin liefert er das *Diphenyl-*, bzw. *p*-*Dikresylsuccinamid*. Der Malonester wirkt dagegen einfach als S. unter Rückbildung des aromatischen Amins. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 401 bis 402. [12/2.*]) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer, *Synthese von Polypeptiden*. XIV. Vf. stellte mittels *α*-Bromisocapronyldiglycylglycin das erste Hexa- und Heptapeptid, Leucyltetraglycylglycin und Leucylpentaglycylglycin, her. Diese Art der Synthese kann wohl noch weiter fortgesetzt werden, die nächste wichtige Aufgabe ist jedoch die Darst. optisch-aktiver Peptide wegen deren Beziehung zu den Spaltprodd. der Proteine. Vf. beschreibt ein solches Peptid, das *d-Alanyl-d-alanin*, das durch Behandlung seines Esters mit NH₃ leicht in das entsprechende Diketopiperazin, in *d-Alanin-anhydrid*, übergeht. An ihm läßt sich die *Stereochemie der Diketopiperazine* studieren. Ein Diketopiperazin von nebenstehender Struktur mit zwei gleichen Substituenten R kann in zwei optisch-aktiven, der daraus gebildeten Racemform u. in einer optisch-inaktiven, nicht spaltbaren Form existieren. Ferner müssen die optisch-aktiven Formen die beiden Substituenten in *cis*-Stellung enthalten. Das *d*-Alanin-anhydrid muß nun seiner Bildungsweise nach die beiden Methylene in *cis*-Stellung enthalten, und da es optisch stark aktiv ist, so wird die Folgerung der Theorie bestätigt. — Bei der Aufspaltung des Anhydrids mit Alkali zum *d*-Alanyl-*d*-alanin wird ein Teil des Dipeptids inaktiv. Das früher beschriebene inaktive Alanylalanin (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2914; C. 1905. II. 1330) ist nach seinem Verhalten gegen Pankreassaft wahrscheinlich die Racemform des obigen aktiven Dipeptids. — Für die meisten Kondensationen der Aminosäuren sind die Methyl-ester brauchbarer als die Äthylester (vgl. auch S. 452), z. B. kondensiert



sich der Methylester des Diglycylglycins glatter u. leichter als der Äthylester, und zwar zu zwei Prodd.; überwiegend entsteht der Methylester des Pentaglycylglycins, in welchem die Glycinreste wahrscheinlich in gerader Kette verbunden sind; nebenbei bildet sich ein amorpher Körper, welcher dem *Oktoglycinanhydrid* $(\text{NHCH}_2\text{CO})_8$ von CURTIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1300; C. 1904. I. 1335) zu entsprechen scheint.

Experimenteller Teil. α -Bromisocapronyldiglycylglycin, $\text{C}_8\text{H}_{15}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot(\text{NHCH}_2\cdot\text{CO})_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$; aus W. umkristallisiertes ist vielleicht isomer zu aus h. A. kristallisiertem. — α -Bromisocapronyldiglycylglycylchlorid, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3\text{ClBr}$; aus haarfein gesiebttem α -Bromisocapronyldiglycylglycin, das aus h. A. kristallisiert, mit Ä. gewaschen und 2 Stdn. im Vakuum bei 50° getrocknet ist, beim Schütteln mit Acetylchlorid und PCl_5 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 616; C. 1905. I. 809). Farbloses Pulver, empfindlich gegen W.; sl. in A. unter Erwärmung. — α -Bromisocapronyltriglycylglycin, $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_4\text{Br} = \text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot(\text{NHCH}_2\cdot\text{CO})_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$; man trägt 1 g Bromisocapronyldiglycylglycylchlorid unter kräftigem Schütteln in eine Lsg. von 0,4 g Glykokoll in 5 cem $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, die bis zum Gefrieren abgekühlt ist, fügt noch 2 cem $\frac{1}{1}$ -n. NaOH zu, filtriert nach dem Verschwinden des Chlorids und versetzt die Fl. mit 6 cem $\frac{1}{1}$ -n. HCl. — Mkr. kleine Plättchen (aus W.), werden bei 212° (korr.) braun, F. 218° (korr.) unter Zers. — Äthylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_4\text{Br}$; entsteht durch Eintragen von α -Bromisocapronyldiglycylglycylchlorid in eine gut gekühlte Mischung von trockenem Glykokollester und trockenem Chlf.; man verdampft die Lsg. unter vermindertem Druck, laugt zur Entfernung von Glykokollesterchlorhydrat mit k. W. u. dann mit W. unter Zusatz von wenig NH_3 aus. — Mkr. feine Nadelchen (aus 20 Tln. h. Eg. und dem dreifachen Volumen h. W.); wird bei 235° (korr.) braun, F. 241° (korr.) unter Gasentw., swl. in h. W., A. und Essigester, wird durch Alkali nur schwer verseift.

α -Bromisocapronyltetraglycylglycin, $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{N}_5\text{Br} = \text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}(\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO})_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$; man löst 1,2 g Glycinanhydrid in 12 cem $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, läßt 25 Minuten stehen, neutralisiert überschüssiges Alkali durch 1,4 cem $\frac{1}{1}$ -n. HCl, kühlt bis zur Eisbildung, trägt unter Schütteln und Kühlen 2 g Bromisocapronyldiglycylglycylchlorid im Laufe einer halben Stunde ein, fügt, wenn etwa die Hälfte des Chlorids verbraucht ist, noch 3 cem $\frac{1}{1}$ -n. Alkali u. zum Schluß noch 1 cem zu, filtriert, wenn das Chlorid bis auf einen geringen Rest verschwunden ist, versetzt mit 9,2 cem $\frac{1}{1}$ -n. HCl, saugt nach einstünd. Stehen bei 0° ab und kristallisiert aus ca. 100 cem h. W. um. — Kristallinisches Pulver, bräunt sich bei 230° (korr.), F. 237° (korr.) unter Gasentw., l. in 40–50 Tln. h. W., l. in h. Eg.; 1 g löst sich in ca. 2 l h. A. — Inaktives *Leucyltetraglycylglycin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{N}_6 = \text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}(\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO})_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$; aus 1,5 g Bromisocapronyltetraglycylglycin und 15 cem wss., bei 0° gesättigtem NH_3 nach zweitägigem Stehen; man filtriert, verdampft zuerst unter vermindertem Druck, dann auf dem Wasserbade, dampft den gelben Sirup mit A. ab, löst die feste M. in etwa 3 cem W. und setzt in der Hitze ziemlich viel warmen A. zu. — Weißes Pulver (aus alkoh. NH_3), bräunt sich bei 225° (korr.), schmilzt partiell unter starkem Schäumen bei 240° (korr.); sl. in W., swl. in absol. A.; zeigt starke Biuret-färbung. — α -Bromisocapronylpentaglycylglycin, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{N}_6\text{Br} = \text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}(\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO})_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$; man trägt 2,4 g α -Bromisocapronyldiglycylglycylchlorid in eine Lsg. von 2,3 g Diglycylglycin in 12 cem $\frac{1}{1}$ -n. NaOH ein, gibt während der Operation noch 4 cem $\frac{1}{1}$ -n. NaOH zu, filtriert nach einhalbstündigem Schütteln, versetzt die Lsg. mit 4 cem $\frac{1}{1}$ -n. HCl, saugt den Nd. nach einstündigem Stehen in Eiswasser so weit wie möglich ab, trocknet auf Ton, löst in ca. 300 cem h. W., entfärbt mit Tierkohle, läßt kristallisieren und gewinnt den Rest durch Eindampfen der Mutterlauge. — Farblose, knollige Aggregate (aus W.), F. 250° (korr.) unter totaler Zers.; wl. in A. u. Eg. — Inaktives *Leucylpentaglycylglycin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{N}_7 = \text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}(\text{NHCH}_2\cdot\text{CO})_5\cdot$

$\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$; aus 2,5 g α -Bromisocapronylpentaglycylglycin bei mehrtägigem Stehen mit 13 ccm wss., bei 0° gesättigtem NH_3 ; die Isolierung geschieht wie beim Hexapeptid, nur wird es nicht in alkoh. NH_3 gel., sondern aus der wss. Lsg. durch A. gefällt. — Farbloses, körniges Pulver, färbt sich von ca. 220° an gelb, dann braun; zers. sich gegen 270° vollständig; ll. in W., swl. in absol. A.; zeigt die Biuretfärbung sehr stark.

d-Alanin, Darst. aus Seidenabfällen siehe Original. — Zentimetergroße, dicke, flächenreiche, rhombische (nach F. v. WOLFF) Kristalle (aus W.), schmeckt süß, hat schwach faden Nachgeschmack (genau so schmeckt l-Alanin). — Salzsaurer Salz (aus dem aus W. kristallisierten d-Alanin), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in ca. 10%iger wss. Lsg. = +10,3°; l. in A. — d-Alanin aus Proteinstoffen ist zum Teil racemisiert. — *l*-Alanin; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ des salzsauren Salzes = -10,3°. — *d*-Alanyl-*d*-alanin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$; der Ester (Öl) entsteht aus salzsaurem d-Alanylchlorid u. trockenem d-Alanyläthylester in Chlf. wie beim d-Alanylglycin; man verseift den Ester mit auf 0° abgekühlter NaOH, neutralisiert mit Essigsäure von 50%, verdampft unter geringem Druck, löst den Rückstand in k. absol. A., erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade zum Sieden u. läßt nach dem Erkalten eine Stunde stehen. — Das Dipeptid entsteht auch, gemischt mit inaktivem Alanylalanin, aus d-Alaninanhydrid und $\frac{1}{2}$ -n. NaOH. — Zentimeterlange, dünne Prismen, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = -21,6° (aus W. + A.), verliert bei höherer Temperatur W.; F. 298° (korr.) (B. von Alaninanhydrid?); liefert beim Kochen mit HCl d-Alanin; die Hydrolyse verläuft langsam. — *d*-Alaninanhydrid (aktives *cis*-Dimethyldiketopiperazin), $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus dem Ester des d-Alanyl-*d*-alanins u. alkoh. NH_3 oder beim Erwärmen, besonders des Methylesters (s. o.); aus d-Alanyl-*d*-alanin, A., gasförmiger HCl, Verdampfen unter geringem Druck, Wiederholung der Esterifizierung, durch nochmaliges Verdampfen unter geringem Druck u. Versetzen mit gesätt. alkoh. NH_3 bei 0°. — Silberglänzende, schwach bitter schmeckende Blättchen (aus h. W.), zwl. in k. W. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = -28,8° ± 0,5°; das aus den Estern durch Erwärmen dargestellte Prod. enthält inaktives Prod. beigemischt. F. 279° (korr.) unter Gelbwerden; unl. in k. verd. SS. u. Alkalien.

Diglycylglycinmethylester, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$ = $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}(\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO})\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$; das salzsaure Salz entsteht aus Diglycylglycin und Methylalkohol beim Einleiten von HCl ohne Kühlung; man zerlegt es mit Na-Methylat in methylalkoh. Lsg. — Nadeln oder sehr dünne Prismen (aus Chlf. + Ä.), F. 111° (korr.), ll. in W., reagiert auf Lakmus alkal.; ll. in A. u. h. Chlf., swl. in Ä. — $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3\cdot\text{HCl}$; glänzende Blättchen (aus CH_3OH), sintert bei 200° (korr.), F. 204° (korr.) unter Aufschäumen. — *Pentaglycylglycin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_6$ = $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot[\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}]_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Zur Darst. des Methylesters erhitzt man Diglycylglycinmethylester auf 100°, laugt das Rohprod. der Kondensation mit der 7-fachen Menge von kochendem W. aus und verseift den aus dem Filtrat sich ausscheidenden Methylester mit $\frac{1}{4}$ Mol. starker NaOH. — Weißes, körniges Pulver, bräunt sich gegen 256° (korr.), zers. sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen; swl. in h. W., unl. in A., sl. in verd. Alkalien; die alkal. Lsg. gibt starke Biuretfärbung; ll. in verd. Mineralsäuren bei gelindem Erwärmen. — $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_6\cdot\text{HNO}_3$; Nadelchen, F. 240° (korr.) unter Gasentw. — *Methylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_6$; weißer Nd. (aus h. W.), zersetzt sich zwischen 200 u. 300°, wird bei 100° allmählich in eine amorphe, in W. unl., dem bei der Darst. mitentstehenden Kondensationsprod. ähnliche Substanz verwandelt; die wss. Lsg. reagiert alkal.; swl. in A.; ll. in verd. Mineralsäuren bei gelindem Erwärmen; die wss. Lsg. gibt starke Biuretfärbung; wird durch verd. wss. Alkalien ziemlich rasch gel. u. verseift. — *Kondensationsprodukt* (Methylester eines Dodecaglycins?, Oktoglycinanhydrid von CURTIUS?); bleibt bei Darst. des Pentaglycylglycinmethylesters nach dem Auslaugen mit h. W. zurück. — Amorph, in W. fast unl.; ll. in HCl (D. 1,19); die Lsg. gibt mit W. einen Nd., nach 24-stünd. Stehen

der Lsg. aber nicht mehr; teilweise l. in w., sehr verd. NaOH. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 453—74. 10/2. [27/1.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Emil Fischer u. Emil Aberhalden, Bildung eines Dipeptids bei der Hydrolyse des Seidenfibroins. Bei der Hydrolyse von Seidenfibroin mit Schwefelsäure liefs sich ein Dipeptid als Anhydrid, und zwar das *Glycyl-d-alanin*, isolieren. Die Bedingungen waren folgende. Verwendet wurde 70%ige Schwefelsäure, mit der das Seidenfibroin 5 Tage bei 18° aufbewahrt wurde. Auf 250 g Seidenfibroin kamen 1500 ccm Schwefelsäure. Nach ihrer Entfernung mit Baryt wurde die braungelbe, auf ein kleineres Volumen gebrachte Fl., welche tiefrote Biuretrk. und noch Albumosenreaktion gab, 8 Tage mit aktivem Pankreassaft verdaut. Dabei schied sich Tyrosin ab. Die Verdauungsf. wurde nach dessen möglicher Entfernung unter vermindertem Druck eingedampft u. bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur mit Alkohol und Salzsäure versetzt. Die Ester setzten Vf. mit der auf die vorhandene Salzsäure berechneten Menge Natriumäthylat in Freiheit und destillierten die in geringer Menge vorhandenen Ester der einfachen Aminosäuren ab. Ihre Menge betrug als salzsaure Salze gewogen 3 g (entspr. 70 g Trockenrückstand an zur Veresterung verwandtem Material). Der nicht destillierte Rückstand wurde in A. gel. u. trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet, um die Dipeptidester als Diketopiperazine zur Abscheidung zu bringen. Sehr bald fiel ein solches aus. Seine Eigenschaften, seine Aufspaltung zum Dipeptid und schliesslich seine Spaltung in die Komponenten bewiesen, das *Glycyl-alaninanhydrid*, $C_6H_8N_2O_2$, vorlag. Es fängt gegen 235° an braun zu werden und schmilzt zwischen 240—242° (korr.) unter geringer Zers. u. teilweiser Sublimation. Es ist ll. in W. u. ziemlich leicht in h. A. Es schmeckt schwach bitter und dreht 3,9° nach links. Die Ausbeute an ganz reinem Prod. betrug 5,2 g. In einem zweiten Vers., in dem die komplizierteren Prodd. durch Phosphorwolframsäure gefällt worden waren, stieg die Ausbeute auf 1,2 g auf 10 g Trockenrückstand.

Dasselbe Resultat ergab die Hydrolyse mit der dreifachen Menge Salzsäure vom D. 1,19, mit der das Seidenfibroin 3 Tage bei 18° und 4 Tage bei 37° aufbewahrt wurde. Ausbeute 12% des angewandten Fibroins.

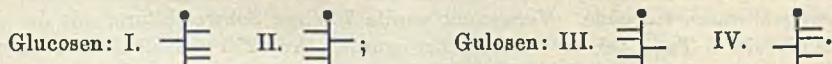
Schliesslich gelang es auch, ein zweites *Diketopiperazin*, das *Glycyl-l-tyrosin-anhydrid*, zu gewinnen.

Kontrollverss. bestätigen die Ansicht, das die gewonnenen Prodd. primär und nicht sekundär bei der angewandten Methode entstanden sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 752—60. 24/2. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) ABERHALDEN.

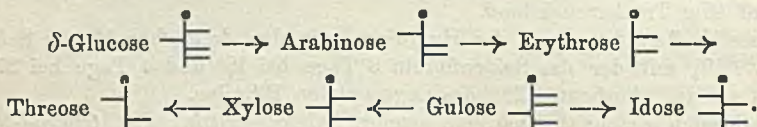
M. A. Rosanoff, Zu Fischers Klassifikation von Stereoisomeren. Nach FISCHER werden gewöhnliche Glucose und die ihr korrespondierende Fruktose (Lävulose) als d-Glucose und d-Fruktose bezeichnet, obwohl diese Fruktose linksdrehend ist. In anderen Fällen aber bedeuten die Zeichen d u. l Rechts- und Linksdrehung, so das dem Vf. eine Verwirrung unausbleiblich erscheint, u. er in seinen Ausführungen als Familiensymbole das griechische δ und λ anwendet. Die Unterabteilung, die FISCHER bei seiner Klassifikation zur stereochemischen Systematik gemacht hat, indem er sich auf die Konfiguration der Monosaccharide stützte, führt zu Widersprüchen. Gewöhnliche Xylose, z. B. die zur λ -Familie gehört, geht nicht in λ -Lyxose über, sondern in Lyxose der δ -Familie. FISCHER vermischt die Best. jeder Verb. für die δ - oder λ -Familie mit der Best. einer einzigen stereochemischen Formel

für die Verb. Bezeichnet man mit dem Zeichen $\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array}$ z. B. Glucose oder eine andere Verb. C_6 mit 4OH u. verschiedenen Endgruppen, mit dem Zeichen $\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array}$ aber

entsprechende Verbb. mit 2 gleichen Endgruppen, wie Saccharinsäure oder Sorbit, so wählt FISCHER die Formel: $\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \left\{ = \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \right\}$ zur Darstellung der rechtsdrehenden Saccharinsäure und gründet auf diese S. die δ -Familie, andererseits aber zeigt er, daß mit den zwei Glucosen und den zwei Gulosen die beiden Paare enantiomorpher Formeln übereinstimmen:



Liefert die Glucose dieselbe S., von der die Gulose abstammt, so wird sie durch Formel I. dargestellt, wenn die Gulose der Formel III. entspricht, u. beide gehören derselben stereochemischen δ -Familie an. Das letzte ist nun nach Ansicht des Vfs. ein Irrtum, da es auf der falschen Annahme beruht, daß zwei Aldosen dieselbe zweibasische S. nur hervorbringen können, wenn sie zu derselben stereochemischen Familie gehören. Gegenbeweismittel sind die zwei enantiomorphen Galaktosen, die dieselbe Schleimsäure liefern, u. die Aldosen, die Allomucinsäure, Xylotrioxylglutarsäure, Tribotrioxylglutarsäure und Mesoweinsäure liefern. Indem Vf. den im vorhergehenden gezeichneten Fehler vermeidet, gründet er seine Klassifikation nur auf die Beziehungen, die sich nach FISCHER aus der Umwandlung der zwei Zucker in dieselben Osazone ergeben, aus der gegenseitigen Verwandelbarkeit von zwei Zuckern ineinander über ihre entsprechenden Aldonsäuren, aus der Verwandelbarkeit eines Zuckers mit n in einen mit n + 1 asymmetrischen C-Atomen nach KILLANI oder n - 1 nach WOHL oder RUFF. Die Tafel, an der Vf. seine Ansicht erläutert, stellt nicht nur die Monosaccharide dar, sondern ganz allgemein ein System von stereochemischen Molekülen, gleichförmig aufgebaut aus einem Paar enantiomorpher Moleküle mit einfachen asymmetrischen C-Atomen. Die Beziehungen einiger Glieder sind im folgenden dargestellt:



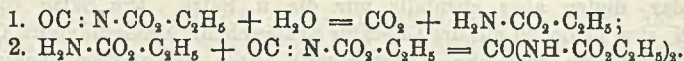
Im übrigen muß auf das Original verwiesen werden. Besonders wichtig erscheint es auch, daß Vf. die gewöhnliche Weinsäure als λ -Weinsäure auffassen muß u. die linksdrehende Weinsäure als δ -Weinsäure bezeichnet. Demgemäß sind auch die von der linksdrehenden Weinsäure abgeleitete linksdrehende Glycerinsäure, die Aldehydglycerinsäure, die natürliche Äpfelsäure, die Aspartinsäure u. Asparagin Glieder der δ -Familie. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 114—21. 22/11. 1905. New-York. Univ. HAVEMEYER Chem. Lab.) LEIMBACH.

Norman Smith, *Die langsame Verbrennung von Schwefelkohlenstoff*. (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 340.) Die saure Verb. $C_{10}H_8O_4S_8$ bildet in ammoniakal. Lsg. eine Silberverb. $C_{10}HO_4S_8Ag_5$. Dunkelbrauner Nd. (J. Chem. Soc. London 89. 142—45. Jan. Manchester-Univ.) POSNER.

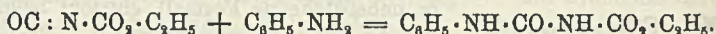
Leonard Angelo Levy u. Henry Arnott Sisson, *Einige neue Platincyanide*. (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 341.) *Hydrazinplatincyanid*, $N_2H_4, H_2Pt(CN)_4, 3H_2O$, entsteht aus äquivalenten Mengen Hydrazinsulfat und Bariumplatincyanid. Beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. bilden sich rote, unbeständige Kristalle (mit $4H_2O$?), die an der trockenen Luft oder schneller beim Überleiten von trockenem Stickstoff gelb werden unter B. von $C_4H_6N_6Pt, 3H_2O$.

Zwischen beiden Hydraten existiert ein weißes, sehr unbeständiges Hydrat, dessen Wassergehalt unbestimmt ist. Dasselbe entsteht aus dem roten Hydrat entweder bei 23° oder beim Behandeln mit Methylalkohol oder auch beim Überleiten von trockenem Stickstoff. Alle Hydrate sind ll. in Methylalkohol. Ä. fällt daraus je nach der Menge vorhandener Feuchtigkeit das rote, weiße oder gelbe Salz. Das Salz ist lichtempfindlich. — *Hydroxylaminplatincyanid*, $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht analog. Rote, sl. Kristalle. Dieselben werden bei gelindem Erwärmen an der Luft gelb und beim Abkühlen wieder rot. (J. Chem. Soc. London 89. 125—28. Jan. Cambridge. Univ.) POSNER.

Otto Diels und Bertram Wolf, *Über Carboxäthylisocyanat*. Der von DIELS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 736; C. 1903. I. 826) beschriebene *Stickstofftricarbonsäureester* wird durch wasserfreies Eisenchlorid in Kohlensäureester u. Carboxäthylisocyanat zerlegt: $\text{N}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3 = \text{CO}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{OC} : \text{N} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Daneben tritt noch etwas Chlorkohlensäureester auf, dessen B. auf die Einw. des FeCl_3 zurückzuführen ist. Die drei Reaktionsprodd. können wegen nicht genügender Differenz der Kpp. durch Dest. nicht getrennt werden. Die Überführung von Stickstofftricarbonsäureester in *Carboxäthylisocyanat* vollzieht sich aber ohne B. störender Nebenprodd. bei Anwendung von *Phosphorpenoxyd*; der Kohlensäureester zerfällt hierbei weiter in CO_2 , Äthylen und W., von denen letzteres durch das P_2O_5 gebunden wird. Man erhitzt den Stickstofftricarbonsäureester mit der doppelten Menge P_2O_5 auf ca. 120°; es destilliert dann das Carboxäthylisocyanat in die gekühlte Vorlage als wasserhelle, stechend riechende Fl.; Kp_{781} . 115—116°, ll. in Aceton, Ä. Die Verb. ist beim Aufbewahren beständig, aber sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit; sie wird durch W. in Carbonyldiurethan verwandelt im Sinne der Reaktionsfolge:



Mit A. verbindet sich Carboxäthylisocyanat unter Erwärmung zu Iminodicarbonsäureester, mit NH_3 explosionsartig zu Allophansäureester, mit Aminen zu substituierten Allophansäureestern, z. B.:



Da die *Allophansäureester* wl. sind und gut kristallisieren, kann Carboxäthylisocyanat als Reagens zur Charakterisierung aminartiger Verb. benutzt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 686—88. 24/2. [13/2] Berlin. I. Univ.-Lab.) PRAGER.

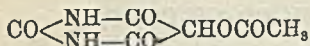
Otto Diels und Bertram Wolf, *Über das Kohlensuboxyd*. I. Die spaltende Wrkg. des Phosphorpenoxyds auf Carbaminsäureester (z. B. die B. von Phenylisocyanat, $\text{OC} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus Carbanilsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$) ist schon lange bekannt. Die Vff. haben es nun unternommen, bei N-freien Estern eine ähnliche Spaltung durch Phosphorpenoxyd zu verwirklichen. Sie brachten die Dämpfe des *Malonsäurediäthylesters* mit *Phosphorpenoxyd* bei 300° zur Rk., und hierbei zeigten sich folgende Erscheinungen: es entweicht Äthylen, etwas Kohlensäure und ein stechend riechendes Gas, welches in geeignet gekühlten Vorlagen als Fl. aufgefangen und durch Rektifikation in reinem Zustande gewonnen werden kann. Für diese neue Verb. wurde durch Elementaranalyse, Dampfdichtebest., sowie durch gasvolumetrische Analyse die Molekularformel C_2O_3 ermittelt, und die Verb. wird von den Vff. als *Kohlensuboxyd* bezeichnet. Es ist eine farblose, lichtbrechende, sehr bewegliche Fl. von heftigem, an Akrolein u. Senföle erinnernden Geruch; Augen, Nase u. Atmungsorgane werden stark angegriffen, Einatmen des Dampfes in größerer

Menge bewirkt Erstickungsanfälle. Die Verb. hat den Kp_{781} . 7° ; sie brennt mit rufsender, blau gesäumter Flamme. Durch sein chemisches Verhalten charakterisiert sich das Kohlensuboxyd als ein Anhydrid der Malonsäure von der Konstitution $OC : C : CO$. In W. löst es sich auf unter B. von *Malonsäure*. Mit NH_3 u. Anilin vereinigt es sich in Ä.-Lsg. weit unterhalb 0° zu *Malonamid*, bezw. *Malonanilid*, mit wasserfreier Salzsäure bildet es *Malonylchlorid*. Eine eigentümliche Umwandlung erleidet Kohlensuboxyd durch Selbstzersetzung. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es im Laufe eines Tages in eine feste, amorphe, schwarzrote, wasserlösliche Substanz von fast unveränderter Zus. verwandelt. Vollzieht sich die Umwandlung des Kohlensuboxyds bei ca. 37° , so entstehen sauerstoffärmere Prodd., welche nur teilweise in W. l. sind. Die Farbe der Lsgg. ist rotbraun oder eosinrot. Möglicherweise sind diese Umwandlungsprodd. des Kohlensuboxyds nahe verwandt oder identisch mit den von BRODIE (LIEBIGS Ann. 169. 270) und von BERTHELOT (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 26. 101) aus Kohlenoxyd unter Einw. der stillen, elektischen Entladung erhaltenen Prodd.; doch liegen in diesen Umwandlungsprodd. sowohl des Kohlenoxyds wie des Kohlensuboxyds wohl keine chem. Individuen vor.

Bezüglich der Apparatur für Darst. und Unters. des Kohlensuboxyds sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 689—97. 24/2. [13/2.] Berlin. I. Univ.-Lab.) PRAGER.

Robert Behrend und Hermann Friedrich, V. *Zur Kenntnis der Dialursäure*. (Vergl. S. 749.) Nach den Unterss. von MENSCHUTKIN (LIEBIGS Ann. 182. 70) existieren zwei Typen von Salzen der *Dialursäure* entsprechend den Formeln $MC_4H_3N_2O_4$ und $M_2C_7H_5O_{10}N_4$, während KOECH (LIEBIGS Ann. 315. 246; C. 1901. I. 681) nur n. Salze vom ersteren Typus erhalten konnte. Zur Aufklärung dieses Widerspruches stellen die Vff. die Salze nach den von MENSCHUTKIN angegebenen Methoden dar, finden aber ebenfalls nur die n. Salze. Die Salze vom Typus $M_2C_7H_5O_{10}N_4$ sind demnach aus der Literatur zu streichen. Ammoniumsalz, $C_4H_7N_3O_4$. Farblose Nadeln, die sich ohne Umwandlung aus h. W. umkristallisieren lassen. Kaliumsalz, $KC_4H_5O_4N_2$. Zugespitzte Kristalle. Aus h. W. unverändert umkristallisierbar. Natriumsalz, $NaC_4H_3O_4N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, feine Nadeln.

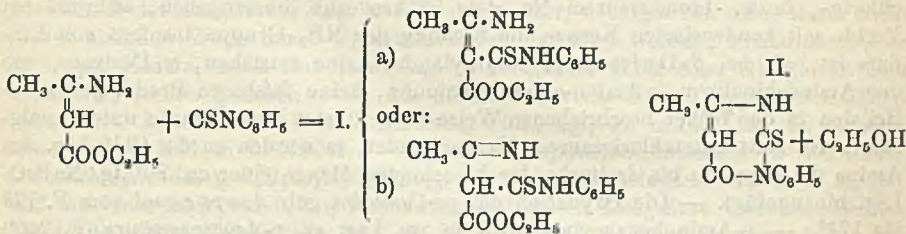
Außerdem wurden folgende Derivate neu dargestellt. *Acetyldialursäure*, $C_6H_5O_5N_2$ (s. nebenstehende Formel), entsteht beim Kochen



der S. mit Essigsäureanhydrid. Prismen oder Blättchen, F. $210-212^{\circ}$, zll. in W. und A., l. in ca. 30 Teilen W. von 40° . Wird durch Kochen mit W. zers. Die wss. Lsg. gibt mit $Ba(OH)_2$ einen violetten Nd. Liefert mit Kaliumacetat in A. ein Kaliumsalz $C_6H_7O_5N_2K$. Kristallinischer Nd., sll. in W., wl. in A., F. $300-303^{\circ}$ unter Rotfärbung. Verliert über Kalk 1 Mol. H_2O . Die wss. Lsg. reduziert ammoniakal. Silber und gibt mit Bleiacetat einen Nd. — *Acetylalloxantin*, $C_{10}H_9O_9N_4 + H_2O$. Aus 1 g Acetyldialursäure in 20 g W. von 40° mit 2 g Alloxan in 5—7 g W. Kann nicht durch Acetylierung von Alloxantin erhalten werden. Dicke Kristalle oder Blättchen aus W., F. $263-265^{\circ}$, zwl. in W. und A., swl. in Ä. Die wss. Lsg. gibt mit $Ba(OH)_2$ veilchenblauen Nd. — *Benzoyldialursäure*, $C_{11}H_9O_9N_2$. Aus 5 g Dialursäure und 25 g Benzoylchlorid bei 200° . Prismen oder Blättchen aus A., F. $209-210^{\circ}$, ll. in A., wl. in Ä., k. W. u. Bzl. $Ba(OH)_2$ gibt blauviolette Färbung. — *Benzoylalloxantin*, $C_{16}H_{10}O_9N_4 + 1$ oder $1\frac{1}{2}H_2O$. Aus 1,5 g Benzoyldialursäure in 90 ccm h. W. und 1,5 g Alloxan. Farblose, sechsseitige Blättchen aus W., F. $253-255^{\circ}$, wl. in Ä. und k. W. $Ba(OH)_2$ gibt weissen Nd., der schnell blauviolett wird. Die Äthylisierung der Dialursäure gelingt nicht. Bei den vergeblichen Verss., Acetylalloxantin weiter zu acetylieren, wurde aus 4 g Acetylverb. in 50 g Pyridin und 6 g Essigsäureanhydrid eine Verb. $C_{10}H_9O_9N_4$, C_6H_5N erhalten.

Nach der Analyse ist es eine Pyridinverb. des Acetylalloxantins, doch läßt sich dieselbe in wss. Lsg. nicht erhalten. Kristalle, l. in NaOH unter Zers. Acetylalloxantin liefert nach der Vorschrift von PLOTY (LIEBIGS Ann. 333. 27; C. 1904. II. 768) *Murexid*. Dasselbe scheint nicht immer mit W. zu kristallisieren, wie PLOTY angibt. (LIEBIGS Ann. 344. 1—18. 14/2. 1906. [13/10. 1905.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) POSNER.

Robert Behrend u. Hans Hennicke, VI. Über die Einwirkung von Senfölen auf Aminocrotonsäureester. Nach früheren Verss. (BEHREND u. BUCHHOLZ, LIEBIGS Ann. 314. 224; C. 1901. I. 369; BEHREND und HESSE, LIEBIGS Ann. 329. 341; C. 1904. I. 435) vermögen Senföle sich auf zwei verschiedene Weisen mit Aminocrotonsäureester zu vereinigen. Z. B. lieferte Phenylsenföl in der Kälte ausschließlich Aminoäthylidenmalonthioanilsäureester (oder dessen isomere Iminoform) (I.), bei Wasserbadtemperatur aber daneben auch Phenylthiomethyluracil (II.). Methylsenföl lieferte das Uracilderivat erst bei 150°. Die Vff. studieren die Rk. jetzt näher, und zwar mit verschiedenen Senfölen, sowie mit Derivaten des Aminocroton-

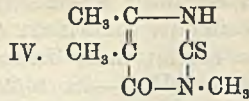
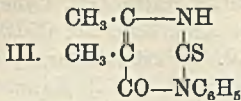


säureesters. Bei den Verss. mit α -Methyl- β -aminocrotonsäureester könnte das Thiomalonsäurederivat (I.) nur die Iminoformel (b.), nicht aber die Aminoformel (a.) besitzen. In allen diesen Fällen entstehen aber ausschließlich die Uracilderivate (II.), während in allen anderen Fällen vorwiegend die Thiomalonsäurederivate entstehen. Dies spricht zu Gunsten der Aminoformel für letztere Produkte.

Aminoäthylidenmalonestertolythiamid, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Aus äquimolekularen Mengen Aminocrotonsäureester und p-Tolylsenföl beim Stehen. Gelbliche, prismatische Nadelchen aus A.; F. 125—130°; zll. in A. u. Bzl., swl. in W. u. Ä. Bei Wasserbadtemperatur entstehen daneben kleinen Mengen einer Verb., die in NaOH l. ist, aus A. in Nadeln vom F. 278—279° kristallisiert und wahrscheinlich *Tolythiomethyluracil* ist. Aus Allylsenföl wurde nur *Aminoäthylidenmalonesterallythiamid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, erhalten (am besten in der Kälte). Nadelchen aus A.; F. 105—106°; unl. in W., swl. in Ä. Aus Äthylsenföl entstand nur *Aminoäthylidenmalonesteräthylthiamid*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Nadelchen aus A.; F. 130—131°; ll. in A. Diese Verb. konnte durch Digerieren mit A. und Silbercarbonat in *Aminoäthylidenmalonesteräthylamid*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, übergeführt werden. Nadelchen aus PAe.; F. 68—69°; sl. in A., zll. in W. und Ä. Beim Stehen der PAe.-Lsg. an der Luft entstehen kompakte Kristalle mit 1 Mol. W. Aus *Benzylsenföl* (das aus Rhodanbenzyl durch mehrmalige Dest. unter gewöhnlichem Druck gewonnen wurde) entstand nur *Aminoäthylidenmalonesterbenzylthiamid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Grünlichgelbe Kristalle aus A.; F. 115—116°; swl. in W. und Ä.

Aus Aminocrotonsäuremethylester und Phenylsenföl entstand *Aminoäthylidenmalonsäuremethylesterphenylthiamid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Hellgelbe Kristalle aus A.; F. 153—154°; swl. in Ä. und W. Bei 140° entstand daneben *Phenylthiomethyluracil*. N-Methylaminocrotonsäureester und Phenylsenföl lieferten *Methylaminoäthyliden-*

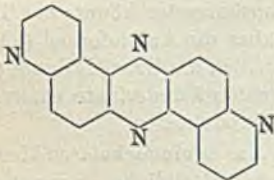
malonesterphenylthiamid, $C_{14}H_{18}O_2N_2S$. Dunkelgelbe Kristalle aus A.; F. 107—108°. —



α -Methyl- β -aminocrotonsäureester u. Phenylsenföl ergaben anscheinend nur *Phenylädimethylthiouracil*, $C_{13}H_{12}ON_2S$ (III),

Nadeln aus A.; F. 254—255°; wl. in W. und A., swl. in Ä. In kleinen Mengen entstand daneben eine in Alkali unlösliche Verb. vom F. 154—155°, die nicht aufgeklärt werden konnte. Derselbe Ester lieferte mit Methylsenföl *Trimethylthiouracil*, $C_7H_{10}ON_2S$ (IV.). Nadelchen aus A.; F. 255—256°; swl. in k. W. u. Ä. (LIEBIGS Ann. 344. 19—29. 14/2. 1906. [13/10. 1905.] Hannover. Org.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) POSNER.

W. Meigen u. E. Nottebohm, *Über die Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium auf primäre aromatische Amine*. Nach den Unterss. von MEIGEN u. NORMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2711; C. 1900. II. 949) u. den der Vff. scheinen aromatische primäre Amine mit einfachem Benzolkern bei der Oxydation mit unterchlorig-, bezw. -bromigsaurem Na stets in Azoverbb. überzugehen, während bei Verbb. mit kondensierten Kernen die Stellung der NH_2 -Gruppe insofern von Einfluss ist, als bei β -Derivaten (β -Naphthylamin) Azine entstehen, α -Derivate, wie *ana*-Aminochinolin u. *o*-Amino-*ana*-nitrochinolin, keine falsbaren Prodd. geben. — Bei den in der früher beschriebenen Weise ausgeführten Verss. wurde unterbromigsaures Na statt unterchlorigsaurem Na verwendet; es wurden zu der Chlf.-Lsg. des Amins die doppelte bis dreifache der berechneten Menge einer ca. 20%ig. NaBrO-Lsg. hinzugefügt. — Die Oxydation des *ps*-Cumidins gab *Azo-ps-cumol* vom F. 173 bis 174°. — *p*-Aminobenzoesäure wird in ws. Lsg. zu *p*-Azobenzoesäure (F. 240°) oxydiert. — Aus *p*-Aminochinolin in Chlf. wurde durch NaBrO-Lsg. das *Chinolinazin* $C_{18}H_{10}N_4$ (s. Formel) erhalten; gelbe Nadeln aus Eg., schm. oberhalb 420°, fast unl. in W., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — $C_{18}H_{10}N_4 \cdot H_2PtCl_6$. Bronze-gelber, kristallinischer Nd. — Die w. salzsaure Lsg. des Azins gab mit $SnCl_2$ das grüne Zinndoppelsalz eines Reduktionsprod. (Hydroazin?),



das durch HNO_3 wieder in das Azin übergeführt wurde. — Bei der Reduktion mit Fe u. Essigsäure entstand eine dunkelrote Lsg., die sich mit konz. H_2SO_4 hellgrün und dann auf Zusatz von W. hellblau färbte, mit konz. HCl eine dunkelviolette, beim Verdünnen mit W. in Hellblau übergehende Färbung gab. Mit konz. HCl und $SnCl_2$ wurde aus der essigsäuren Lsg. das oben erwähnte Zinndoppelsalz gefällt. — Bei der Oxydation des nach CLAUS und SCHNELL (J. f. pr. Chem. [2] 53. 103; C. 96. I. 707) dargestellten *Brom-p-aminochinolins*, dessen Br-Atom nicht, wie CLAUS u. SCHNELL annehmen, die *m*-Stellung, sondern die *ana*-Stellung einnimmt, entsteht das obige *Azin* $C_{18}H_{10}N_4$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 744—47. 24/2. [14/2.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. Abt. d. phil. Fak.) SCHMIDT.

C. Loring Jackson und F. W. Russe, *Über o-,p-Dibrom-o-phenylendiamin*. In der Erwartung, daß ein Br-haltiges *o*-Phenylendiamin leichter als die nicht bromierte Verb. Tetrabrom-*o*-chinon in ein Chinoxalin umwandeln würde, haben Vff. versucht, durch Einw. von Br auf *o*-Phenylendiamin zu einem Tetrabromderivat zu gelangen. Da diese Verss. negativ verliefen, haben Vff. durch Reduktion von 2,4-Dibrom-*o*-nitranilin (REMMERS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 349) mit Sn und HCl das noch nicht beschriebene *o-,p-Dibrom-o-phenylendiamin* dargestellt. Verss., *o-,p-Di-*

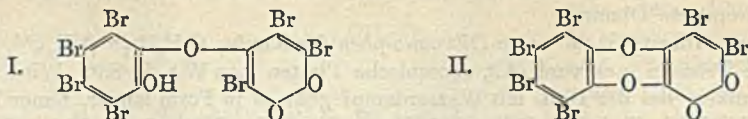
brom-*o*-phenylendiamin weiter zu bromieren, verliefen gleichfalls negativ. Mit Tetrabrom-*o*-chinon gibt das Dibromderivat ebensowenig ein Chinoxalin, wie das nicht bromierte Diamin.

Experimentelles. *o*-,*p*-Dibrom-*o*-phenylendiamin, $C_6H_2Br_2^{4,6}(NH_2)_2^{1,2}$, kleine, farblose Prismen (aus verd. A.), rhombische Platten (aus W.), F. 83°. Wird an der Luft dunkel. Bei der Dest. mit Wasserdampf geht es in Form langer, feiner Nadeln über. L. in A., l. in Ä., Bzl., Chlf., Eg., wl. in W. Gibt mit h., konz. HCl und h., konz. HBr beim Abkühlen der Lsgg. sich ausscheidende Salze. K., konz. H_2SO_4 löst gleichfalls, die Lsg. scheidet beim Verdünnen mit W. durchscheinende Prismen aus. HNO_3 löst mit roter Farbe. Die Lsg. in konz. HNO_3 verändert sich beim Verdünnen nicht, aus der Lsg. in verd. HNO_3 fällt W. braunroten Nd. Alkalien wirken nicht ein. Hydrochlorid, $C_6H_2Br_2(NH_2)_2 \cdot HCl$, entsteht beim Einleiten von trockenem HCl in eine Lsg. des Diamins in trockenem Bzl. Mkr., rötlich gefärbte Nadeln. Wird durch h. W. zers. Bei analoger Einw. von HBr entsteht das Dihydrobromid, $C_6H_2Br_2(NH_2Br)_2$. Ist sehr unbeständig und gibt auch in einer HBr-Atmosphäre HBr ab. — Wird das Diamin mit Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht *o*-,*p*-Dibrom-*o*-phenylendiacetamid, $C_6H_2Br_2(NHC_2H_3O)_2$. Scheidet sich beim Verdünnen der essigsäuren Lsg. mit W. als weißer, flockiger Nd. aus. Kann nicht in der üblichen Weise durch Umkristallisieren gereinigt werden, kristallisiert aber in langen Nadeln, wenn eine verd. Lsg. in Essigsäure unter einer Glasglocke über konz. NH_3 stehen gelassen wird, bis die S. durch die NH_3 -Dämpfe neutralisiert worden ist. F. 227—228°, l. in A., Aceton, Chlf., Eg., wl. in Bzl., Lg. L. in konz. Mineralsäure und in h. NaOH. — *o*-,*p*-Dibromdiphenylenchinoxalin (*o*-,*p*-Dibromphenanthrophenazin), $C_6H_2Br_2N_2C_2(C_6H_4)_2$. B. 0,2 g des Diamins werden in A. gel. und mit einer Lsg. von 0,15 g Phenanthrenchinon in Essigsäure versetzt. Seidenglänzende, gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 248°, l. in h. Bzl., h. Chlf., swl. in A., Ä., Aceton, Eg., unl. in Lg., W. Konz. HNO_3 wirkt nicht ein, rauchende HNO_3 und konz. H_2SO_4 geben rote Lsgg., Alkalien wirken nicht ein. — *o*-,*p*-Dibromdiphenylchinoxalin, $C_6H_2Br_2N_2C_2(C_6H_5)_2$, entsteht analog wie das Diphenylenchinoxalin bei Einw. von Benzil auf das Diamin. Lange, weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 149 bis 150°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., h. Eg., unl. in Lg., W. Wl. in konz. HCl. Bei Einw. von konz. HNO_3 entsteht ein Öl und eine gelbe Lsg., aus der sich beim Verdünnen mit W. ein weißer Nd. ausscheidet. Konz. H_2SO_4 gibt eine blutrote Lsg., aus der W. einen weißen Nd. ausfällt. Alkalien wirken nicht ein. (Amer. Chem. J. 35. 148—54. Febr. 1906. [12/9. 1905.] Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD-Coll.)

ALEXANDER.

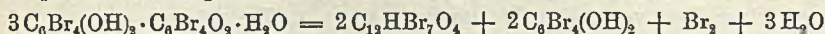
C. Loring Jackson und F. W. Russe, *Über gewisse Derivate des Tetrabrom-*o*-benzochinons*. Wie Vff. schon an anderer Stelle (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 419; C. 1905. I. 735) ausgeführt haben, entstehen bei Einw. von Ketonen auf Tetrabrom-*o*-chinon nicht, wie bei den Alkoholen, Additionsprodd., sondern in allen Fällen dieselben Verbb., und zwar der rote Hexabrom-*o*-chinobrenzkatechinäther, $C_6Br_4O_2 \cdot C_6Br_2O_2$, der braune Hexabromdihydroxybrenzkatechinäther, $C_6Br_4O_2 \cdot C_6Br_2(OH)_2$, und eine neue gelbe Verb., die als Heptabrom-*o*-benzochinobrenzkatechinemiäther, $C_6Br_4(OH)OC_6Br_2O_2$, identifiziert wurde. Bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen kann jede dieser Verbb. als Hauptprod. der Rk. erhalten werden. Von den untersuchten Ketonen, Aceton, Diäthylketon, Mesityloxyd, Acetophenon u. Benzophenon wirkt nur das letztere in der Kälte nicht ein. (Bei Einw. von Aldehyden auf Tetrabrom-*o*-chinon — untersucht wurden Önanthol u. Benzaldehyd — scheinen im wesentlichen dieselben Prodd. zu entstehen, wie bei der Einw. von Ketonen.) Dafs dem Heptabrom-*o*-benzochinobrenzkatechinemiäther die Konstitutionsformel I. zukommt, schliesen Vff. daraus, dafs bei Einw. von Aceton, verd. A., verd. SS. u. auch beim Stehen an der Luft sehr leicht der Hexabromäther (II.) gebildet wird. Dafs

Chinon-O zugegen ist, geht daraus hervor, daß HNO_3 auf die Verb. nicht einwirkt, wie bei einer Trioxyverb. zu erwarten wäre, u. daß bei Einw. von Benzoylchlorid

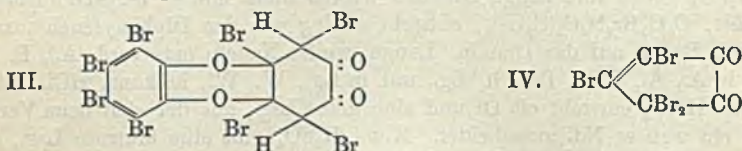


unter Entwicklung eines braunen Gases (Gemisch von Cl_2 und Br_2) ein der Formel $\text{C}_{12}\text{Br}_7\text{O}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ entsprechendes Derivat entsteht. [Nach GRÄBE (LIEBIGS ANN. 146. 13) und SCHULZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 652) wirkt Acetylchlorid, bezw. -bromid auf p-Chinone unter B. eines Hydrochinondiäcetats u. Entw. von Halogen ein. Letzteres wird durch sekundäre Rkk. mehr oder weniger vollkommen verbraucht.] Tetrabrom-o-chinon selbst gibt mit Benzoylchlorid unter Entw. von Halogen eine Verb., deren Zus. dem *Tetrabrombrenzcatechindibenzoat* entspricht. Der F. dieser Verb. (172—174°) stimmt aber nicht mit dem F. des auf anderem Wege erhaltenen Dibenzoats (197°) überein.

ZINCKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 1778) erwähnt eine schwarze Substanz, die er für das Chinhydron hält. JACKSON und KOCH (Amer. Chem. J. 26. 37; C. 1901. II. 541) konnten diese Verb. nicht erhalten. Vff. fanden, daß sie immer gebildet wird, wenn h. Lsgg. von Tetrabrom-o-chinon und Tetrabrombrenzkatechin, am besten in Chlf. , gemischt und abkühlen gelassen werden. Ihre Zus. entspricht auffallenderweise einer H_2O -haltigen Verb. $\text{C}_6\text{Br}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_6\text{Br}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen mit oder ohne Lösungsmittel, am besten beim Kochen mit Bzl. , zerfällt die Verb. quantitativ entsprechend der Gleichung:



in Heptabrombrenzkatechinemiäther und Tetrabrombrenzkatechin. Die Konstitution dieser Verb. entspricht wahrscheinlich der Formel III.



Die von den Vff. bei der Einw. von Essigsäure auf Tetrabrom-o-benzochinon ermittelten Resultate stehen nicht im Einklang mit den von JACKSON u. KOCH (l. c.) u. JACKSON u. PORTER (Amer. Chem. J. 31. 114; C. 1904. I. 801) erhaltenen, die unter sich gleichfalls nicht übereinstimmen. Bei Einw. in der Wärme wurde entweder nur roter Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther oder eine in gelben Nadeln kristallisierende, bei 235—250° unter Zers. schm. Verb. erhalten. Die letztere Verb. entsteht auch bei Einw. von Ameisen-, Propion-, Butter- und Valeriansäure auf Tetrabrom-o-chinon. Sie ist *Diheptabrom-o-chinobrenzkatechinäther*, $(\text{C}_6\text{Br}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{Br}_3\text{O}_2)_2\text{O}$, d. h. das dem Heptabrom-o-chinobrenzkatechinemiäther entsprechende Oxyd. Bei Einw. von Essigsäure in der Kälte wurde eine der Formel $(\text{C}_6\text{Br}_4\text{O}_2)_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)_2$ entsprechend zusammengesetzte farblose Verb. erhalten. Unkontrollierbare Variationen der Versuchsbedingungen scheinen einen wesentlichen Einfluss auf die Resultate auszuüben.

Verss. zur Darst. von Bromadditionsprodd. des Tetrabrom-o-chinons führten nicht zu dem gewünschten Resultat. Bei Einw. von rauchender HNO_3 und Brom wurden zwei neue Verbb. erhalten, eine wasserl., farblose S. und eine gelbe, bei 142° schmelzende Verb. Die letztere scheint *Tetrabromcyklopenten-o-chinon* (IV.) zu sein. Diese Verbb. sollen noch eingehender untersucht werden.

Experimentelles. *Heptabrom-o-chinobrenzkatechinemiäther*, $C_6Br_4(OH)O \cdot C_6Br_3O_2$ (I.) wird nahezu rein erhalten, wenn 1 g Tetrabrom-o-chinon mit einer Lsg. von 0,5 g Aceton in 10 g Bzl. 2 Wochen lang stehen gelassen wird. F. 244—245° unter Zers. Der *Hexabromdihydroxybrenzkatechinäther* (Zers.-Punkt 306—307°) (vgl. JACKSON u. KOCH, Amer. Chem. J. 26. 35; C. 1901. II. 541) wurde in zwei verschiedenen Formen, als braune, glimmerartige Platten oder Nadeln (aus Nitrobzl.) oder als weiße, asbestartige Nadeln (aus A.) erhalten, die trotz ihres verschiedenartigen Aussehens identisch sind. — Bei einstündigem Kochen der Heptabromverb. mit Benzoylchlorid entsteht *Tribenzoylheptabromdihydroxysemibrenzkatechinäther*, $C_6Br_4(OCOC_6H_5)_3O \cdot C_6Br_3(OCOC_6H_5)_2$. Kleine, durchscheinende Platten (aus Bzl.), F. 294 bis 296°, scheinbar ohne Zers., l. in Bzl., Nitrobzl., wl. in A., unl. in Lg., W. — *Dibenzoyltetrabrombrenzkatechin*, $C_6Br_4(OCOC_6H_5)_2$, entsteht bei 7-stünd. Erhitzen von 5 g Tetrabrombrenzkatechin mit 10 g Benzoylchlorid. Durchscheinende, quadratische Platten (aus Bzl. + Lg.), F. 197°, l. in Bzl., Chlf., wl. in h. A., unl. in Lg. (Bei kurzem, 5—10 Min. langem Kochen von Tetrabrombrenzkatechin mit Benzoylchlorid wird eine Verb. erhalten, die wahrscheinlich das *Monobenzoat* — lange, weiße Nadeln, aus Bzl., F. 215—216° — darstellt.) Die beim Erhitzen von Tetrabrom-o-chinon mit C_6H_5COCl entstehende, dem Dibenzoat entsprechend zusammengesetzte, aber konstant bei 172—174° schmelzende Verb. enthält wahrscheinlich durch die Analyse nicht nachweisbare Verunreinigungen.

Oktoberm-o-chinhydrat (vgl. ZINCKE, l. c.), $C_6Br_4O_2 \cdot C_6Br_4(OH)_2 \cdot H_2O$, glänzende, schwarze Nadeln oder Prismen (aus Chlf.), die sich bei 110° unter B. von Heptabrom-o-chinobrenzkatechinemiäther und Tetrabrombrenzkatechin zers.; ll. in Ä., l. in Bzl., Chlf. (unter mehr oder weniger weitgehender Zers.), wl. in Lg., unl. in W.

Tetrabrombrenzkatechindiacetat, $C_6Br_4O_2(C_2H_3O)_2$, wurde zum Vergleich mit den bei Einw. von Essigsäure auf Tetrabrom-o-chinon entstehenden Prodd. durch einstündiges Kochen von Tetrabrombrenzkatechin mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Farblose, quadratische Platten (aus Bzl.), F. 215—216°, l. in Chlf., wl. in A., Bzl., Ä., unl. in Lg., W. — *Additionsprod. aus Tetrabrom-o-chinon und Essigsäure*, $(C_6Br_4O_2)_2(C_2H_3O)_2$, weiße, rhombische Platten (aus Eg.), rötet sich beim Erhitzen auf mehr als 50°, ohne unterhalb 300° zu schmelzen. Bei zehnmalem Umkristallisieren aus Bzl. geht es in *Diheptabrom-o-chinobrenzkatechinäther*, $(C_6Br_4O \cdot C_6Br_3O_2)_2O$, über, lange, gelbe Nadeln (aus Bzl.), die an der Luft weiß werden, ohne ihren Zersetzungspunkt (235—250°) zu verändern, aus Ä. oder A. werden weiße Kristalle erhalten. Wss. NaOH wirkt zers. — *Tetrabromcyklopenten-o-chinon* (IV.), grobe, scheinbar monokline Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 142° ohne Zers., l. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in Lg., unl. in W. Wss. NaOH wirkt in der Kälte nicht ein, zers. aber beim Erwärmen, scheinbar unter B. von unterbromiger S. Beim Kochen mit 3,5-Dibrom-1,2-phenylendiamin in alkoh. Lsg. werden kleine, farblose Nadeln erhalten, deren Br-Gehalt der Formel $C_6Br_2(N_2C_6H_4Br)_2$ entspricht. Sie schwärzen sich bei 308°, ohne zu schmelzen, und geben mit konz. H_2SO_4 die für Chinoxaline charakteristische Rotfärbung. — Vers., durch Einw. von o-Diaminen auf Tetrabrom-o-chinon zu Chinoxalinen zu gelangen (vgl. das vorst. Ref.) verliefen negativ. (Amer. Chem. J. 35. 154—87. Febr. 1906. [12/9. 1905.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.)

ALEXANDER.

E. Mohr, *Phenylbenzoylharnstoff*. (Vgl. J. f. pr. Chem. [2] 72. 305; C. 1905. II. 1534.) Ergänzung zur Literaturangabe. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 207. 10/2. Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.)

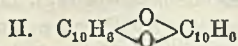
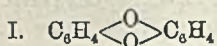
BLOCH.

Léo Vignon, *Diazoverbindungen der Diamine (Phenylendiamin, Benzidin)*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 126—29. 20/2. — C. 1906. I. 552.)

DÜSTERBEHN.

St. von Niementowski, *Über o-Azoacetanilid*. R. WILLSTÄTTER u. A. PFANNENSTIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2351; C. 1905. II. 548) haben *o-Azoacetanilid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, durch Acetylieren von *o-Azoanilin* dargestellt. Vf. teilt nun mit, daß er bereits 1896 dieselbe Verb. erhalten hat, u. zwar bei der Einw. von Zinkstaub auf die Lsg. von *o-Nitroacetanilid* in Eg. Die Ausbeute war wechselnd und betrug nicht über 10% des Ausgangsmaterials. Die Eigenschaften stimmen mit den jetzt von WILLSTÄTTER und PFANNENSTIEL angegebenen überein; nur erhielt Vf. den Körper nicht in Prismen, sondern in Nadeln; diese Differenz ist wohl auf die Anwendung verschiedener Kristallisationslösungen zurückzuführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 742—44. 24/2. [10/2.] Lwöw. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Fritz Ullmann u. Albert Stein, *Über Diphenylendioxyd*. (Vorläufige Mitteilung.) (7. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers.) Aus den Alkalisalzen der Phenole u. aromatischen Bromderivaten haben ULLMANN u. SPONAGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2211; C. 1905. II. 321) bei Verwendung von Cu als Katalysator Phenyläther erhalten. Nach den Verss. der Vff. läßt sich der nach diesem Verf. dargestellte *o-Oxyphenyläther*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, nicht in das Diphenylendioxyd (I.) überführen. Man erhält aber diese Verb. aus dem *o-Dioxyphenyläther*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$. — Während sich beim Erhitzen von Brenz-



katechin mit HBr kein Diphenylendioxyd bildet, kann das 2,3-Dioxynaphtalin, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})_2$, in analoger Weise zu Dinaphtylendioxyd (II.) kondensiert werden.

Bei 2—2½-stdg. Erhitzen von 12,4 g Guajakol, 15,6 g Brombenzol, 5,6 g KOH u. 0,1 g Kupferpulver auf 220—230° oder durch 4-stdg. Erhitzen von 9,4 g Phenol, 9,4 g *o*-Bromanisol, 2,8 g KOH u. 0,1 g Cu auf 190—215° erhält man den *o-Methoxyphenyläther*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$; Nadeln aus Lg., F. 78°, Kp. 288°; unl. in W., ll. in Ä., Bzl. und A.; ist mit Wasserdampf schwer flüchtig. — Der *o-Oxyphenyläther*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$, wird aus der sd. Bzl.-Lsg. der Methoxyverb. und AlCl_3 erhalten; Tafeln aus Lg., F. 107°; wl. in sd. W. und Lg., ll. in sd. A. und sd. Ä.; ist mit Wasserdampf flüchtig; die wss. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 rötlich unter gleichzeitiger Trübung. — 9,3 g Guajakol, 2,8 g KOH, 9,3 g Bromanisol und 0,4 g Cu geben bei ½-stdg. Erhitzen auf 180—190° den *o-Dimethoxyphenyläther*, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$; Blättchen aus Lg., F. 78°, Kp. 330—331°; unl. in W.; ll. in A. und Ä.; wl. in k. Lg. — Aus der Dimethoxyverb. und AlCl_3 entsteht in wenig Bzl. bei 120—135° der *o-Dioxyphenyläther*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$; Nadeln aus sd. W.; fast farb. Tafeln aus Lg., F. 121°; ll. in sd. W., A. und Bzl., l. in sd. Lg.; die durch FeCl_3 hervorgerufene Blaufärbung der wss. Lsg. wird schnell mißfarbig. — Beim Erwärmen der Dioxyverb. mit POCl_3 u. darauf folgender Dest. bilden sich nur geringe Mengen *Diphenylendioxyd* (I.), beim Erhitzen des Dioxyäthers mit NaOH nur Spuren dieses Körpers. Er wird durch 4-stdg. Erhitzen der Dioxyverb. mit HBr (D. 1,49) und wenig roten P auf 180—190° in 87% Ausbeute oder aus der Dimethoxyverb. und HBr bei 170—190° erhalten; asbestähnliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 119°; ll. in Bzl., Ä., A.; ist mit Wasserdampf schwer flüchtig. — Das 2,3-Dinaphtylendioxyd (II.) bildet fast farblose, bei 326° schm. Blättchen; die Lsgg. in Pyridin oder Toluol fluoreszieren blau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 622—25. 24/2. [8/2.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Ph. Chuit u. Fr. Bolsing, *Über die beiden Homosalicylaldehyde des m-Kresols*. (Vgl. S. 933.) Der von TIEMANN und SCHOTTEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 773)

nach dem Verf. von TIEMANN u. REIMER aus m-Kresol dargestellte fl. m-Homosalicylaldehyd, Kp. 222—223°, ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von Methylphenol-3-methylal-4 und Methylphenol-3-methylal-2, in dem letzteres vorherrscht. Eine Trennung der beiden Aldehyde gelingt durch Ausnutzung eines geringen Unterschiedes in der Acidität der beiden Verb. oder der verschiedenen Löslichkeit ihrer Ca- und Ba-Salze. Unterwirft man das Aldehydgemisch zusammen mit einer wss. Sodalg., die zur Neutralisation der gesamten Aldehydmenge ausreicht, der Wasserdampfdest., so geht ein in der Hauptsache aus dem Isomeren vom F. 32° bestehendes Öl über. Schüttelt man das Aldehydgemisch mit k. W. unter allmählichem Zusatz von Natronlauge, so wird zuerst der Aldehyd vom F. 59° gebunden. Versetzt man eine h. verd. Natronsalzlg. des Aldehydgemisches allmählich mit einer h. verd. CaCl_2 -, bezw. BaCl_2 -Lsg., so kristallisiert im ersten Fall das Ca-Salz des Isomeren vom F. 32°, im letzteren Fall das Ba-Salz des Isomeren vom F. 59° aus. — Die Konstitution dieser beiden Aldehyde ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen KMnO_4 und schm. KOH.

Methylphenol-3-methylal-4 (α -m-Homosalicylaldehyd), $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^3 \cdot \text{CHO}^1$, weiße Nadeln aus A., F. 59—59,8°, Kp₇₃₀. 219—221°, relativ wl. in k. A., zl. in h. W., ll. in den üblichen Lösungsmitteln, kristallisiert leicht aus h. W. in langen, weißen Nadeln, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, Geruch sehr angenehm, dem des reinen Salicylaldehyds sehr ähnlich. Wird durch FeCl_3 violett, durch Alkalien gelb gefärbt, bildet eine kristallinische, sich mit h. W. zers. Bisulfitverb. Liefert beim Schmelzen mit KOH α -m-Homosalicylsäure, F. 176°; Acetylderivat, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, weiße Nadeln aus W., F. 125—126°. Die alkal. Lsgg. des Aldehyds werden durch Sättigen mit CO_2 zerlegt. Die Salze sind wenig beständig und werden durch sd. W., sowie im Trockenschrank bei 100° zers., so daß eine direkte Best. des Kristallwassers unmöglich ist; sie sind mit Ausnahme des Ba-Salzes weniger stark gefärbt als die Salze des anderen Aldehyds. — $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, durch Füllen der neutralisierten Lsg. des Aldehyds in verd. h. Natronlauge mit NaCl oder durch Neutralisieren der alkoh. Aldehydsg. mit Natronlauge, hellgelbe Blättchen, ll. in W., wl. in Ggw. von überschüssigem NaOH oder NaCl. — K-Salz, durch Ausfällen der wss. Salzlg. mittels NaCl (nicht KCl) oder durch Neutralisieren der alkoh. Aldehydsg. unter Zusatz von Ä., hellgelbe Blättchen, ll. in W. und A. — $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, durch Füllen der h. verd. Lsg. des Na-Salzes mit CaCl_2 , hellgelbe Nadeln. — $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, kleine, gelbe Kristalle. — Oxim, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$, weiße Blättchen aus 50%ig. A., F. 108,5—109°, ll. in k. A. und Bzl., fast unl. in PAe. — Phenylhydrason, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$, weiße Blättchen aus A., F. 160—160,5°. — Semicarbazon, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, weiße, am Licht sich rosa färbende Blättchen, F. 254°, nach dem Wiedererstarren 272°, swl. in A. — Methyläther, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$, weiße Nadeln, F. 42—43°, Kp₇₃₀. 263—264°, ll. in A. und Bzl., wl. in h. W., leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, färbt sich nicht mit FeCl_3 ; Geruch in der Kälte schwach, in der Hitze dem des nichtmethylierten Aldehyds gleichend. Bildet eine in W. ll. kristallinische Bisulfitverb. Liefert bei der Kalischmelze α -m-Homosalicylsäure, bei der Oxydation mittels KMnO_4 3-Methoxyterephthalsäure, F. zwischen 270 und 280°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens; Dimethylester, F. 71,5°. Oxim des Methyläthers, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, weiße Nadeln aus verd. A., F. 122,8—123,5°.

Methylphenol-3-methylal-2 (β -m-Homosalicylaldehyd), $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^3 \cdot \text{CHO}^2$, blaß gelblichweiße Kristalle aus A., F. 31,4—31,9°, Kp₇₃₀. 228—229,3°, ll. in Bzl., wl. in PAe., kristallisiert aus W. sehr langsam in langen, weißen Nadeln, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, bildet mit Bisulfit eine feste, sich mit h. W. sehr leicht zers. Verb., färbt die Haut stark gelb. Wird durch FeCl_3 violett, durch Alkalien gelb gefärbt; die alkal. Lsgg. werden durch CO_2 zerlegt. Geruch weniger angenehm als der des ersten Aldehyds, in sehr verd. Zustände etwas an Jodoform

erinnernd. Liefert bei der Kalischmelze in sehr geringer Ausbeute β -m-Homosalicylsäure, F. 168—169°. Die Salze gleichen denen des ersteren Aldehyds, sind aber stärker gefärbt als diese. — $C_9H_7O_3 \cdot Na + H_2O$, gelbe, in feuchtem Zustande sich rasch oxydierende Blättchen, ll. in A., swl. in W. in Ggw. von überschüssigem NaOH oder NaCl. — K-Salz, gelbe, an der Luft sich rasch oxydierende Blättchen. — $(C_9H_7O_3)_2Ba + H_2O$, dunkelgelbe Nadeln, verlieren ihr Kristallwasser über H_2SO_4 . — $(C_9H_7O_3)_2Ca + H_2O$, hellgelbe Nadeln, verlieren ihr Kristallwasser weder über H_2SO_4 , noch bei 55°. — Oxim, $C_9H_9O_3N$, weiße Nadeln aus sd. W., F. 111 bis 112°, ll. in A. — Phenylhydrazon, $C_{14}H_{14}ON_2$, hellgelbe Blättchen aus A., F. 170,2 bis 171,4°. — Semicarbazon, $C_9H_{11}O_2N_3$, farblose Blättchen aus A., F. 214°, nach dem Wiedererstarren 244°, zwl. in A. — Methyläther, $C_9H_{10}O_2$, weiße, am Licht sich rasch gelb färbende Nadeln aus PAe., F. 41,5—42°, $K_{P_{738}}$. 244—250°, zl. in h. PAe., bildet eine kristallinische, in W. ll. Bisulfäthverb.; Geruch gleicht dem des nichtmethylirten Aldehyds, ist aber weniger kräftig. Liefert bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ 3-Methoxy-o-toluylsäure, $C_9H_{10}O_3$, weiße Nadeln aus W., F. 139°, zl. in h. W., färbt sich nicht mit $FeCl_3$; der Methylester ist fl. — Oxim des Methyläthers, $C_9H_{11}O_2N$, weiße Nadeln aus W., F. 118,5—119,5°, ll. in A. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 129—43. 20/2. Genf. Lab. der Firma CHUIT, NAEF & CIE.)

DÜSTERBEHN.

Harald Lundén, Über amphotere Elektrolyte. Vf. stellt die bisher erhaltenen Resultate zusammen und diskutiert sie, besonders die zahlreichen Unterss. von HANTZSCH. Es wird versucht, die amphoteren Eigenschaften der Oximgruppe mittels einwandfreier Methoden möglichst genau festzustellen. Die Änderung der $K.K.$ mit der Temperatur wird in einigen Fällen gemessen. Vf. stellt orientierende Verss. über die gleichzeitige Neutralisation der beiden Gruppen eines amphoteren Elektrolyten (Salzbildung nach dem Schema: $KNO_3 + HROH \rightleftharpoons NO_3RK + H_2O$) an und stellt die bisher untersuchten schwachen Elektrolyte ($K < 6 \times 10^{-7}$) und die amphoteren Elektrolyte unter Neuberechnung der $K.K.$ zusammen.

Die $K.K.$ von o-Aminobenzoesäure, β -i-Asparagin und Acetoxim werden bestimmt durch die Best. des Hydrolysegrades der Chloride mittels der Äthylacetat-katalyse. Gleichzeitig wird die Reaktionsgeschwindigkeit von HCl in verschiedenen Konzentrationen bestimmt. (Temperaturgebiet 12—37°.) Als Wert des Exponentialkoeffizienten der ARRHENIUSschen Temperaturformel für HCl findet Vf. 8530. Die Natur der Abweichung von der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffkonzentration ist für verd. und konz. Lsgg. dieselbe. Also hat die Neutralisationswärmg. in verd. Lsgg. nicht aufgehört. Sie wird durch die Dissociationsverminderung kompensiert.

Für die o-Aminobenzoesäure steigt $k_b \times 10^{12}$ (die $K.$ als Base) von 0,62 bei 12,4° auf 2,69 bei 36,9°; für β -i-Asparagin von 0,74 bei 15,8° bis auf 3,07 bei 34,95°; für Acetoxim von 0,305 bei 16,1° auf 1,394 bei 35,8°. Für die o-Aminobenzoesäure ist die Dissociationswärme als Base 10300 (± 150) g-Kal., die Neutralisationswärme 3410 (± 50) g-Kal.

Vf. misst die Leitfähigkeit der o-Aminobenzoesäure zwischen 15 und 45°. Das Leitvermögen des W. ($1,2$ — $1,5 \times 10^{-6}$ bei 15°) wird nicht abgezogen. λ_{∞} bei 25° wird zu 379 angenommen. Vf. schätzt die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations $C_6H_4COOHNH_3^+$ zu 38, den Wert von λ_{∞} von $C_6H_4NH_2COO' - C_6H_4COOHNH_3^+$ also zu 70. Die scheinbare OSTWALDsche Konstante k_o wird berechnet. Die Konstante $\frac{k_b \cdot k_z}{K_w}$

ist von der Temperatur unabhängig, 129×10^{-5} . Die Neutralisationswärme der o-Aminobenzoesäure als S. wird zu 10400 (± 100) g-Kal. berechnet und ist zu 10480 g-Kal. gefunden.

Vf. misst den Hydrolysegrad der Ba-Salze von β -i-Asparagin und Acetoxim

(als SS.) durch Saponifikation von Äthylacetat zwischen 14 und 40°. Für die Verseifung durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erhält Vf. den Exponentialkoeffizienten der ARRHENIUSschen Temperaturformel zu 5500. $10^{12} k_s$ steigt für Acetoxim von 0,382 bei 14,4° bis auf 1,016 bei 40,0°, für β -i-Asparagin steigt $k_s \times 10^9$ von 0,69 bei 14,8° auf 3,15 bei 40,0°. Die Dissociationswärme ist für Acetoxim 6600 (± 200), für Asparagin 10800 (± 400) g-Kal., die Neutralisationswärmen 7000 (± 200), bezw. 2800 (± 200) g-Kal.

$\frac{k_0 \cdot k_s}{K_{10}}$ hat denselben Temperaturkoeffizienten wie k_s . Für Acetoxim ist k_b und k_s von der gleichen Größenordnung, die Lsg. reagiert also neutral. Ein neutral reagierender Elektrolyt kann also Salze von geringer Hydrolyse bilden. Alle extrem-schwachen Elektrolyte scheinen einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten zu haben (cf. das Anwachsen der drei Werte von k_b mit der Temperatur). Alle bisher ausgeführten Leitfähigkeitsbest. an Elektrolyten mit K -Werten unter 10^{-8} haben zu unrichtigen Konstanten geführt. Vf. gibt der Hydrolysebest. durch Katalyse oder Saponifikation den Vorzug vor allen anderen.

Vf. stellt die bisher relativ sicher bestimmten Werte der k_b und k_s bei verschiedenen Temperaturen, sowie die Dissociations- und Neutralisationswärmen für eine große Reihe von SS., Basen u. amphoteren Elektrolyten kritisch mit ausführlichen Literaturangaben zusammen. Zwischen der Größe von K und der Dissociationswärme besteht keine Parallelität. Man darf nicht, wie HANTZSCH, von abnorm großen Temperaturkoeffizienten der Pseudosäuren sprechen, da alle schwachen Elektrolyte, also auch die von HANTZSCH untersuchten, sehr große Temperaturkoeffizienten haben. Mittels der WALKERSchen Theorie der amphoteren Elektrolyte kann man nicht die gleichzeitige Existenz von geringer Hydrolyse und geringem Leitvermögen erklären; denn die Verminderung der Leitfähigkeit einer Verb. durch Verminderung der H^- , bezw. OH' -Konzentration mittels einer basischen, bezw. sauren Gruppe wird durch die zusammengesetzten Anionen und Kationen kompensiert. Eine Erklärung durch Umlagerung wird nicht möglich, wenn man annimmt, daß die Verb. eine gewöhnliche S., bezw. Base ist. Sie ist entweder ein amphoterer Elektrolyt (Oximketone), oder sie gibt mit NaOH , bezw. HCl Salze, die von einer konstitutiv verschiedenen Verb. abstammen (Nitroverb.).

Vf. bestimmt schliesslich die Löslichkeit von o-Aminobenzoesäure in Lsgg. von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , KJ , KNO_3 u. KCl bei 25 und 28°. Nur bei $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ist die relative Löslichkeitserhöhung der Salzkonzentration proportional. Bei den anderen Salzen scheint sich die aussalzende Wrkg. und eine Salzbildung (Neutralisation der beiden Gruppen des amphoteren Elektrolyten) zu superponieren. Die Lösungswärme in reinem W. ist gleich -6600 (± 150) g-Kal. Die Kurven: Salznormalität—relative Löslichkeitserhöhung haben ein Maximum, das bei um so kleinerer Konzentration liegt, je kleiner die Löslichkeitserhöhung ist. Zwischen der Löslichkeitsbeeinflussung und der Neutralsalzwirkg. bei Katalyse und Saponifikation von Äthylacetat besteht eine Parallelität. (Z. f. physik. Ch. 54. 532—68. 13/2. 1906. [Juli 1905.] Stockholm. Physik. Inst. d. Högskola.) W. A. ROTH-Berlin.

A. und L. Lumière und H. Barbier, *Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf die aromatischen Glycine*. Phenylglycin reagiert mit Chloräthylcarbonat in Ggw. von Soda- oder Natriumacetatlg. unter B. von Phenylurethanessigsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, farblose, sehr dickliche Fl., sd. nicht unzers., erstarrt nicht in einer Kältemischung, wl. in W., ll. in A. u. Ä. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{Na}$, Kristalle aus h. A., F. 231°, ll. in W. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{Ag}$, weißes Kristallpulver aus h. W., wl. in h. W. — Phenylurethanacetamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, aus Phenylglycinamid und Chloräthylcarbonat in Ggw. von Natriumacetatlg., weißes Kristallpulver aus A., F. 124°, wl. in k. W., ll. in A.

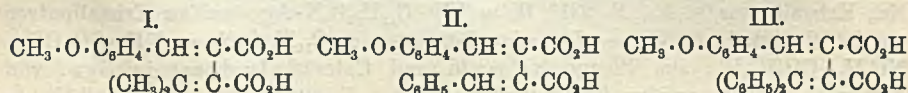
Liefert beim Kochen mit verd. HCl Phenylurethanessigsäure, beim Kochen mit verd. Natronlauge Phenylglycin und Phenylhydantoin vom F. 191°. — *Phenylurethanessigsäureäthylester*, $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5COO \cdot CH_2 \cdot NC_6H_5 \cdot COOC_2H_5$, aus Phenylglycinäthylester und Chloräthylcarbonat in Ggw. von Natriumacetatlg. oder durch Esterifizierung der Phenylurethanessigsäure mittels A. in Ggw. von H_2SO_4 , dickliche Fl. von schwachem, angenehmem Geruch, Kp_{14} , 187—188°, sd. unter n. Druck oberhalb 300° unter Zers., unl. in W., l. in allen Verhältnissen in A. und Ä. — *p-Toluylurethanacetamid*, $C_{12}H_{15}O_3N_2$, weiße Kristalle, F. 153°, wl. in A. u. Ä. — *p-Phenetidurethanacetamid*, $C_{13}H_{18}O_4N_2$, weiße Nadeln, F. 140°, unl. in W., ll. in A. — *Antipyrilurethanacetamid*, $C_{16}H_{20}O_4N_4$, weiße Nadeln, F. 181°, l. in W., ll. in A. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 123—26. 20/2.) DÜSTERBEHN.

John Joseph Sudborough u. Thomas Campbell James, *α-Chlorzimtsäuren*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc.; C. 1905. I. 1240.) *α,β-Dichlor-β-phenylpropionsäure* wird am besten durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Zimtsäure in CS_2 dargestellt; der *Methylester* läßt sich nicht gut durch Chlorieren von Zimtsäureester, sondern nur durch Verestern der Dichlorsäure gewinnen. Der früher als Fl. beschriebene *Äthylester* wurde jetzt als weiße, kristallinische M. vom F. 30—31° erhalten, die aus PAe. in Prismen kristallisiert. Die Trennung der *α-Chlorzimtsäure* und *α-Chloralozimtsäure* läßt sich am besten durch die Ba-Salze analog der früher (J. Chem. Soc. London 83. 673; C. 1903. II. 114) für die entsprechenden Bromsäuren beschriebenen Methode erreichen. Die *α-Chloralozimtsäure* geht im Sonnenlicht oder beim Erhitzen in *α-Chlorzimtsäure* über, doch findet die Umwandlung langsamer statt, als bei den entsprechenden Bromsäuren. Die Abspaltung von Halogenwasserstoff mit Alkali aus den *α-Halogenzimtsäuren* findet schneller statt, als bei den Allosäuren. Das Erhitzen der *α-Chlorzimtsäure* mit 20%ig. Kalilauge ist eine geeignete Methode zur Darst. von *Phenylpropionsäure*.

α-Chlorzimtsäuremethylester, $C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot COOCH_3$, entsteht gut durch Veresterung mit Methylalkohol, der 4% HCl enthält. Farblose Prismen aus PAe.; F. 33—33,5°; ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *α-Chlorzimtsäurechlorid*, $C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot COCl$. Aus 15 g S. und 18 g PCl_5 . Nadeln aus PAe.; F. 32,5°; Kp_{22} . 156°. — *α-Chlorzimtsäureamid*, $C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO \cdot NH_2$. Aus dem Chlorid mit konz. NH_3 . Platten aus A.; F. 121—122°. *Anilid*, $C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Farblose Nadeln aus A.; F. 116—116,5°. *p-Toluidid*, $C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Prismen aus A. oder Platten aus Bzl.; F. 116°. *o-Toluidid*. Prismen aus A.; F. 78°. *α-Naphtalid*, $C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Nadeln aus Bzl. oder A.; F. 134°. *β-Naphtalid*. Prismen aus Bzl. oder Platten aus A.; F. 139°.

α-Chloralozimtsäurechlorid. Aus der Allosäure und PCl_5 in Chlf.-Lsg. Gelbes Öl. *Amid*, C_6H_5ONCl . Weiße Nadeln aus Bzl.; F. 134°. *Anilid*, $C_{15}H_{13}ONCl$. Nadeln aus verd. A.; F. 138—139°. *p-Toluidid*, $C_{16}H_{14}ONCl$. Prismatische Nadeln aus verd. A.; F. 132°. (J. Chem. Soc. London 89. 105—15. Januar. Aberystwyth. Univ. College of Wales.) POSNER.

Hans Stobbe, *Die Farbe der Methoxyderivate von Mono-, Di- und Triphenylfulgiden*. (15. Abhandlung: Über Butadienverbindungen.) (Mitbearbeitet von A. Lenzner, K. Kautzsch, Th. Badenhansen, R. Nettel, E. Benary.) In ähnlicher Weise wie für die nitrophenylierten (vgl. S. 761) wird jetzt für die *methoxyphenylierten Fulgide* Körperfarbe und Absorptionsspektrum tabellarisch angegeben. Es handelt sich dabei um die Fulgide folgender drei Klassen von Fulgensäuren:

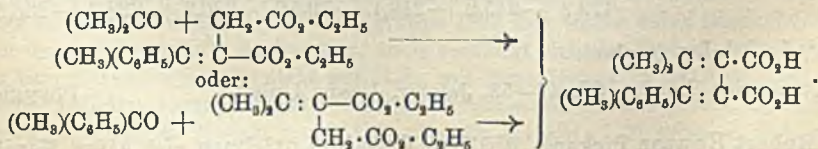


Die Darst. der SS. beruht auf der Kondensation von *Dimethyl-, Phenyl-,* bezw. *Diphenylitakonsäureester* mit *o-,* bezw. *p-Methoxybenzaldehyd.* Der Eintritt von Methoxyl bewirkt bei sämtlichen Fulgiden eine Vertiefung der Lösungsfarbe; bei den *p-Methoxyverb.* ist sie etwas gröfser, als bei den *o-Verb.*; die Absorptionsbande rückt infolge Eintritts von *p-Methoxyl* um 21, von *o-Methoxyl* um 16 Wellenlängen nach dem roten Spektrenteile. Sehr auffällig ist wiederum die Farbvertiefung durch Vermehrung der Phenylgruppen. Beim Übergang von Klasse I. zu II. oder von II. zu III. vergrößert sich die Absorptionsbande um ca. 42 Wellenlängen für die *o-methoxylierten,* um ca. 49 Wellenlängen für die *p-methoxylierten* Fulgide. Der Ersatz von Methoxyl durch Äthoxyl ist ohne Einfluss auf die Farbe.

α-p-Methoxyphenyl-δ,δ-dimethylfulgensäure, C₁₅H₁₆O₆, weisse Körner (aus 80%ig. Essigsäure), F. 226—227° (Zers.), ll. in Eg., schwerer in Chlf., Ä., A. — *Entsprechendes Fulgid,* C₁₅H₁₄O₄, gelbe Kristalle (aus PAe.), F. 114,5°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, schwerer in Ä. — *α-p-Methoxyphenyl-δ-phenylfulgid,* C₁₉H₁₄O₄, hellorange-farbene Kristalle (aus Ä.), F. 144—147°. — *α-p-Methoxyphenyl-δ,δ-diphenylfulgensäure,* C₂₆H₂₀O₆, kristallisiert aus Chlf. in weissen Nadeln mit 1 Mol. Chlf., F. ca. 211°, aus Bzl. in gelblichen Nadeln mit 1 Mol. Bzl.; die Chlf-, bezw. Bzl.-freie Verb. ist gelb. Na-Salz, Na₂·C₂₆H₁₈O₆ + C₂H₆O, weisse Kristalle (aus A.). Ba-Salz, Ba·C₂₆H₁₈O₆ + 4H₂O, verliert bei 100° 3 Mol. H₂O, das vierte bei 160°. Ag-Salz, Ag₂·C₂₆H₁₈O₆, weifs. — *Entsprechendes Fulgid,* C₂₆H₁₈O₄, orangefarbene Blättchen (aus CS₂), F. 194°, wird durch Alkalien und Piperidin leicht in Salze der Fulgensäure verwandelt. — *α-o-Methoxyphenyl-δ,δ-dimethylfulgensäure,* C₁₅H₁₆O₆, farblose Kristalle (aus 30%ig. Essigsäure), F. 200° (Zers.), ll. in Aceton, Eg., schwerer in Ä., A., Chlf. — *Entsprechendes Fulgid,* C₁₅H₁₄O₄, gelbe Kristalle (aus CS₂), CS₂-haltig und an der Luft verwitternd, F. 97,5°, ll. in Aceton, Bzl., Chlf., PAe., schwerer in Ä., CS₂. — *α-o-Methoxyphenyl-δ,δ-diphenylfulgensäure,* C₂₅H₂₀O₆, schwachgelbe Prismen (aus A.) mit 1 Mol. A., verwittert an der Luft. Die A.-freie Verb. färbt sich bei 205° rot und schm. bei 229—231° (Zers.), ll. in A., Eg., schwerer in Ä., swl. in CS₂, Bzl., Chlf., PAe. Na₂·C₂₅H₁₈O₆, farblose Nadeln. — *Entsprechendes Fulgid,* C₂₅H₁₈O₄, dunkelrote Kristalle, F. 200° nach vorheriger Erweichung, ll. in Chlf., wl. in Bzl., Ä. — *α-o-Äthoxytriphenylfulgensäure,* C₂₆H₂₂O₆. B. aus *o-Äthoxybenzaldehyd* und *Diphenylitakonsäureester* durch Natriumäthylat. Hellgelbe Kristalle (aus A.) mit 1 Mol. A., verwittert an der Luft, ll. in Ä., Chlf., Eg., A. Na-Salz, Na₂·C₂₆H₂₀O₆, kristallisiert aus A. mit 2 Mol. A.; das wasserfreie Salz nimmt an der Luft 6H₂O auf. — *Entsprechendes Fulgid,* C₂₆H₂₀O₄, rubinrote Kristalle, F. 181°, ll. in Chlf., Bzl., A.; durch Alkalien und Piperidin entstehen Salze der Fulgensäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 761—69. 27/2. [10/2.] Leipzig. Univ.-Lab.)

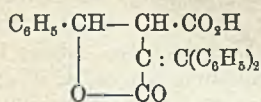
PRAGER.

Hans Stobbe und Th. Badenhausen, *Anomalien bei der Synthese von Fulgensäuren.* (16. Abhandlung: *Über Butadienverbindungen.*) (Vgl. das vorstehende Ref.) Im allgemeinen lassen sich unsymmetrisch substituierte Fulgensäuren auf verschiedene Weise darstellen, z. B.:



Diese Regel erleidet eine Ausnahme für die *α,δ,δ-Triphenylfulgensäure,* HO₂C·C[CH(C₆H₅)]·C[C(C₆H₅)₂]·CO₂H. Diese S. entsteht aus Benzaldehyd u. *γ,γ-Diphenylitakonsäureester* in A. durch Einw. von Natriumäthylat in guter Ausbeute.

Dahingegen führt die Einw. von *Benzophenon* auf *Monophenylitakonsäureester* in Ä. bei Ggw. von Natriumäthylat nicht zur *Triphenylfulgensäure*, sondern es entsteht eine isomere Säure $C_{24}H_{18}O_4$ (weiße Nadeln, F. 203—205°, ll. in organischen Mitteln), welche den Charakter einer Laktensäure besitzt, bei der Oxydation keinen



Benzaldehyd und keine Benzoesäure, wohl aber *Benzophenon* liefert und wohl als α -*Diphenylmethyl- γ -phenylparakonsäure* (s. nebenstehende Formel) anzusprechen ist. Durch sd. Alkali- oder Natriumäthylatlg. wird die S. in *Triphenylfulgensäure* verwandelt. Dies berechtigt zu der Annahme, daß allgemein bei der Kondensation von Bernsteinsäureestern mit Aldehyden oder Ketonen mittels Natriumäthylats γ -Oxydicarbonsäuren oder Laktensäuren als Zwischenprodd. auftreten. Den Grund dafür, daß aus *Benzophenon*, *Phenylitakonsäureester* und Natriumäthylat nicht die *Triphenylfulgensäure* entsteht, muß man in der Beständigkeit der entstehenden Parakonsäure gegen Natriumäthylat bei der Versuchstemperatur erblicken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 769 bis 772. 24/2. [10/2.] Leipzig. Univ.-Lab.)

PRAGER.

Julius Berend Cohen u. Israel Hyman Zortman, *Die Beziehung von Stellungsisomerie zur optischen Aktivität. V. Die Drehung der Mentylester der isomeren Dibrombenzoesäuren.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 358.) *2,3-Dibrombenzoesäure* wurde aus 3-Nitro-*o*-toluidin gewonnen. F. der reinen S. 149—150°. Die S. wurde in das *Chlorid* (F. 60—62°) übergeführt und daraus mit *Menthylester*, $C_{17}H_{22}O_2Br_2$, gewonnen und im Vakuum destilliert. F. 49—52°. D^{20} . 1,4170. $\alpha_D = -17,03^\circ$ ($l = 0,302$ dcm). — *2,4-Dibrombenzoesäurementhylester* (aus *2,4-Nitrotoluidin* analog). D^{20} . 1,4023. $\alpha_D = -21,94^\circ$ ($l = 0,302$ dcm). Die *Säure* schm. bei 164—166°, das *Chlorid* bei 43—45°. — *2,5-Dibrombenzoesäurementhylester* (aus *2,5-Nitrotoluidin*). F. 42—44°. D^{20} . 1,3821. $\alpha_D = -21,27^\circ$ ($l = 0,302$ dcm). Die *Säure* schm. bei 150—151°, das *Chlorid* bei 39—41°. — *2,6-Dibrombenzoesäurementhylester* (aus *2,6-Dinitrotol.*). Farblose Nadeln aus A. F. 151—152°. $\alpha_D = -1,46^\circ$ (3,9104 g in 25,07 ccm Bzl., $l = 2$ dcm). Die *Säure* bildet hexagonale Platten, F. 146—147°, das *Chlorid* Nadeln aus Lg., F. 39—42°. — *3,5-Dibrombenzoesäurementhylester* (aus 3-Brom-*p*-toluidin). D^{20} . 1,4114. $\alpha_D = -23,26^\circ$ ($l = 0,302$ dcm). Die *Säuren* schm. bei 213—214°, das *Chlorid* bei 41 bis 42°. — *3,4-Dibrombenzoesäurementhylester* (aus 3,4-Dibromtoluol). F. 41—43°. D^{20} . 1,4258. $\alpha_D = -23,76^\circ$ ($l = 0,302$ dcm). Die *Säure* schm. bei 227—229°, das *Chlorid* bei 64—66°:

	Menthylester der Dibrombenzoesäuren						Benzoesäurementhylester
	2,3	2,4	2,5	2,6	3,4	3,5	
$[\alpha]_D^{20}$	—41,41	—51,62	—50,96	—4,68 ¹⁾	—55,18	—54,57	—90,92 ¹⁾
$[M]_D^{20}$	—173,2	—215,8	—213,1	—19,5 ¹⁾	—230,7	—228,2	—236,3 ¹⁾

¹⁾ In Bzl.-Lsg. (s. oben).

(J. Chem. Soc. London 89. 47—53. Januar. Leeds. Univ.)

POSNER.

Robert Howson Pickard, William Oswald Littlebury und Allen Neville, *Studien über optisch-aktive Carbinide. II. Teil. Die Reaktion zwischen l-Menthylcarbinid und Alkoholen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 358.) Folgende Ester wurden durch Erhitzen molekularer Mengen von *l*-Menthylcarbinid

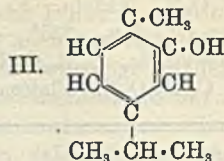
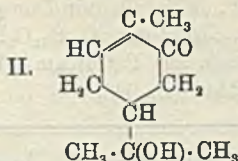
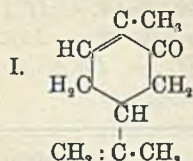
mit dem betreffenden A. dargestellt. Sie sind meist ll. in allen organ. Lösungsmitteln. — *Methylester*, $C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot COOCH_3$. F. 63° (nicht 53°, wie früher angegeben). — *n-Butylester*, $C_{15}H_{25}O_2N$. Farblose Nadeln. F. 37°. Flüchtig mit Dampf. — *n-Heptylester*, $C_{18}H_{35}O_2N$. Nadeln. F. ca. 22–25°. Kp_{25} . 215°. — *n-Oktylester*, $C_{19}H_{37}O_2N$. Gelbe Fl. Kp_{24} . 220°. — *Cetylester*, $C_{27}H_{53}O_2N$. Nadeln aus PAe. F. 52,5°. — *Allylester*, $C_{14}H_{25}O_2N$. Platten. F. 40°. Flüchtig mit Dampf. — *Isopropylester*, $C_{14}H_{27}O_2N$. Platten. F. 70°. Flüchtig mit Dampf. — *Isobutylester*, $C_{15}H_{29}O_2N$. Nadeln. F. 38–40°. Flüchtig mit Dampf. — *Benzylester*, $C_{18}H_{27}O_2N$. Gelbes Öl. Kp_{25} . 235°. — *Phenyläthylester*, $C_{19}H_{20}O_2N$. Gelbes Öl. Kp_{25} . 240°. — *Cinnamylester*, $C_{20}H_{29}O_2N$. Nadeln aus Petroleum. F. 68–70°. — *Phenylpropylester*, $C_{20}H_{31}O_2N$. Platten aus PAe. F. 64°:

Ester	In Chloroform			In Benzol			In Pyridin		
	g	ccm	$[\alpha]_D$	g	ccm	$[\alpha]_D$	g	ccm	$[\alpha]_D$
Methyl	1,5720	20,0	–77,67	1,0707	20,0	–63,79	0,9727	19,7	–81,01
Äthyl	1,5351	20,0	–71,98	1,1146	20,1	–59,60	1,5185	19,9	–75,55
Propyl	0,5889	25,0	–68,56	1,3438	20,0	–57,52	1,1863	19,9	–72,05
n-Butyl	0,9066	20,0	–64,85	0,5780	19,8	–53,91	0,4181	19,9	–69,96
n-Heptyl	1,3556	20,0	–55,18	0,9028	20,0	–48,96	0,8628	20,0	–59,69
n-Oktyl	1,8214	20,0	–52,10	1,4140	20,0	–46,38	1,5317	20,0	–56,80
Cetyl	0,9750	20,0	–36,90	1,0809	24,7	–33,02	1,0119	19,9	–40,51
Allyl	1,6045	20,0	–68,24	1,2383	19,8	–58,28	0,5002	20,0	–74,77
Isopropyl	0,3849	19,7	–65,77	0,7840	20,0	–55,99	0,4507	20,0	–71,66
Isobutyl	0,3678	19,9	–66,28	0,2894	19,9	–53,63	0,9349	19,7	–69,43
Benzyl	1,5113	20,0	–52,80	1,1062	19,9	–49,83	1,3892	19,9	–61,88
Phenyläthyl	0,9328	20,0	–56,06	1,1949	19,8	–54,10	0,5713	20,0	–67,21
Cinnamyl	0,8846	20,0	–49,62	0,2309	19,9	–46,97	0,9757	20,1	–59,33
Phenylpropyl	0,8568	25,0	–48,14	—	—	—	1,3542	25,0	–58,15

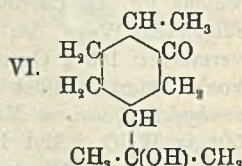
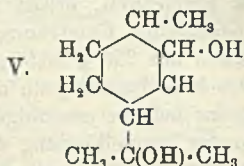
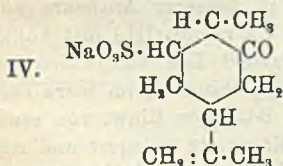
(J. Chem. Soc. London 89. 93–105. Januar. Blackburn. Municipal Techn. School.)
POSNER.

Emil Knoevenagel u. Oscar Samel, *Über ein Hydrat des Carvons*. Durch Schütteln von Carvon (I.) mit 40%ig. H_2SO_4 haben RUPE und SCHLOCHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1719; C. 1905. I. 1645) eine zur B. von „Oxydihydrocarvon“ führende Anlagerung von W. bewirken können; die gleiche Verb. $C_{10}H_{16}O_2$ (II.), welche Vf. als *Carvonhydrat* bezeichnen, erhält man in besserer Ausbeute auf folgendem Wege, der die gleichzeitige Entstehung von Carvacrol (III.) fast völlig vermeidet: 100 g Carvon werden mit 250 g 36,5%ig. $NaHSO_3$ -Lsg. einige Zeit gekocht; hierbei bildet sich durch Anlagerung an die Doppelbindung im Kern *carvonhydrosulfosaures Na* (IV.), das bei der nun folgenden 8-tägigen Einw. von etwa 50%ig. H_2SO_4 1 Mol. H_2O an die Doppelbindung der Seitenkette anlagert und mit 25–30%ig. $NaOH$ nunmehr 80% der theoretischen Menge Carvonhydrat ergibt. Kristalle aus Ä. + Lg.; F. 42–43°; Kp_{16} . 160°; unl. in W., wl. in k. Lg., sonst ll.; $[\alpha]_D = +43°$; spaltet bei wiederholter Destillation W. ab unter B. von *Carvacrol* u. etwas Carvon; die Hydroxylgruppe liefs sich weder durch Benzoylchlorid, noch durch Phenylsenfölnachweisen, auch vereinigt sich das Hydrat — im Gegensatz zum Carvon selbst — nicht mit H_2S ; mit Benzaldehyd in $NaOC_2H_5$ -Lsg. entstanden lediglich harzige Prodd. — *Phenylhydraton des Carvonhydrats*, $C_{16}H_{22}ON_2$. Weisse bis hellgelbe Nadeln aus 50%ig. A., die bei 134–135° schm. u. sich rasch goldgelb, später schwarz färben. — *Oxim*, $C_{10}H_{17}O_2N$. Dreht schwach nach links; F. 112,5–114°; WALLACHS (wahrscheinlich optisch-inaktives) „Oxydihydrocarvonoxim“ schmilzt bei 134°. — Auch bezügl. des F. des *Carvonhydratsemicarbazons*,

$C_{11}H_{19}O_2N_3$, das Vf. aus Bzl. in Kristallen vom F. 177—179° erhalten, besteht eine Differenz mit den Beobachtungen WALLACHS (LIEBIGS Ann. 291. 256), der aus seinem Oxydihydrocarvon ein bei 174° schm. Semicarbazon der Formel $C_{11}H_{19}O_2N_3 + H_2O$ gewonnen hat. — Ähnliches gilt für das Carvonsemicarbazon, $C_{11}H_{17}ON_3$: Aus drei verschiedenen rechtsdrehenden Carvonen erzielten Vf. Präparate, deren F. bei 141° lag, während BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1923; 28. 640; C. 94. II. 435; 95. I. 922) 161—163° angibt.



Durch Reduktion mit Na + A. ging das Carvonhydrat in *Dihydrocarveolhydrat* (V.) über; die Ausbeute betrug aber nur wenig mehr als 50%, da sich gleichzeitig grössere Mengen hochsd., zäher, vermutlich pinakonartiger Nebenprodd. bildeten. Kristalle aus Bzl.; F. 113°; die schwach bitter schmeckenden Nadeln enthielten wahrscheinlich ebenso wie das von BAEYER und HENRICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1590; C. 95. II. 402) gewonnene Glykol, kleine Mengen der von RUPE und SCHLOCHOFF beschriebenen stereoisomeren β -Verb., da ihr $[\alpha]_D$ nur = +19,2° gefunden wurde; die in A. II., in W. zl. Kristalle sind in Bzl. kaum wahrzunehmen, da sie nahezu das gleiche Brechungsvermögen wie das Solvens selbst besitzen. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkal., wss.-alkol. Lsg. geht das Carvonhydrat in *Dihydrocarvonhydrat* (VI.) über; da nur Cyclohexanon- nicht aber Cyclohexenonderivate sich mit Disulfit vereinigen, bleibt beim Schütteln des Rohprod. mit k. $NaHSO_3$ -Lsg. das unangegriffene Carvonhydrat als solches zurück, während die abgeschiedenen Kristalle bei der Zerlegung mit Soda reines Dihydrocarvonhydrat liefern. Die Ausbeute erreicht jedoch infolge gleichzeitiger B. von hochsd., vielleicht *Dicarvelonhydrat* (HARRIES, KAISER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1323; C. 99. I. 1278) enthaltenden Prodd. höchstens 45% der Theorie. Das Dihydrocarvonhydrat ist ein sehr dickfl. Öl; K_p , 138—139°; D_{20}^{25} , 1,006; n_D^{20} = 1,476; Mol.-Ref. 47,96; $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = -18,5°. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}O_2N_3$. Kristalle aus Methylalkohol, deren F. bei 150,5—151° gefunden wurde, während BAEYER und HENRICH 139° angeben. — Die Oxydation von V. zu VI. gelang in Eg.-Lsg.



mit Chromsäure. — Erhitzt man Carvonhydrat mehrere Stunden für sich im Vakuum, so geht es durch H_2O -Abspaltung in *Carvacrol* und wenig *Carvon* über; setzt man jedoch $KHSO_4$ hinzu, so bildet sich bei 9-stünd. Erwärmen im Wasserbade vorwiegend *Carvon*; andererseits tritt quantitative B. von *Carvacrol* ein, wenn man 1 Stunde auf 170° erhitzt. — Dihydrocarvonhydrat gab beim 1-stünd. Erwärmen mit $KHSO_4$ ein mit Wasserdampf flüchtiges, stark nach Pfefferminz riechendes Öl, aus dem noch keine einheitlichen Körper isoliert werden konnten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 677—85. 24/2. [5/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

R. Schmidt u. K. Weilinger, *Neue ätherische Öle*. Bei der von dem biolo-

gisch-landwirtschaftlichen Institut in Amani veranlaßten Durchforschung Deutsch-Ostafrikas nach gewerblich verwertbaren Pflanzen sind von SCHELLMANN die nachstehend beschriebenen äther. Öle isoliert worden. — Öl aus der Rinde von *Ocotea usambarensis* Engl. Das Prod. stammt von einem zur Familie der Lauraceen gehörenden, in den dortigen Urwäldern ziemlich verbreiteten Baum, dessen Rinde schon beim Anschneiden einen starken Cineolgeruch entwickelt. Die bisherige Ausbeute von 0,15% dürfte sich noch wesentlich erhöhen lassen. Das dünnfl., gelbe, nach Cineol riechende Öl siedet unter 10 mm Druck bei 50—160°, und zwar zu $\frac{3}{4}$ unter 100°; es besteht zu 1% aus *Myristinaldehyd*, $C_{14}H_{28}O$, zu je 40% aus *Cineol* und *l-Terpineol*, zu 10% aus einem *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$ oder $C_{15}H_{26}$, und zu 4% aus *Estern*; außerdem erhält es Spuren eines *Ketons* (F. des Semicarbazons 197°), sowie geringe Mengen von *Terpenen*. — Von anderen Ölen aus *Ocotea*-arten war bisher nur das *Licariöl* bekannt, welches wahrscheinlich von *Ocotea caudata* Mez. stammt und fast ausschließlich aus *l-Linalool* besteht.

Öl aus *Piper Volkensii* C. D. C. — Die zur Familie der Piperaceen gehörige Pflanze, die in den Regenwäldern Usambaras ebenfalls häufig angetroffen wird, lieferte bis zu 0,3% eines hellbraunen, kräftig und angenehm riechenden Oles; $K_{p_{13}}$. 90—175°; D. 0,934; $n_D = 1,5017$; $\alpha_D = -8^{\circ}24'$. — Das Öl enthält nur Spuren *Phenole*, *Aldehyde* u. *Ketone*; die Esterzahl ist = 17, entsprechend 6% als Geranylacetat berechneter *Ester*, nach der Acetylierung dagegen = 66, woraus sich 14% freier Alkohole $C_{10}H_{18}O$ ergeben. — Durch Veresterung mit Phtalsäureanhydrid wurden dem verseiften Öl 4% primärer Alkohole entzogen; $K_{p_{16}}$. 118 bis 123°; D^{20} . 0,870; der A. riecht geraniolähnlich, gibt aber mit Diphenylharnstoffchlorid nur ein fl. Urethan, so dafs vielleicht *Citronellol* vorliegt. — Die Hauptmenge des verseiften Oles (70%) [$K_{p_{15}}$. 135—148°] addierte in Chlf. beträchtliche Quantitäten Brom, wobei sie sich zunächst tiefblau, dann grün färbte. Das so entstandene *Dibromid*, $C_{11}H_{13}O_2Br_2$ (Kristalle aus Essigester; F. 122°) lieferte bei der Reduktion mit Zinkstaub + Eg. die *Verb.* $C_{11}H_{13}O_2$ zurück, in welcher vielleicht ein *Methoxy safrol*, $(CH_3O)(C_3H_7)C_6H_2 < \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \end{smallmatrix} > CH_2$, vorliegt. Die Substanz ist optisch-inaktiv u. enthält kein freies Hydroxyl; $K_{p_{13}}$. 136—140°; D^{20} . 1,137; $n_D = 1,5416$. — Aus den Mutterlaugen schied sich das *Hexabromid*, $C_{15}H_{24}Br_6$, eines *Sesquiterpens* ab, welches durch seine Konstanten, vor allem durch die B. eines Trichlorhydrats, $C_{15}H_{27}Cl_3$ (Kristalle aus A.; F. 79—80°) mit dem *Limen* aus Limettenöl identifiziert werden konnte. — In dem äth. Öl aus *Piper Volkensii* sind etwa 25% *Limen* und 45% der *Verb.* $C_{11}H_{13}O_2$ vorhanden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 652—58. 24/2. [8/2.] Holzminden. Chem. Lab. d. Firma HAARMANN & REIMER.) STELZNER.

F. W. Semmler, *Zusammensetzung des ätherischen Oles der Eberwurzel (Carlina acaulis L.)* Die trockene Wurzel von *Carlina acaulis* liefert nach SCHIMMEL & Co. (Halbjahresbericht, April 1889. 44) bei der Dest. mit Wasserdampf ca. 2% eines schweren, narkotisch riechenden Oles der D^{19} . 1,030. In diesem Rohöl sind nach SEMMLER (Chem.-Ztg. 13. 1158; C. 89. II. 595) 12% eines *Carlinen* genannten Sesquiterpens, $C_{15}H_{24}$ ($K_{p_{20}}$. 139—141°; $D^{23,8}$. 0,8733) enthalten, während die Hauptmenge aus einem O-haltigen Körper besteht, dessen Natur später auch von GADAMER und AMENOMIJA (Arch. der Pharm. 241. 44; C. 1903. I. 713) nicht aufgeklärt werden konnte. — Vf. hat die Unters. jetzt mit einem *Carlinaöl* wieder aufgenommen, das folgende Konstanten aufwies: D^{19} . 1,0333; $n_D = 1,5696$. — Auch dieses Spezimen enthielt (12—15%) *Carlinen*; $K_{p_{20}}$. 139—141°; $D^{23,8}$. 0,8733; $n_D = 1,492$; die sich hieraus berechnende Mol.-Refr. weist auf das Vorhandensein zweier Doppelbindungen hin, so dafs hiernach eines der seltenen zweifach ungesättigten monocyclischen Sesquiterpene vorliegen dürfte. — Das sich bei andauernder starker

Abkühlung des Öles in kleinen Mengen ausscheidende „Stearopten“ wurde als *Palmitinsäure*, $C_{16}H_{32}O_2$, erkannt. — Der Hauptbestandteil des Carlinaöles hat nunmehr den Namen *Carlinaoxyd* erhalten; Kp_{20} . 167–168°; $D^{17,17}$. 1,066; $n_D = 1,586$; optisch-inaktiv; reagiert weder mit Keton-, noch mit Hydroxylreagenzien; bei der Oxydation mit $KMnO_4$ bilden sich große Mengen *Benzoessäure*. — Das Oxyd hat die Zus. $C_{13}H_{10}O$ u. nimmt bei der Reduktion mit $Na + A. 2H_2$ auf; das so entstehende *Tetrahydrocarlinaoxyd*, $C_{13}H_{14}O$, konnte als *1-Phenyl-3- α -furylpropan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_4H_8O$, erkannt werden. Öl; Kp_{10} . ca. 135°; Kp_{780} . ca. 262°; wird von $KMnO_4$ zu γ -*Phenyl-n-buttersäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, oxydiert. Blättchen; F. 52°, Kp_{10} . ca. 165°. — Die Mol.-Refr. des Tetrahydroprod. ist — bei einem $n_D = 1,529$ u. einer D. von 1,005 — = 57,3, während ein Oxyd $C_{13}H_{10}O$ 57,4 verlangt; demnach müssen in dem Reste C_4H_8O neben einer Oxydbindung 2 Doppelbindungen vorhanden sein, d. h. der mit dem Komplex $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot$ verbundene Rest ist ein Furanring. Hiermit stimmt auch die schon erwähnte Indifferenz der hydrierten Verb. $C_{13}H_{14}O$ wie der nicht hydrierten Verb. $C_{13}H_{10}O$ gegen Reagenzien auf CO- u. OH-Gruppen überein; eine weitere Bestätigung brachte das Ergebnis der Synthese.

Aus Acetophenon u. Furfurol in $NaOC_2H_5$ -Lsg. wurde zunächst das schon von V. KOSTANECKI u. PODRAJANSKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2248; C. 96. II. 871) beschriebene *1-Benzoyl-2- α -furyläthylen*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_4H_8O$, dargestellt; Kp_{11} . 187°; D^{20} . 1,1140. (Die Rk. verläuft nicht immer in dem gewünschten Sinne; zumal bei längerem Stehen des Gemisches erhält man Nadeln eines anderen Prod.) — Die Reduktion des Ketons mit $Na + A.$ ergab ein Gemenge von Körpern, aus welchem nur 30% des gesuchten *1-Phenyl-3- α -furylpropanols*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_4H_8O$, isoliert werden konnten; Kp_{10} . 163°; D^{20} . 1,1002; $n_D = 1,5483$. — Zum Teil war die Reduktion schon weiter gegangen, denn der Vorlauf enthielt *Tetrahydrocarlinaoxyd*; Kp_{10} . 135°; D. 1,005; $n_D = 1,529$. — Durch die Aufklärung der Konstitution des Reduktionsprod. $C_{13}H_{14}O$ ist auch für die Verb. $C_{13}H_{10}O$ die Anordnung der C-Atome gegeben; die noch offene Frage, ob der Komplex C_6H_5 zwischen der Phenyl- und Furylgruppe in $\cdot C : C \cdot CH_2 \cdot$ oder $\cdot CH : C : CH_2 \cdot$ aufzulösen ist, wird durch den für die Mol.-Refr. gefundenen Wert 57,3, der am besten auf eine Formel $C_{13}H_{10}O$ paßt, zu Gunsten der letzteren Möglichkeit entschieden. Hiernach wäre das Carlinaoxyd als *1-Phenyl-3- α -furyllallen*, $C_6H_5 \cdot CH : C : CH \cdot C_4H_8O$, aufzufassen. — Durch die vorliegende Unters. ist zum ersten Male mit Sicherheit nachgewiesen, daß äth. Öle Bestandteile mit bereits fertig gebildeten Furanringen enthalten können. *Furfurol* ist zwar schon vordem in einer Reihe von äth. Ölen nachgewiesen worden, in diesen Fällen lag aber immer die Möglichkeit nahe, daß der O-haltige Ring sich bei der Zers. von Kohlehydraten gebildet hatte. Durch den Nachweis, daß der Hauptbestandteil des Carlinaöles zu über 80% aus einem Furanderivat besteht, ist es jetzt jedoch zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht, daß auch freies Furfurol in den Pflanzen vorkommen kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 726–31. 24/2. [10/2.*] Berlin.)

STELZNER.

Julius Schmidlin, *Die Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans. Neue Darstellungsmethode für Triphenylmethan und Triphenylessigsäure*. Nach GOMBERG und CONE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2454; C. 1905. II. 624) wirken Magnesium + Brombenzophenon selbst bei tugelangem Kochen auf eine äth. Triphenyljodmethanlsg. nicht ein. — Auch Triphenylchlormethan verhält sich ganz ebenso passiv, falls man nicht durch Zusatz eines Katalysators [z. B. Jod oder nach BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2759; C. 1905. II. 1167) mittels Jod aktiviertes Mg] die Umsetzung einleitet. In letzterem Falle bildet sich ein in Äther wl. Kristallpulver, das noch nicht völlig gereinigt werden konnte, aber zweifellos das *Triphenylmethylmagnesiumchlorid*, $(C_6H_5)_3C \cdot MgCl$, darstellt. Diese Verb. ist gegen W. relativ wenig

empfindlich, wird aber von Sauerstoff um so leichter angegriffen, wobei das von GOMBERG aus Triphenylmethyl gewonnene Triphenylmethylperoxyd entsteht. Beim Behandeln mit HCl liefert die Mg-Verbindung je nach den Versuchsbedingungen reichliche Mengen Triphenylmethan oder Triphenylcarbinol, während durch Zerlegen des bei der Einw. von CO_2 erhaltenen Prod. mit W. + HCl ebenfalls nahezu die theoretische Menge an Triphenyllessigsäure gewonnen wird. — Da das Triphenylchlormethan nach dem Verf. von GOMBERG leicht zugänglich ist, sind nunmehr für die in mancher Hinsicht interessante Triphenyllessigsäure, sowie auch für eine Reihe weiterer Triphenylmethanderivate die lange vergeblich gesuchten bequemen Darstellungsmethoden gefunden.

Zur Darstellung des Triphenylmethylmagnesiumchlorids löst man 10 g Triphenylchlormethan + 0,05 g Jod in 50 ccm absol. Ä. (in Bzl. erfolgt auch auf Zusatz eines Katalysators keine Einw.) und trägt 2 g Magnesiumfeile ein. Erhitzt man nunmehr rasch bis zum Sieden, so setzt eine lebhaftere Rk. ein, die den Ä. etwa 1 Stde. im Kochen erhält. Hierauf wird noch ca. $\frac{1}{2}$ —1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; während der ganzen Dauer der Umsetzung muß ein Strom von trockenem Wasserstoff durch den App. geleitet werden. — Die so gewonnene gelbliche Lsg. scheidet die Verb. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{MgCl}$ in gelben, in Bzl. l. Kristallen ab. — Beim Einleiten von trockener Luft in die Benzollsg. fällt ein gelblicher Nd. aus, der beim Erhitzen mit verd. HCl 1,5 g Triphenylmethylperoxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, ergibt. — Zersetzt man die Mg-Doppelverb. in der Kälte und bei Ggw. von Ä. mit verdünnter HCl, so lassen sich aus dem Prod. 73% der Theorie Triphenylcarbinol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{OH}$, isolieren; will man das Mg-Derivat jedoch in Triphenylmethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$, überführen, so läßt man den Ä. im H-Strom verdunsten u. trägt dann — ohne die Zuführung von H zu unterbrechen — 60 ccm W., sowie allmählich 40 ccm konz. HCl ein; nach 15 Min. langem Kochen ist dann die B. des KW-stoffes beendet. — Für die Darst. der Triphenyllessigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{COOH}$, werden 10 g Triphenylchlormethan + 0,5 — 1 g Jod in Ä. gel. und 2 g Mg eingetragen; dann wird zum Sieden erhitzt u. so lange CO_2 eingeleitet, bis die ursprünglich orangefarbene Fl. sich rötlich gefärbt hat und ein feinpulveriger gelber Nd. in reichlichen Mengen ausgefallen ist. Letzterer wird mit 60 ccm W. + 40 ccm konz. HCl 5 Min. gekocht, dann mit verd. NaOH extrahiert (hierbei bleiben Mg-Verbb. und etwas Triphenylmethan ungel.) und das so gewonnene Na-Salz mit konz. HCl zerlegt. Ausbeute 8,5 g reiner, bei 263—265° schm. S. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 628 bis 636. 24/2. [25/1.] Zürich. Chem. Lab. d. schweizer. Polytechnikums.) STELZNER.

Charles Weizmann u. Ernest Basil Falkner, β -Naphthoylelessigsäureäthylester. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 364.) β -Naphthoylechlorid entsteht am besten, wenn man 35 g β -Naphthoesäure in kleinen Mengen unter Erwärmen mit 45 g PCl_5 mischt und destilliert. Kp. 208°. Citronengelbe, kristallinische M. F. ca. 40°. Liefert, wenn man die äth. Lsg. (20 g in 75 ccm) zu einer gekühlten Lsg. von Natriacetessigester (5 g Na, 90 ccm absol. A., 28 g Acetessigester) zutropfen läßt, β -Naphthoyleacetessigester, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Kristalle aus A. F. 57°; ll. in Ä., A. u. Soda. Verseift man denselben durch Erhitzen mit verd. NH_3 , so erhält man β -Naphthoylelessigsäureäthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Kristalle aus A. F. 34°; wl. in Alkali. Die alkoh. Lsg. gibt mit CuSO_4 einen grünblauen Nd., mit FeCl_3 Rotfärbung. — Phenylhydrazon, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$. Goldgelbe Nadeln aus Eg. F. 95°. (J. Chem. Soc. London 89. 122—25. Jan. Manchester. Victoria Univ.) POSNER.

Jan Quiller Orchardson und Charles Weizmann, Einig Derivate der Naphthoylebenzoesäure und des Naphhtacenchinons. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 364.) Monochlornaphhtacenchinon, $\text{C}_8\text{H}_4 : (\text{CO})_2 : \text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}$, entsteht,

wenn man 1-Hydroxynaphtoylbenzoesäure (40 g) mit Bzl. (200 ccm) und PCl_5 (80 g) mischt und erhitzt. Rote Nadeln aus Nitrobenzol. F. 254°. Dasselbe ist isomer mit der aus 1-Chlornaphtoylbenzoesäure mit H_2SO_4 entstehenden Verb. Beim Kochen mit Anilin entsteht daraus *Phenylaminonaphtacenchinon*, $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Rote Blättchen. F. 245°. Mit H_2SO_4 entsteht daraus eine fluoreszierende Lsg., die wahrscheinlich das entsprechende Akridinderivat enthält. — 1-Hydroxybromnaphtoylbenzoesäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrO}_4$, entsteht aus 60 g Hydroxynaphtoylbenzoesäure und 40 g Brom in CS_2 . Hellgelbe Kristalle aus Eg. F. 236°. Liefert mit H_2SO_4 beim Erhitzen bis 140° 1-Hydroxybromnaphtacenchinon, $\text{C}_8\text{H}_4:(\text{CO})_2:\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})\text{Br}$? Rote Nadeln aus Nitrobenzol. F. über 300°. — 1-Chlorbromnaphtoylbenzoesäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{ClBr}$, entsteht aus 20 g Hydroxybromnaphtoylbenzoesäure mit wenig Bzl. u. 23 g PCl_5 . Das entstehende Säurechlorid wird mit W. zersetzt. Farblose Kristalle aus Eg. F. 180°. Liefert mit H_2SO_4 1-Chlorbromnaphtacenchinon, das aber nicht in reinem Zustand gewonnen werden konnte. — 1-Methoxynaphtoylbenzoesäuremethylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_4$, entsteht aus 40 g Hydroxynaphtoylbenzoesäure mit einer 25%igen Lsg. von 40 g KOH und 30 g Methylsulfat. Farblose Kristalle aus Eg. F. 110°. Wird durch KOH völlig verseift. Liefert bei der Nitrierung mit HNO_3 (D. 1,42) in der Kälte 1-Methoxy-6-nitronaphtoylbenzoesäuremethylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$. Gelbe Kristalle aus Eg. F. 136°. Hieraus entsteht durch Verseifung mit konz. Kalilauge 1-Hydroxy-6-nitronaphtoylbenzoesäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$. Citronengelbe Nadeln aus Eg. F. 220°; l. in Alkali mit orangeroter Farbe. Liefert mit H_2SO_4 nicht das entsprechende Naphtacenchinon, sondern zers. sich unter Entw. von Stickoxyden. Versucht man, die Nitrosäure mit Zinkstaub u. Eg. zu reduzieren, so entsteht nicht die zugehörige Aminosäure, sondern 1-Hydroxy-6-aminonaphtacenchinon, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Tiefrote Kristalle aus Nitrobenzol. F. über 300°; unl. in Soda, l. in Alkali. Gibt mit H_2SO_4 eine stark grün fluoreszierende Lsg. (J. Chem. Soc. London 89. 115 bis 121. Januar. Manchester. Victoria Univ.)

POSNER.

E. Noelting und W. Wortmann, *Über die Diaminoanthrachinone*. Die Vff. haben einige bekannte Diaminoanthrachinone (vgl. BELSTEINs Handbuch, 3. Aufl. III. 413—14 und Spl. III. 297; DRP. 135 634; C. 1902. II. 1232; PA. F. 18 881) näher charakterisiert und zum Teil die bisher als einheitliche Produkte aufgefaßten Verbindungen in Isomere zerlegt. — Das nach RÖMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 368; vgl. dazu DRP. 72 685) dargestellte Dinitroanthrachinon (250 g) wurde durch eine sd. wss. Lsg. von 1500 g Schwefelnatrium reduziert und die ausgeschiedenen Diamine durch Kochen mit 800 ccm W. und 800 ccm H_2SO_4 von 66° Bé. gel. Das nach 24-stdg. Stehen abgeschiedene Sulfat gab bei der Zers. das 1,5-Diaminoanthrachinon (RÖMER, l. c.); F. 319°; l. in h. oxalsäurehaltigem W., wird beim Erkalten der Lsg. unverändert abgeschieden. — Dibenzoylverb., $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2(\text{NH}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5)_2$, wurde durch 1-stdg. Kochen der Base mit Benzoylchlorid und Dimethylanilin erhalten; gelbe Kristalle, schm. nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol oberhalb 350°; unl. in A. und Ä., wl. in Chlf. und Eg., leichter in Eg. — Diacetylverb., F. 317°. — Aus dem Filtrat der schwefelsauren 1,5-Diaminoverb. wurden die restierenden Basen durch k. W. gefällt, abfiltriert, getrocknet und 1 Stde. mit Acetanhydrid und Eg. gekocht. Aus der nach 24-stdg. Stehen auskristallisierten Diacetylverb., deren Mutterlauge noch weitere Isomere gelöst enthielt, wurde durch Erwärmen mit 66-grädiger H_2SO_4 auf 80° das 1,8-Diaminoanthrachinon, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$, gewonnen; kristallisiert aus A., Eg., Nitrobenzol u. verd. Pyridin; F. 262°; wl. in Ä., ll. in A., Eg., Nitrobenzol u. Pyridin; l. in h. wss. Oxalsäurelsg., scheidet sich beim Erkalten der Lsg. unverändert ab. — $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$. Schwarzglänzende Nadeln. — $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{HCl}$. Rotbraune, amorphe Masse. — Dibenzoylverb., $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 324°, unl. in A. u. Ä., wl. in Chlf.

und Eg., leichter in Bzl. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$. Braungelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 284°; unl. in den üblichen Lösungsmitteln.

Das α -*Diaminoanthrachinon* von BÖTTGER u. PETERSEN konnte nach dem für die RÖMERSche Base angegebenen Verf. in das 1,5- und 1,8-Derivat, sowie Isomere zerlegt werden, deren leichter l. Acetylderivate in den Mutterlaugen verblieben. — Das aus Anthracen u. sd. verd. HNO_3 dargestellte Dinitroanthrachinon (FRITZSCHE, Zeitschr. f. Chem. 1869. 114) gab bei der Reduktion mit Na_2S als einziges Reaktionsprod. das β -*Diaminoanthrachinon*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (SCHMIDT, J. f. pr. Chem. [2] 9. 266); orangegelbe Nadeln aus Nitrobenzol oder A., schm. oberhalb 330°; unl. in W.; wl. in A. und den übrigen organ. Lösungsmitteln. — $C_{14}H_{10}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$. Nadeln, färbt sich an der Luft rot; wird durch viel W. zers. — $C_{14}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$. Wird durch viel W. zers. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$. Kristallisiert aus Nitrobenzol, schm. oberhalb 350°. — Aus der salzsauren Diazolsg. der Base u. α -Naphtholsulfosäure entstand ein roter, Baumwolle direkt färbender Farbstoff. — Durch Diazotieren der Diaminlsg. in 66-grädiger H_2SO_4 mit Nitrosylsulfat u. Kochen der Diazolsg. mit W. wurde die *Isoanthraflavinsäure* (2,7-Dioxyanthrachinon) erhalten, die durch ihre Eigenschaften u. ihr Acetylderivat identifiziert wurden. — Der aus der alkal. Lsg. der S. und Dimethylsulfat dargestellte *Dimethyläther* kristallisiert aus Eg. und schm. bei 214°. — Beim Erhitzen mit höchst konz. KOH gab die S. Anthrapurpurin. — Die B. der Isoanthraflavinsäure aus dem FRITZSCHESchen Diamin beweist die Konstitution der letzteren u. der ihr entsprechenden Dinitroverb. als 2,7-Derivate.

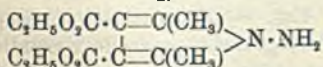
Bei zweitägigem Erhitzen von α -Aminoanthrachinon mit der fünffachen Menge kristallisierter Oxalsäure auf 150–160° bildete sich die bei 226° schm. *Oxaminsäure*, $C_{16}H_9O_5N$. — Mit 25%ig. Nitriersäure wurde aus der in 66-grädiger H_2SO_4 suspendierten S. ein gelber Nd. erhalten; dieser gab mit Na_2CO_3 das 1-Amino-4-nitroanthrachinon, $C_{14}H_8O_2(NO_2) \cdot NH_2$; rote Kristalle aus Nitrobenzol, F. 296°. — Die Reduktion der Nitroverb. mit Na_2S führte zum 1,4-Diaminoanthrachinon, $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (DRP. 125 391. 135 561; C. 1901. II. 1219; 1902. II. 1232); kristallisiert am besten aus A.; F. 268°; wl. in Methylalkohol, leichter in A.; all. in Bzl. und Nitrobenzol; l. in H_2SO_4 und HCl mit rotgelber Farbe. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$. Rotgelbe Nadeln, F. 271°. — Das 1,5-Diaminoanthrachinon (DRP. 158 076; C. 1905. I. 634) ging bei 16-stdg. Erhitzen mit Oxalsäure auf 150–160° in die *Dioxaminsäure*, $C_{14}H_8O_5(NH \cdot CO \cdot COOH)_2 + 2H_2O$, über; gelbes Pulver, rötet sich bei 250°, zers. sich bei ca. 300°; verliert beim Erhitzen auf 150° sein Kristallwasser. — Das aus der in H_2SO_4 suspendierten S. u. Nitriersäure erhaltene, gelbe Nitroderivat (F. oberhalb 330°) gab mit konz. wss. Na_2CO_3 -Lsg. das *Dinitrodiaminoanthrachinon*, $C_{14}H_8O_2(NO_2)_2(NH_2)_2$; rote Kristalle aus Nitrobenzol, F. oberhalb 330°. — Bei 1-stdg. Erhitzen der Dinitroverb. mit wss. Na_2S -Lsg. im Dampfbade wurde sie zu *Tetraaminoanthrachinon*, $C_{14}H_8O_2(NH_2)_4$ (DRP. 127 780. 143 804; C. 1902. 337; 1903. II. 475), reduziert; rotbraune, bei 332° schm. Nadeln aus A. Seine Lsg. in verd. Essigsäure färbt tannierte Baumwolle violettstichig; zieht auf Seide schlecht. Nach 4-stdg. Erhitzen der Eg.-Lsg. der Base mit Dimethylsulfat und Na-Acetat, Eindampfen der Lsg. und Lösen des Rückstandes in W. wurde unter denselben Färbebedingungen auf tannierter Baumwolle ein intensives Blau erhalten. — *Pyridinverb.*, $C_{14}H_{12}O_2N_4 \cdot C_6H_5N$. Rotbraune Nadeln. — $C_{14}H_{12}O_2N_4 \cdot 2H_2SO_4$. Nadeln, unl. in W., geht auf Zusatz von freier Mineralsäure mit roter Farbe in Lsg. — *Tetraacetylverbindung*, $C_{14}H_8O_4(NH \cdot COCH_3)_4$. Orangerote Nadeln oder dicke, grünschimmernde Kristalle, F. oberhalb 330°. — Bei 4-stdg. Kochen von Tetraamin, Dinitrochlorbenzol mit Na-Acetat in alkoh. Lsg. schied sich die *Verb.* $C_{14}H_8O_4(NH_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ ab; grünschimmernde, bis 340° nicht schmelzende Nadeln aus Nitrobenzol; ll. in sd. Bzl., sonst unl., swl. in Eg. mit grüner Farbe; wird aus der Lsg. durch Wasser

gefällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 637—46. 24/2. [27/1.] Mülhausen i. E. Chemieschule.) SCHMIDT.

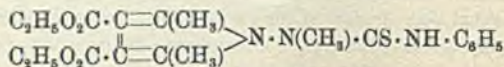
William Küster, *Bildung und Zersetzung des Blutfarbstoffs*. Vf. gibt in dem Vortrage eine übersichtliche Darstellung unserer Kenntnisse über das Hämoglobin. Jedes Hämoglobin zerfällt in ein bei jeder Tierart verschiedenes Eiweiß u. einen Fe-haltigen Farbstoff, der am besten als Hämin, $C_3H_{33}O_4N_4FeCl$, isolierbar ist. Dieses und das durch Laugen daraus entstehende Hämatin, $C_3H_3O_2N_4Fe$, sind im Blutfarbstoff höchst wahrscheinlich als „Hämochromogen“ vorhanden, das aus den erwähnten Körpern durch vorsichtige Reduktion entsteht, und das sich sehr energisch mit dem Luft-O verbindet. — Jedes Blutkörperchen enthält ca. $24 \cdot 10^{-9}$ mg Hb. — Die Kenntnis der Konstitution des Hämatins — wichtig für die Erforschung der *Neubildung und Entstehung des Hämatins im Organismus* — ist durch die Arbeiten von NENCKI und ZALESKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 997; C. 1901. I. 1202), wie vom Vf. (LIEBIGs Ann. 315. 174; C. 1901. I. 745) aufgeklärt und das Hämatin als ein Pyrrolderivat erkannt worden. — Der Vorrat an Hämatin kann beim Fleischfresser und Menschen durch Aufnahme von Blut ergänzt werden, da anscheinend das durch Enzymwrkg. aus dem Hämoglobin abgespaltete Hämatin direkt assimiliert wird (ABDERHALDEN, Z. f. Biolog. 39. 133. 193. 483; C. 1900. I. 306. 677. 1134). Ein Tier übernimmt den Farbstoff unverändert vom anderen. Bezüglich der Herbivoren ist zu beachten, daß das Chlorophyll eine dem Hämatin ganz ähnliche Atomgruppierung enthält. — Hinsichtlich der Umwandlungen bei der Zers. des Farbstoffs, die auch im erwachsenen Organismus stets vor sich geht, ist der sichere Beweis für die Zusammengehörigkeit von Blut- und Gallenfarbstoff vom Vf. durch die Darst. der Hämatinsäuren aus dem Bilirubin erbracht worden (Ztschr. f. physiol. Ch. 26. 314; Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1831; C. 99. I. 208. 938); später ist auch das Hämopyrrol daraus gewonnen worden. (Z. f. angew. Ch. 19. 229—33. 9/2. 1906. [18/12. 1905.] Vortrag, gehalten im Württembergischen Bezirksverein des V. deutsch. Chem.) RONA.

Carl Bülow und Constant. Sautermeister, *Über den N-Phenylthioharnstoff-(2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester)*. Der aus *Diacetbernsteinsäureester* und Hydrazin (BÜLOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 4311; C. 1903. I. 335) erhältliche *N-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester* (I.) reagiert nicht mit Phenylisocyanat; auch gegenüber Phenylsenföhl verhält er sich unter den meist gebräuchlichen Bedingungen indifferent; nur wenn man in alkoh. Lsg. 10 Stdn. kocht, also die primäre Entstehung des Urethans, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5$, aus $C_6H_5 \cdot N : CS + C_2H_5 \cdot OH$ ermöglicht, gewinnt man den *N-Phenylthioharnstoff-(2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester)* (II.); stark glänzende, rhombische Nadeln aus A.; F. 197°; ll. in A., Ä., Bzl., verd. Alkalien; unl. in Aceton; unl. in W., Lg., Chlf., verd. SS.; wird aus der alkal. Lsg. durch Essigsäure oder CO_2 wieder gefällt. — Das gleiche Prod. entstand aus *Diacetbernsteinsäureester + 4-Phenylthiosenicarbazid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$, durch 6-stdg. Kochen in A. — Beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Alkali liefert es, neben kleinen Mengen einer bei 214—215° schm. Verb., den *N-symm.-Phenyl- α -methylthioharnstoff-(2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester)* (III.).

I.

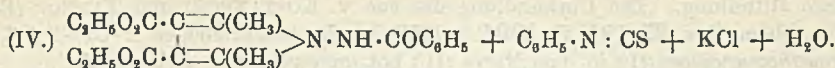
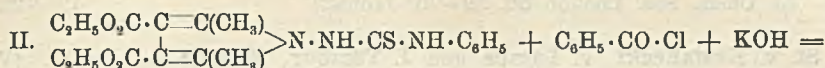


III.



Nadeln aus A. (die Mutterlauge riecht nach Fleischbrühe): F. 154°; l. in A., Ä., Chlf., Eg.; unl. in W., Bzl., Lg. — Bei der Benzoylierung der Verb. (I.) entstand ein Gemisch von Körpern; durch Einleiten von CO_2 in den alkal. Auszug aus

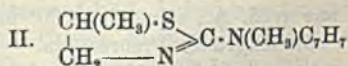
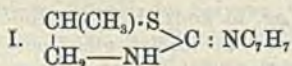
letzterem liefs sich der schon bekannte *N-Benzoylamino-(2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester)* (IV.) erhalten, dessen B. auf folgende Spaltung zurückzuführen ist:



Das oben erwähnte Phenylthiosemicarbazid vereinigt sich mit Phenylisocyanat in w. A. zum *Hydrazincarbothiocarbodianilid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; Blättchen aus A., Schuppen aus Eg. + W.; F. 213°; ll. in Aceton, A., schwerer in Bzl.; sll. in Eg.; unl. in Ä., Lg., verd. Laugen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 647—51. 24/2. [27/1.] Tübingen. Chem. Lab d. Univ.) STELZNER.

George Young u. Samuel Irvin Crookes, *Beiträge zur Chemie der Amidine. 2-Aminothiazole und 2-Imino-2,3-dihydrothiazole, 2-Iminotetrahydrothiazole und 2-Amino-4,5-dihydrothiazole.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 368.) *2-Anilino-4-methylthiazol* entsteht durch Einw. von Anilin auf 2-Hydroxy-4-methylthiazol. Es liefert mit CH_3J u. Methylalkohol bei 100° *2-Phenylimino-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiazol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ (Konstitutionsformeln s. im kurzen Ref.); l. in h. PAe. — *2-Allylamino-4-methylthiazol*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$. Aus 1 Mol. Chloraceton und 1 Mol. Allylthiocarbamid (die *Acetylverb.*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, bildet dünne Platten aus PAe.). Liefert mit CH_3J *2-Allylimino-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiazol*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}$. Das Jodhydrat, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HJ}$, bildet prismatische Platten; ll. in A. Bildet ein kristallinisches Chloroplatinat. — *2-Acetylimino-4-methyl-2,3-dihydrothiazol* bildet eine Ag-Verb., $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{Ag} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Weisser Nd. — *2-Phenylimino-5-methyltetrahydrothiazol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$, bildet ein Pikrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 154°. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Kristallinische M.; ll. in A., Ä., Bzl.; wl. in PAe. — Ag-Verb., $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{Ag}$. Weisser Nd. aus A. Liefert mit CH_3J die zu Grunde liegende Base zurück. Erhitzt man aber die Base mit CH_3J auf 100°, so entsteht *2-Phenylmethylamino-5-methyl-4,5-dihydrothiazol*. Öl; ll. in A., Ä., Bzl. — Chloroplatinat, $(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Lachsfarbige Platten. F. 184°.

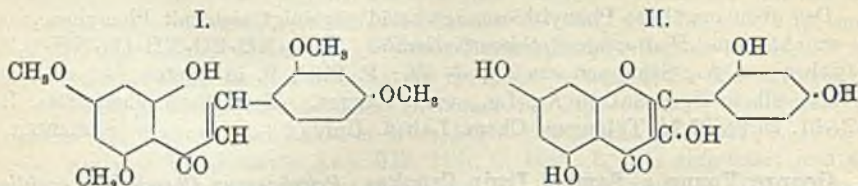
s-p-Tolylallylthiocarbamid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus p-Toluidin und Allylthiocarbamid in A. beim Kochen. Nadeln aus verd. A. F. 98°. — *2-p-Tolylimino-5-methyltetrahydrothiazol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$ (I.). Aus vorstehender Verb. mit konz. HCl bei 100° unter Druck. Platten oder Nadeln aus verd. A. F. 106°. — Chloroplatinat, $(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Gelbe Nadeln. F. 204° unter Zers. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Weiße Prismen aus PAe. F. 61°. — *2-p-Tolylmethylamino-5-methyl-4,5-dihydrothiazol* (II.). Aus voriger Base mit CH_3J . Öl; ll. in verd. HCl,



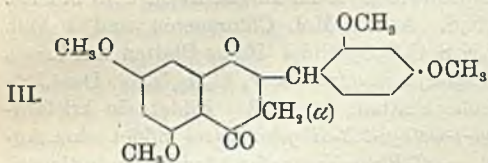
A., Ä. u. Bzl. — Chloroplatinat, $(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. F. 110° unter Zers. Liefert bei der Oxydation *β-Methyltaurin*. — *2-p-Tolyläthylamino-5-methyl-4,5-dihydrothiazol* (Konst. analog II). Entsteht analog mit Jodäthyl. Öl; ll. in A., Bzl. u. verd. SS. — Chloroplatinat, $(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Orangefarbige Kristalle. F. 189—190° unter Zers. — *2-o-Tolylimino-5-methyltetrahydrothiazol* (I.). Aus s-o-Tolylallylthiocarbamid. Platten vom F. 126°. — $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{Ag}$. Weisser Nd. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Prismen aus PAe. F. 58°; ll. in Bzl., A., Ä.; wl. in PAe. — *2-o-Tolylmethylamino-5-methyl-4,5-dihydrothiazol* (II.). Aus vorstehender Verb. mit CH_3J . — Chloroplatinat, $(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. F. 200° unter Zers. — *2-o-Tolyläthylamino-5-*

methyl-4,5-dihydrothiazol, $C_{15}H_{19}N_2S$, entsteht analog mit Jodäthyl. Öl; ll. in A., Ä., Bzl. — Chloroplatinat, $(C_{15}H_{19}N_2S)_2H_2PtCl_6$. Orangerote Kristalle. F. 203° unter Zers. (J. Chem. Soc. London 89. 59—76. Januar.) POSNER.

St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor, *Synthese des Morins*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Umwandlung des von v. KOSTANECKI und TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 794; C. 1904. I. 1158) bereits beschriebenen *2'-Oxy-2,4,4',6'-tetramethoxychalkons* (I.) in das *Morin* (II.) bot ungewöhnliche Schwierigkeiten dar,



die durch das lange Fehlen des als Ausgangsmaterial dienenden, technisch aus Abfällen von der Verarbeitung der Cotorinde dargestellten *Phloroglucintrimethyläthers* im Handel noch erheblich vergrößert wurden. — Die Umlagerung des Chalkons I. in das isomere *1,3,2',4'-Tetramethoxyflavanon* (III.) gelingt relativ am

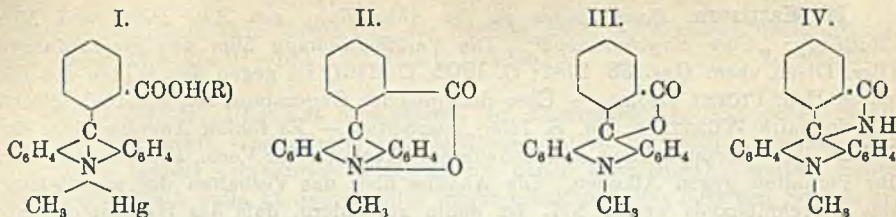


besten, wenn man 5 g desselben in 1 l A. löst, 30 g Salzsäure u. 90 g W. hinzufügt, 24 Stdn. kocht, von dem beim Erkalten in großer Menge wieder auskristallisierenden Chalkon abfiltriert und das Filtrat eindunstet. Hierbei resultiert ein Gemisch von Flavanon mit wenig Chalkon, aus welchem man durch häufiges Umlösen aus A. oder CS_2 die Verb. III. rein gewinnen kann. Nadeln; F. $167-168^\circ$; Lsg. in alkoh. NaOH gelb; konz. H_2SO_4 färbt die Kriställchen orange und l. sie mit gelber Farbe. — α -Isomitroso-1,3,2',4'-tetramethoxyflavanon, $C_{15}H_{19}O_7N$, mit Amylnitrit + HCl erhalten; blasgelbe Nadeln aus A.; zersetzt sich bei 199° ; Lösung in NaOH gelblich; färbt Co-Beize gelb. — Selbst bei nur kurzem Kochen mit Eg. + 10% ig. H_2SO_4 erleidet die Nitrosoverb. nicht nur eine Umwandlung in den erwarteten *Morintetramethyläther*, sondern es wird zugleich auch eine Methoxygruppe verseift, und das Prod. besteht dementsprechend aus *Morintrimethyläther*, $C_{15}H_{18}O_7$.

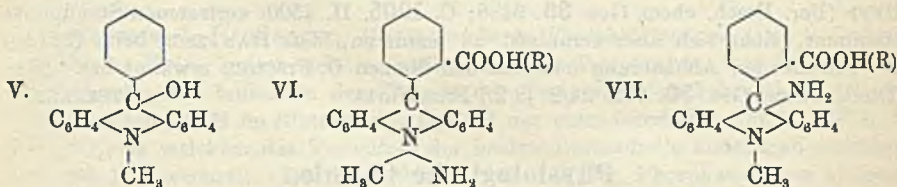
Nadeln aus wenig Bzl.; F. 165° ; die gelbliche Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert stark grün; in NaOH mit gelber Farbe ll.; färbt Tonerdebeizen hellgelb. — Durch Kochen mit HJ liefs sich der Trimethyläther zu *1,3,2',4'-Tetraoxyflavanon* (II.) verseifen, welches mit natürlichem *Morin* identifiziert werden konnte. Hellgelbes, kristallin. Pulver aus verd. A.; schm. bei 290° unter Zers.; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelblich mit starker, bläulichgrüner Fluoreszenz. — Die Ausbeute war infolge gleichzeitiger B. eines braunen, in Ä. unl. Nebenprod. gering. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 625—28. 24/2. [29/1.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

Herman Decker und Carl Schenk, *Über die Einwirkung von Aminen auf quartäre Salze der Phenylakridincarbonsäure* (21. Mitteilung über Ammoniumverb.). Bei der Einw. von fixen Alkalien auf die quartären Salze der *ms*-Phenylakridin-o-carbonsäure oder ihrer Ester (I.), sowie auf das Betain II. entsteht nach DECKER und HOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1002; C. 1904. I. 1275) das Laktan III.; wendet man aber (konz.) Ammoniak an, so bildet sich gleichzeitig ein in verd. SS. unl. Körper, der als das Laktam IV. erkannt wurde. Da das Laktan unter den

gleichen Bedingungen nicht in das Laktam übergeht u. auch das analoge *N*-Methylphenylakridanol (V.; DECKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3069; C. 1902. II. 1128)



hierbei unverändert bleibt, so kann das Laktam nicht sekundär aus dem Lakton oder der zugehörigen Oxycarbonsäure hervorgegangen sein; Vff. nehmen deshalb an, daß sich zunächst ein „Cyclaminamin“ (VI.) bildet, welches dann — ganz analog wie die entsprechenden Ammoniumhydroxyde — sich zu dem *ms*-Amino-derivat (VII.) isomerisiert und weiterhin durch W.- oder A.-Abspaltung in das



Laktam IV. übergeht. Die intermediäre Entstehung eines Säureamids halten Vff. für weniger wahrscheinlich, da das Laktam auch aus dem Jodalkylat der freien S. und NH_3 — und zwar bereits in der Kälte — ebenfalls erhältlich ist, also auch unter Verhältnissen gewonnen wird, unter welchen ein Übergang von COOH in $\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ nicht anzunehmen ist.

Zur Umwandlung in den Äthylester, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, wurde die *ms*-Phenylakridin-carbonsäure (*o*-Akridyl-9-benzoesäure) in 60–70° w. A. eine Stde. mit HCl-Gas behandelt; dann wurde mit W. verdünnt, die Hauptmenge der S. neutralisiert und das Filtrat von den sich ausscheidenden Verunreinigungen alkalisiert. Der in Flocken gefällte Ester sublimiert leicht in hellgelben Nadelchen, ist gut umkristallisierbar, schm. bei 161° und zeigt in verd. SS. die gelbe Akridinfluoreszenz. — Jodhydrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NJ}$. Orange Nadeln; F. 216° unter Zers.; wird beim Umlösen aus W. oder A. teilweise zers. — Pikrat, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_4$. Gelbe Nadelchen aus A.; F. 244°. — Chromat, $(\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N})_2\text{H}_2\text{CrO}_4$. Orange Nadeln mit 1 H_2O aus essigsaurer Lsg.; wird bei 110° wasserfrei und schm. dann bei 141°. — Das Jodmethylat des Äthylesters, $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NJ}$, wurde durch Zufügen von Dimethylsulfat zur Benzollsg. des Esters, Abdest. des Solvens, $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 120°, Aufnehmen des quartären Salzes in h. W. u. Fällen mit KJ gewonnen. Unzers. umkristallisierbare, granatrote Nadeln; F. 220° unter Gasentw. — Das bei der Einw. von NH_3 auf die quartären Salze oder Lsgg. des Betains II. entstehende *N*-Methylphenylakridanol-carbonsäurelaktam (IV.) läßt sich von beigemengtem Lakton (III.) mittels verd. SS. befreien, in welchen letzteres II. ist. Nadeln aus Bzl., die nach dem Trocknen bei 120° bei 243° schm.; nur die Lsgg. in konz. SS. fluoreszieren. — Der Pyrrolring dürfte demnach durch SS. ähnlich (wenn auch vielleicht etwas schwerer als der Laktonring) gespalten werden. — Mit 30%iger Methylaminlsg. wurde das entsprechende *N*-Methylaktam, $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ON}$, erhalten, das von beigemischtem Lakton durch sehr verd. HCl oder Kristallisieren aus wss. A., in welchem das Laktam schwerer I. ist, befreit werden konnte. Nadeln; F. 238°; II. in Bzl., sowie in 15%ig.

HCl. — *N*-Äthyllaktam, $C_{23}H_{40}ON_2$. Nadeln aus verd. A.; F. 203°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 748—52. 24/2. [Januar.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

M. Mattisson, *Bemerkungen zu der Abhandlung von Amé Pictet und Max Mattisson: „Über Strychninoxid“*. Die Veröffentlichung über das Strychninoxid (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2782; C. 1905. II. 1101) ist gegen den Willen des Vfs. durch Hrn. PICTET erfolgt. — Über den gleichen Gegenstand hat bereits HANRIOT (Dictionnaire WÜRTZ. 1. Spl. S. 1459) gearbeitet. — Es fehlen Angaben über das infolge ihrer Zersetzlichkeit sehr schwierige Trocknen der Verb., sowie solche über ihr Verhalten gegen Alkalien. Die Angabe über das Verhalten der wss. Salzlsg. des Strychninoxids gegen NH_3 ist dahin zu ändern, daß das Hydrochlorid mit genanntem Reagens eine kristallinische Fällung gibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 705. 24/2. [10/2.]) SCHMIDT.

E. Hepp, *Zur Richtigstellung*. Der Vf. gibt seiner Freude darüber Ausdruck, daß HANTZSCH (S. 685) bezüglich der *Konstitution der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe* gegenüber KEHRMANN im großen und ganzen den auch von O. FISCHER u. HEPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3438; C. 1905. II. 1500) vertretenen Standpunkt einnimmt, sieht sich aber veranlaßt zu monieren, daß HANTZSCH beim Citieren der betreffenden Abhandlung lediglich den Namen O. FISCHER erwähnt hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 782. 24/2. [3/2.] Frankfurt.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

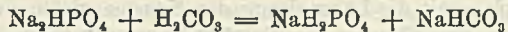
A. Ulander u. B. Tollens, *Untersuchungen über die Kohlehydrate der Flechten*. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1906. 247—60. — C. 1906. I. 860.) SCHMIDT.

Giuseppe Velardi, *Über die Giftigkeit der bitteren Mandeln unter der Einwirkung der Wärme*. Ein Vergiftungsfall durch bittere Mandeln gab Vf. Veranlassung, sich mit der Frage zu beschäftigen, bis zu welcher Temperatur das in den Mandeln enthaltene Emulsin auf das Amygdalin einwirken kann, da die Angaben hierüber in der Literatur schwanken. Zu diesem Zwecke wurden bittere Mandeln, teilweise im Ganzen, zum Teil zerschnitten im Luftofen erhitzt, von 70° an die Temperatur von 5 zu 5° immer etwa 2 Stdn. konstant gehalten und die herausgenommenen Proben zerpulvert, kurze Zeit mit W. in Berührung gelassen und im Destillat auf HCN mit $AgNO_3$ und mit der Berlinerblaurk. geprüft. Bis zu 103° trat stets die HCN-Rk. ein; bei 105° ließen sich nur bei den im Ganzen erhitzten Mandeln Spuren von HCN nachweisen, während über 105° nur nach Maceration mit Pulver von süßen Mandeln HCN entwickelt werden konnte. Über 150° ist eine mehrstündige Einw. und bei 166° sogar eine fast eintägige erforderlich, um HCN auftreten zu lassen. In allen Fällen beobachtet man, daß die ganzen Mandeln der Wärme besser widerstanden u. noch nach 170° Spuren von HCN ergaben. Reines *Amygdalin* von SCHUCHARDT-Görlitz schm. bei raschem Erhitzen bei 208—210°, bei langsamem Erhitzen beginnt es, sich bei 170° zu bräunen, u. schm. bei 180°, wobei es in eine harzartige M. übergeht. Dieselbe, l. in W., wl. in etwa 65%ig. A., entwickelt mit W. und Pulver von süßen Mandeln maceriert, sofort HCN und enthält 4,09% N. Vor dem Erhitzen ergab dieselbe Probe Amygdalin 2,96% N (ber. für $C_{20}H_{37}O_{11}N$ 3,06 u. $C_{20}H_{37}O_{11}N + 3H_2O$ 2,70%). Aus seinen Verss. folgert Vf., daß man nur durch Erhitzen auf 170° die Gewähr für die Ungiftigkeit von bitteren Mandeln hat, da nur dann das in ihnen enthaltene Amygdalin unfähig ist, mit Fermenten HCN zu entwickeln. (Boll. Chim. Farm. 45. 65—67. Jan. 1906. [Okt. 1905.] Padua. Chem. pharm. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

David Howard, *Cinchonarinden und ihre Kultur*. Aus der wesentlich historischen Abhandlung sei erwähnt, daß die Rinde um so chininreicher ist, je mehr Blüten ein Baum hat. Bedeutungsvoll war die Einführung einer rationellen Gewinnung der Rinde ohne Zerstörung des Baumes, welches Vf. näher beschreibt. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 97—100. 15/2. [8/1.*] London.) LEIMBACH.

Adolf Mayer, *Über das Konservieren des Keimvermögens*. Die Beobachtung, daß die Keimkraft einer Probe von *Medicago sativa* bei völlig trockner Aufbewahrung (neben gebranntem Kalk, später neben konz. H_2SO_4 , endlich neben $CaCl_2$) sich durch volle 11 Jahre völlig intakt erhalten hatte, läßt den Schluss zu, daß die Keimkraft eines beliebigen Samenpostens nicht notwendig kontinuierlich mit den Jahren zurückgehen muß, u. daß, wenn man mit Hilfe künstlicher Mittel den Samen gut trocken zu halten weiß, die Keimkraftziffer sich durch lange Jahre nahezu konstant erhalten kann. Ferner scheint hieraus hervorzugehen, daß von einer *Atmung* (Sauerstoff- oder intramolekularer Atmung) des ruhenden Samens wohl keine Rede sein kann. (J. f. Landw. 54. 51—56. 16/2.) MACH.

Lawrence J. Henderson, *Gleichgewicht in Phosphatlösungen*. Die titrierbare Acidität des Urins ändert sich wesentlich mit der Temperatur, was teilweise auf die Änderung der Ionisation des W. mit der Temperatur zurückzuführen ist. — Die Ionisation des H im Blutserum entspricht der eines Gemisches von $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$, in welchem das Verhältnis der beiden Bestandteile annähernd zwischen 6:4 und 1:0 wechselt. Das Protoplasma besitzt in den Phosphaten, von anderen Substanzen in geringem Grade unterstützt, einen Mechanismus, durch welchen große Quantitäten S. oder Alkali sofort neutralisiert werden, u. die Ionisation des H innerhalb n. Grenzen erhalten bleibt. Die Rk.:



stellt einen Gleichgewichtszustand dar. — Die Best. der Ionisation im Urin wie in Lsgg. von Phosphaten, und das Verhalten gegen Methylorange zeigt an, daß der Urin ein Gemisch von Mono- und Dinatriumphosphat enthält. (Amer. Journ. of Physiology 15. 257—71. 1/2. HARVARD medical School. Lab. für biolog. Chemie.) RONA.

Waldemar Koch und William H. Goodson, *Eine vorläufige Studie über den Chemismus der Degeneration des Nervengewebes*. Die chemische Analyse infolge von Paralyse degenerierter Gehirnpartien von Menschen, wie die des Rückenmarkes von einem Hunde nach experimenteller Durchschneidung, deren Ergebnisse in Tabellen zusammengesetzt sind, zeigt, daß das Nervengewebe sowohl bei der pathologischen, wie auch bei der experimentellen Degeneration seine relative Zus. konstant zu erhalten strebt, was mit den Beobachtungen bei der Inanition übereinstimmt. Vergleichende chemische Analyse von drei n. menschlichen Gehirnen ergab, daß das Corpus callosum weniger Proteide und mehr Cerebrin als die graue Substanz enthält. Lecithin und Kephalin sind nur im Verhältnis zu den Proteiden vermehrt. Extraktiv Substanzen und unorganische Salze sind viel geringer als in der grauen Substanz, wenn sie als % der Trockensubstanz berechnet werden. Vergleich der Zus. des Corpus callosum und des N. ischiadicus zeigt bemerkenswerte Unterschiede (cf. Tabelle im Original). Die Menge der S-Verbb. zusammen mit den Lipoiden ist im Corpus callosum größer als in der grauen Substanz und noch größer im N. ischiadicus als im C. callosum. (Amer. Journ. of Physiology 15. 272 bis 279. 1/2. Lab. für physiolog. Chemie der Univ. Missouri. Columbia. Mo.) RONA.

L. Van Itallie, *Über Blutkatalasen.* (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 60—65. [9/2.]
— C. 1906. I. 691.) BLOCH.

Eugen Petry, *Über die Einwirkung des Labferments auf Kasein.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. machte die Beobachtung, daß — entgegengesetzt den bisher geltenden Anschauungen über die Labgerinnung — die Einw. des Labs auf CaO-freies Kasein mit dem Momente der B. von p-Kasein noch nicht abgeschlossen ist, sondern daß sich die Fällungsgrenzen der Lsg. für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im Verlaufe der weiteren Einwirkung stetig verändern. Die Unterss. zeigten, daß bezüglich Ausdehnung dieser Spaltung u. der Natur u. Zahl der Spaltungsprodd. die Labwrkg. der gewöhnlichen proteolytischen Fermentwrkg. sehr nahe steht, und daß diese spaltende Funktion des Labferments auch bezüglich des Verhältnisses zwischen Konzentration u. Wirksamkeit (SCHÜTZ-BORISSOWSches Gesetz) mit seiner koagulierenden Funktion nicht Schritt hält, sondern auch in dieser Hinsicht sich eng an die anderen proteolytischen Fermente anschließt. Dadurch ergab sich eine gewisse Trennung zwischen diesen beiden Funktionen des Labferments.

Die Labspaltung besteht nach diesen Verss. nicht nur in der einseitigen Abspaltung des Molkeneiweißes aus dem Kasein, sondern es entstehen auch hier, ebenso wie bei der peptischen Spaltung, primäre Albumosen (*Kaseose*). Außerdem konnte noch eine Modifikation des p-Kaseins nachgewiesen werden, eine durch Essigsäure fällbare Substanz, die sich aber vom p-Kasein dadurch unterschied, daß sie weder durch CaO-Zusatz, noch durch Hitze, noch durch verd. ZnSO_4 -Lsg. gefällt werden konnte. — Das Labferment wirkt auch bei neutraler und schwach saurer Rk. u. noch deutlich bei $+4^\circ$. Verss. über die Beeinflussung der Wrkg. (gemessen an der Menge des abgespaltenen Molkeneiweißes durch eine entsprechende Fermentmenge) ergaben, daß die Wrkg. proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration war, daß somit die Labspaltung des Kaseins gleich den anderen proteolytischen Fermenten dem Gesetze von SCHÜTZ-BORISSOW folgt.

Die Lsgg. des Labferments (Labextrakte MERCK) waren unwirksam gegen rohes Serumalbumin, gekochtes Eialbumin, Gelatine. Auf gekochtes Serumalbumin wirkten sie nur in verschwindendem Maße bei Säuerung und 37° ein; eine auf Serumalbumin unter diesen Bedingungen gleich stark einwirkende Pepsinlsg. vermochte bei Zimmertemperatur und neutraler Rk. Kasein nicht anzugreifen. In den Labextrakten ist daher ein eigenes, mit keinem der bisher bekannten proteolytischen Fermente identisches Ferment anwesend, das durch seine strenge Spezifität gegen Kasein ausgezeichnet ist. Das Ferment ist unwirksam gegen die ungerinnbare Frauenmilch; auf geronnenes Kuhkasein wirkt es bei neutraler Rk. ebensowenig ein.

Labgerinnung (resp. p-Kaseinbildung) und Labspaltung folgen verschiedenen Gesetzen für die Relation zwischen Konzentration und Wirksamkeit, erstere dem „Zeitgesetz“, letztere dem SCHÜTZ-BORISSOWSchen Gesetz. Beide sind nicht der Ausdruck einer einzigen Fermentwrkg. Die Verschiedenheit beider Fermente zeigte sich auch noch dadurch, daß bei Digestion der Extrakte mit Alkalicarbonat die spaltende Wrkg. des Extraktes weitaus stärker geschwächt wurde, als die koagulierende. (Wien. klin. Wchschr. 19. 143—44. 8/2. Graz. Med. Klinik.) PROSKAUER.

Wales H. Packard, *Über die Resistenz gegen Sauerstoffmangel und eine Methode, diese zu erhöhen.* Erhöhte Alkaleszenz des Blutes von Fundulus heteroclitis, hervorgerufen durch Injektion von 3—8 Tropfen einer $\frac{5}{18}$ -n. NaHCO_3 -Lsg., erhöht den Widerstand gegen Sauerstoffmangel, sinkende Alkaleszenz, hervorgerufen durch Injektion von $\frac{1}{250}$ — $\frac{1}{500}$ -n. Lsg. von Essigsäure, erniedrigt denselben. (Amer. Journ. of Physiology 15. 30—41. 1/12. 1905. Woods Hole Marine Biological Lab. u. Biol. Abt. des BRADLEY Polytechn. Inst. Peoria. Illinois.) RONA.

Eduard Pflüger, *Über Ernährung mit Eiweiß und Glykogenanalyse*. Vf. hat schon früher (PFLÜGERS Arch. 108. 119; C. 1905. II. 68) darauf hingewiesen, daß Kahlaufleisch im Maximum nur etwa 0,5% Fett u. nur Spuren von Kohlehydraten und keine Glykoproteide enthält. Vf. hat im Winter u. Sommer dasselbe Resultat erhalten. Beim Kochen des Fleisches gehen Salze in Lsg. Will man diese mit verfüttern, so dampft man das Kochwasser ein, verascht den Rückstand und gibt diese Asche zu heißer Glutinlsg. In Form von Gallerte verteilt, schädigen die Salze die Verdauung nicht, wohl aber, wenn sie direkt zum Futter zugefügt werden. Sie bewirken dann Durchfall. — Sehr fettarm ist, wie Vf. früher schon festgestellt hat, die *Nutrose*. Sie enthält etwa 0,4% Fett. Zum Schluss gibt Vf. seine neueren Erfahrungen über Glykogenanalyse wieder. (PFLÜGERS Arch. 111. 303—8. 20/2. Bonn. Physiol. Inst.)
ABDERHALDEN.

Wilhelm Seitz, *Die Leber als Vorratskammer für Eiweißstoffe*. Vf. arbeitete mit Hühnern und Enten und stellt fest, daß die Leber bei gemästeten Tieren im Vergleich zu hungernden mit einer Zunahme des Gewichtes auch eine Steigerung des Stickstoffgehaltes zeigt. Es findet bei Eiweißfütterung eine Anreicherung der Leber an Eiweiß statt. Die Erscheinung steht mit der Glykogenbildung in der Leber nach Fütterung von Kohlehydraten in Parallele. (PFLÜGERS Arch. 111. 309 bis 334. 20/2. Bonn. Physiol. Inst.)
ABDERHALDEN.

K. Iwanow, *Über die Zuckerbildung in der isolierten Leber*. (*Chemisch-pharmakologische Studien*.) (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 891—92. 24/2. — C. 1906. I. 574.)
BLOCH.

M. X. Sullivan, *Die Physiologie des Verdauungstraktes der Elasmobranchier*. Vf. dehnte seine Unterss. auf folgende Elasmobranchier aus: *Mustelus canis*, *Carcharias littoralis*, *Squalus acanthias*, *Carcharinus obscurus*, *Lamna cornubica*, *Galeocerdo tigrinus*, *Tetronarce occidentalis*. Aus den Befunden sei hervorgehoben: Glycerin-HCl-Extrakte der Magenschleimhaut verdauen Fibrin am besten bei 38° unter B. von Syntonin, Proteosen und Pepton. Im Hungerzustand ist der Mageninhalt neutral, während der Verdauung ist er stark sauer. (Gefunden wurde durchschnittlich, je nach Spezies, 0,229—0,812% wirksame HCl). In der Spiralklappe konnten Leucin u. Tyrosin gefunden werden; das Pankreas hat also eine ähnliche Wirksamkeit wie bei den höheren Tieren. Frisches Pankreas emulgiert Olivenöl. Glycerinextrakte von *Mustelus canis* spalten Stärke in Zucker. Chitin wird nicht verdaut. (Amer. Journ. of Physiology 15. 42—45. 1/12. 1905. Woods Hole. Mass. Lab. of the U. S. Bureau of Fisheries. Lab. of Comparative Anatomy. BROWN-Univ.)
RONA.

Waldemar Koch, *Beziehung der Kreatininausscheidung zum Wechsel der Nahrung*. Die ausgeschiedenen Kreatininmengen sind sowohl beim Menschen als beim Hund bemerkenswert konstant. (Für 1 kg und 24 Stunden bei ersterem 26 bis 30 mg, bei letzterem 24—26 mg.) Bei gewöhnlicher Diät kann man für die Methylgruppe des ausgeschiedenen Kreatinins die Methylgruppen des eingeführten Lecithins und Kephalsins ganz in Rechnung ziehen. Bei einem Übermaß von Lecithin und Kephalin ist dies nicht der Fall, obgleich das Kreatinin sicher vermehrt ist. — Kreatinin zeigt anscheinend besser den „Methylmetabolismus“ als die Umwandlung des Lecithins u. Kephalsins an. (Amer. Journ. of Physiology 15. 15—29. 1/12. 1905. Missouri. Columbia. Physiolog.-chemisches Lab. der Univ.)
RONA.

Orville Harry Brown, *Eine pharmakologische Studie über Anästhetika und Narkotika*. Bei einer bestimmten Konzentration rufen die verschiedenen Anästhetika und Narkotika tiefe Veränderungen in den Eiern des Seesterns hervor, die in einer
X. 1. 68

partiellen Verflüssigung derselben bestehen. Diese Verflüssigung der Eier tritt bei stärkerer u. schwächerer Konzentration der Anästhetika nicht ein; die konz. Lsgg. veranlassen eine der Koagulation ähnliche Veränderung. (Amer. Journ. of Physiology 15. 85—97. 1/12. 1905. St. Louis. Physiol. Abt. der Univ.) RONA.

N. H. Alcock, *Wirkung der Anästhetika auf lebendes Gewebe. I. Die Wirkung auf den isolierten Nerv.* Chlf. und Ä. (vielleicht auch A.) rufen bei ihrer Wrkg. auf den isolierten Froschnerven eine EMK. hervor, deren maximaler Wert ca. 0,030 Volt beträgt u. von demselben Zeichen, wie der Ruhestrom ist. Chlf. u. Ä. rufen keine Änderung in dem (elektrischen) Widerstand des Nerven hervor, vermindern jedoch die Polarisation. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 267—83. 26/2. 1906. [14/12.* 1905.] London. Physiol. Lab. der Univ. und St. Mary's Hospital Medical School.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Slator, *Studien über Gärung. I. Die chemische Dynamik der alkoholischen Hefegärung.* (J. Chem. Soc. London 89. 128—42. Januar. — C. 1906. I. 383.) POSNER.

W. Omelianski, *Über Methanbildung in der Natur bei biologischen Prozessen.* Vf. sucht zu zeigen, daß die Zahl selbständiger Prozesse, welche in der Natur mit CH_4 -Ausscheidung einhergehen, eine weit größere ist, als diejenige der mit H-Entw. einhergehenden Gärungsprozesse; weiter soll nachgewiesen werden, daß den unter Umständen CH_4 gebenden Stoffen nicht nur verschiedene Repräsentanten N-freier Substanzen (Kohlehydrate, SS.), sondern auch N-haltige Körper (Eiweiße, Leimstoffe etc.) zuzuzählen sind. Vf. beginnt mit der CH_4 -Gärung der Zellulose, die zweifellos die Hauptquelle des CH_4 in der Natur abgibt, und bespricht dann diejenige der Furfuroide (Gummi arabicum). Das aus letzterem (durch Impfen mit einem Stück verfaulten Papier) erzeugte Gasgemisch bestand nur aus CO_2 u. CH_4 . — Die Methangärung der Essigsäure vollzieht sich unter Luftabschluß; auch hier bestand das Gas nur aus CO_2 u. CH_4 . Der $\%$ -Gehalt an CH_4 war in denjenigen Kulturen besonders hoch, welche in der Lsg. von Mineralsalzen mit einem 1 $\%$ ig. Zusatz von Kaliumacetat geführt wurden; er erreichte hier 95 $\%$ u. darüber. Vf. führt als Quellen der CH_4 -Gärung hier noch Buttersäure, Milchsäure und Milchsüßholz an.

CH_4 liefern bei der Gärung ferner N-haltige Substanzen, wie Eiweißstoffe, Leim, Wolle, Pepton. Geimpft wurde mit Wolle, die aus den unteren Schichten von Abfällen der Wollreinigung herstammte. Überall bestand das Gasgemisch aus CH_4 und CO_2 . — Die CH_4 -Zers. von Milch- und namentlich von Essig- und Buttersäure bildet ein Zwischenglied zwischen der CH_4 -Gärung N-freier und N-haltiger Stoffe, da diese SS. als Zersetzungsprod. sowohl der pflanzlichen, als auch der tierischen Stoffe auftreten können.

Diese Tatsachen erklären uns die Beobachtungen ARM. GAUTIER'S über den CH_4 -Gehalt verschiedener Luftproben und die Abhängigkeit des CH_4 -Gehaltes der Luft von dem Gehalt an organischen Stoffen in der dazugehörigen Bodenschicht, wobei es gleichgültig ist, ob der Boden Substanzen von vornehmlich pflanzlicher oder tierischer Herkunft, oder die einen und die anderen in gleichem Verhältnis enthält. Aus der Tatsache der CH_4 -Ausscheidung bei verschiedenen Prozessen lassen sich deshalb auch keine Schlußfolgerungen über die Natur der zers. Substanzen machen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. Abt. 673—87. 18/1. St. Petersburg. Kais. Inst. f. experim. Med.) PROSKAUER.

J. T. Wood, *Neue Fortschritte in der Bakteriologie der Fäulnis*. Vf. gibt eine kurze Übersicht über die Arbeiten auf dem Gebiet der Fäulnischemie seit G. HAUSER, 1885. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 109—12. 15/2. [24/1.*] Nottingham. Derby.)
LEIMBACH.

W. Henneberg, *Versuche über die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Kartoffelsorten gegen Fäulnisbakterien*. Kartoffeln verschiedener Herkunft wurden mit einem Gemisch von Bakterien, wie sie sich in faulenden Kartoffeln vorfinden, geimpft. Über die Art der eingeimpften Fäulnisbakterien sind die Unterss. noch nicht abgeschlossen. Jedenfalls handelte es sich dabei um eine Granulabakterart und daneben um eine kleinzellige Art. Der Geruch faulender Kartoffeln ist kloakenartig, manchmal riechen sie auch stark nach Amylalkohol. Die einzelnen Kartoffeln derselben Sorte und die einzelnen Sorten untereinander verhielten sich den Bakterien gegenüber ganz verschieden. Analysen von V. GILLERN und FR. NEUMANN deuten darauf hin, daß der Zuckergehalt damit im Zusammenhang steht. Je mehr Zucker in der Kartoffel, desto weniger widerstandsfähig ist sie. Es spielen aber dabei auch noch andere Verhältnisse mit eine Rolle. — In den Laboratoriumsverss. ließ sich eine Infektion der gesunden durch die faulenden Kartoffeln vielfach beobachten; die erste Ursache der Erkrankung dürfte wohl der grössere Wassergehalt in der eingeschlossenen Luft oder mehr noch die direkte Benetzung mit dem fauligen Saft sein. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 29. 52—53. 15/2. Berlin. Techn.-wissensch. Lab. d. Inst. f. Gärungsgew.)
PROSKAUER.

Max Dügge, *Bakteriologische Untersuchungen über das armenische Mazun*. Mazun, das saure, geronnene Milchgetränk der Armenier, ist bisher eingehender noch nicht untersucht worden. Das beste Mazun wird aus Büffel-, Schaf- und Ziegenmilch gewonnen. Es fanden sich im typischen armenischen Mazun Hefen, langstäbchenförmige Milchsäurebakterien und Bact. Güntheri L.- et N.-ähnliche Organismen. Die isolierte Hefeart vergärt in Reinkultur den dargebotenen Milchsücker unter B. von S., A. und aromatischen Stoffen, die wahrscheinlich den Fettsäureestern nahestehen. Die Milchsäurebakterien aber produzieren aus dem Milchsücker reichlich S., die besonders durch die Tätigkeit der Langstäbchen in der dickgelegten Milch bei 30° bald so stark zunimmt, daß das Prod. nicht mehr genossen werden kann. Beteiligt sich einer der drei Organismen nicht an der Entstehung des Mazuns, so ist dasselbe zufolge Fehlens der spezifischen Tätigkeit der nicht vorhandenen Mikroben mit bestimmten Fehlern behaftet. Die am wenigsten einschneidende Veränderung des Prod. wird durch das Fehlen des Kurzstäbchens hervorgerufen.

In biologischer Beziehung ist das Mazun mit Kefir, Sauerteig, Käseisauer etc. in eine Reihe zu stellen. Man kann das Mazun aber nicht als das Prod. der Symbiose der 3 als nötig erkannten Organismen ansehen. Bei der Bereitung des Mazuns ruft jeder der letzteren der Hauptsache nach offenbar diejenigen Umsetzungen hervor, durch welche seine Tätigkeit bei Einzelverimpfung auf Milch charakterisiert ist. Die schon nach kurzer Tätigkeit der langstäbchenförmigen Milchsäurebakterien zu beobachtende Säurezunahme schützt das entstehende Mazun vor allenfalls eintretender Luftinfektion und vor der Entw. der widerstandsfähigen Bakterienarten, die beim Aufkochen der Milch nicht abgetötet werden und sonst leicht störend wirken können. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. Abt. 577—600. 28/12. [Okt.] 1905. Zürich. Landw.-bakter. Lab. des eidgen. Polytechn. Zürich.)
PROSKAUER.

A. Peter und M. Schneebe, *Ein bemerkenswerter Fall von nachträglicher*
68*

Käseblähung. Es wurde in einem 3 Wochen alten, nachträglich geblähten Käse eine stark gasbildende Abart des Bakt. lactis aerogenes gefunden. Da 24 nacheinander fabrizierte Käse gleich stark gebläht waren, u. der Mikroorganismus sich in dem untersuchten Käse fast in Reinkultur vorfand, muß er als der wahrscheinliche Erreger der Betriebsstörung bezeichnet werden. Diese Ansicht wird gestützt durch die Herst. eines Versuchskäses mit der Reinkultur des Organismus, wobei eine zwar weniger heftige, aber doch ähnliche, nachträgliche Blähung des Käses stattfand. Das bei der Blähung entstandene Gas bestand hauptsächlich aus CO₂. Auf den verschiedensten Nährböden, z. B. Zuckerbouillon, Milch, Molkengelatine, bildete der erwähnte Bacillus fadenziehende, schloimige MM.; bei Milch wird der Rahm stark, das Serum schwach fadenziehend. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. 600—5. 28/12. 1905. Bakt. Lab. Molkereischule Rütli-Bern.) PROSKAUER.

P. Lindner, Einiges über den Weinbukettschimmel (Sachsia suaveolens). Dieser vom Vf. vor 17 Jahren entdeckte Pilz fiel in Würzelatinekulturen durch sein rein weißes Luftmycel und den entwickelten weinbukettartigen Geruch auf. Vf. beschreibt den Pilz, der noch durch das Auftreten zahlreicher Fetttropfen in älteren, an der Luft gewachsenen Mycelfäden bemerkenswert ist. Neuere Unterss. wiesen seine gärungserregende Eigenschaft nach; in Bezug auf den Endvergärungsgrad übertraf er mit den Dextrin vergärenden Hefen Schizosaccharomyc. Pompe und octosporus andere Kulturhefen u. stand darin nur der Logoshefe nach. Die Sachsia vergor Dextrin, Glucose, d-Mannose, d-Galaktose, Fruktose, Rohrzucker, Maltose, Milchzucker, Raffinose und β -Methylglucosid; unvergoren blieben Inulin, Trehalose, Melibiose, α -Methylglucosid, sowie Arabinose, Xylose, Rhamnose, l-Sorbose, α -Glucoseptose und Tagatose. — Vf. beschreibt das Verhalten des Pilzes auf ungehopfter und gehopfter Würze, die erstere vorher durch *Pediococcus acidi lactici* milchsauer gemacht war. Bei Luftzutritt scheinen die Würzebestandteile noch ganz anders ausgenutzt und assimiliert zu werden, als bei Luftabschluss. Die von der Sachsia erzeugte S. ist noch nicht näher festgestellt worden. Gehopfte Würze wird durch die Sachsia unter B. von 6,9 Vol.-% A. in eine nach Porter schmeckende Fl. verwandelt. Von MIRSCH u. EBERHARD wird der Pilz zur Erzeugung eines Getränkes aus Äpfelsaft zu verwenden gesucht. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 29. 55. 15/2. Berlin. Bot. Lab. d. Ver. f. Spiritusfabrikanten in Deutschland.) PROSKAUER.

Julius Stoklasa und Eugen Vitek, Über den Einfluss der Bakterien auf die Metamorphose der Salpetersäure im Boden. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 9. 49—81. — C. 1905. I. 1608; s. auch C. 1905. II. 149.) MACH.

J. Stoklasa, Über die chemischen Vorgänge bei der Assimilation des elementaren Stickstoffs durch Azotobakter und Radiobakter. Unter Mitwrg. von Adolf Ernest, Johann Trnka und Eugen Vitek. (Vorläufiger Bericht.) Nach den vorliegenden Unterss. ist Radiobakter zur N-Sammlung nur in sehr schwachem Grade befähigt, auch vermag er in Synergie mit *Azotobacter chroococcum* letzteren nicht zu stärkerer N-Assimilation aus der Luft anzuregen. Für *Azotobakter* erwies sich *Glucose* als eine bessere C-Quelle wie *Mannit*. *Azotobakter* ist ein äußerst intensiv atmender Organismus; von 1 g trockner Bakterienmasse wurden durchschnittlich in 24 Stunden 1,273 g CO₂ ausgeatmet, bei dem Denitrifikanten *Bact. Hartlebi* nur 0,6 g und bei der Ammonisationsbakterie *Clostridium gelatinosum* 0,43 g CO₂. An Abbauprodukten des *Mannits* wurden A., Milchsäure, Essigsäure, in einem Falle auch Buttersäure konstatiert, Bernsteinsäure und Ameisensäure dagegen nicht. Der Abbau der *Glucose* erfolgt ziemlich ähnlich, hier wurde A., Milchsäure, Essigsäure u. auch Ameisensäure nachgewiesen. An Gasen bilden sich nur CO₂ und H₂. An H₂

wurden in den entwickelten Gasen gegenüber von CO_2 nur geringe Mengen gefunden, doch entstehen wahrscheinlich reichlichere Mengen, die jedoch größtenteils in statu nascendi zu H_2O oxydiert werden. Die Vergärung der beiden Kohlehydrate hat man sich so vorzustellen, daß sie durch die glykolytischen Enzyme, die bei Bact. Hartlebi isoliert worden sind (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenkunde II. 14. 493; C. 1905. II. 149), bei O_2 -Zutritt in Milchsäure, A., Essigsäure und Ameisensäure gespalten werden. Ferner wird CO_2 und H_2 gebildet. Es ist anzunehmen, daß dem Wasserstoff bei der Assimilation des Stickstoffs eine wichtige Rolle zukommt. (Ber. Dtsch. bot. Ges. 24. 22—32. 21/2. [22/2.] Prag. Chem.-physiol. Vers.-Stat. d. techn. Hochschule.) MACH.

Wm. B. Wherry, *Untersuchung über den Nitrat- und Nitritgehalt von Wittepepton. Mit besonderer Berücksichtigung seines Einflusses auf die Demonstration der Indol- und der Cholerarotreaktionen.* Die scharlachrote „Cholerark.“, die übrigens nicht spezifisch ist, ist von der purpurroten „Indolrk.“ zu unterscheiden. Nitrite u. wahrscheinlich auch Nitrate können in Stoffen verschiedenen Ursprungs — in gewissen Wassersorten, Peptonen, Filterpapier — enthalten sein, u. geben deutliche Nitritrk. mit Sulfanilsäure und Naphtylamin. Der Choleravibrio produziert keine Nitrite in nitrat- und nitritfreier Peptonlg., die aus frei von Nitriten dialysiertem Wittepepton hergestellt ist. (Department of the interior Bureau of government Laboratories. Biological Laboratory. Nr. 31. Mai 1905. 17—26. Manila. Sep.) RONA.

R. Perotti, *Oligo- und mesonitrophile Bakterien der römischen Campagna.* Bakteriologische Unters. des Bodens aus der Umgegend Roms mit Berücksichtigung der oligo- und mesonitrophilen Bakterien (vgl. M. W. BEYERINCK, Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 2. Abt. 7. 561). (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 623—29. [3/12.* 1905.] Roma. Lab. für agr. Bakteriologie der R. Stazione di Patologia vegetale.) RONA.

James B. Garner u. Walter E. King, *Die keimtötende Wirkung des Kaliumpermanganats.* Nach nur annähernden Ermittlungen von JÄGER „STERNBERGS Bacteriology“ S. 186) wirkt eine 5%ige KMnO_4 -Lsg. (ca. 1,6-n.) keimtötend auf alle pathogenen Organismen mit Ausnahme des Tuberkelbacillus, während eine 1%ige Lsg. (ca. 0,32-n.) nicht wirksam ist. Nach MIQUEL (l. c.) ist KMnO_4 im Verhältnis 1 : 285 (ca. 0,091-n.) ein Antiseptikum. Vff. beschreiben (vorläufige) Verss. mit Bacillus typhosus, die zu dem Resultate führten, daß Lsgg. von KMnO_4 , deren Konz. $\frac{1}{458}$ -n. übersteigt, auf Bac. typhosus keimtötend wirken. (Amer. Chem. J. 35. 144—47. Febr. Crawfordsville, Ind. Peck Chem. Lab. Wabash Coll.) ALEX.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

L. C. Maillard u. Lucien Graux, *Über die Existenz von Dicarbonaten in den Mineralwässern und über die angeblichen Anomalien ihres osmotischen Druckes.* Viele, besonders die freie Kohlensäure enthaltenden Mineralwässer, besitzen eine kleinere Gefrierpunktserniedrigung als gleich konz. NaCl -Lsg. Manche Balneologen haben daraus geschlossen, daß die Salze sich in den natürlichen Wässern in einem besonderen, „hypotonischen“ Zustande befinden. GRAUX hat andererseits wahrscheinlich gemacht, daß in diesen Wässern die freie Kohlensäure nicht osmotisch wirksam ist (S. 634). Der Vergleich eines natürlichen W. mit einer Kochsalzlsg., welche das gleiche Gewicht von NaCl enthält, wie das natürliche W. von Salzen, ist unberechtigt, vielmehr muß man zur Berechnung des osmotischen Druckes die Anzahl

der Molekeln und Ionen berechnen. Tut man dies für das W. von Châtel-Guyon (S. 634), so erhält man eine molekulare Konzentration von 0,2095 — bei Berechnung der CO_2 als Dicarbonat — und entsprechend einer Gefrierpunktserniedrigung von $-0,388^\circ$. Der Versuch ergab $-0,338$, also ungefähre Übereinstimmung, wenn man die unvollständige Dissociation in Rechnung zieht; berechnet man dagegen die Salze als Carbonate u. die freie CO_2 als osmotisch unwirksam, so erhält man 0,302°, also einen zu kleinen Wert. Die richtige Anwendung der kryoskopischen Gesetze bringt die angeblichen osmotischen Anomalien der natürlichen W. zum Verschwinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 404—7. [12/2.*]) SACKUR.

Johann Szaboky, *Die osmotische Konzentration von Gleichenberger Mineralwässern*. Zur Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung wurde der Einfluss der CO_2 mitberücksichtigt. Die CO_2 verhält sich hinsichtlich der Best. von Δ sehr aktiv. Der BECKMANNsche App. in seiner gewöhnlichen Form bietet daher in diesem Falle gewisse Schwierigkeiten. Um richtige Zahlen für Δ der CO_2 -freien Mineralwässer zu erhalten, darf weder der Auskoch- noch der Durchlüftungsprozess bis zur Trübung der Fl. fortgesetzt werden. Deshalb untersucht Vf. u. a. auch, innerhalb welcher Grenzen sich die Änderung der osmotischen Konzentration $\left(\frac{\Delta}{1,85}\right)$ bei den leicht trübenden Wässern bewege, und welchen Einfluss das Aufbewahren der Wässer in Flaschen ausübe. Vf. rangiert dann die Gleichenberger Wässer nach ihren $\Delta\Delta$ vor und nach der Beseitigung der CO_2 . (Wien. klin. Wchschr. 19. 149 bis 152. 8/2. Gleichenberg.) PROSKAUER.

H. M. Quanjer und A. Vürtheim, *Ein Fall von Beschädigung der Vegetation durch Rauch*. Vf. haben einen Fall von Rauchbeschädigung untersucht, der bei Schiedam beobachtet worden war und mit der Nachbarschaft von 1 Weifsglas-, 5 Packglas- und 1 Sodafabrik in Zusammenhang stehen konnte. Im Rauch der Glasfabriken findet sich SO_2 und HF, daneben bisweilen As_2O_3 , im Rauch der Sodafabrik SO_2 und HCl. Die Bestimmung des Aschegehalts der geschädigten Pflanzen brachte keinen Aufschluss. Der H_2SO_4 -Gehalt war sowohl bei den schwer und akut geschädigten Pflanzen, als auch bei den nur leicht und chronisch geschädigten hoch, in einem Fall bei den letzteren höher als bei den ersteren, sonst immer am höchsten bei den akut geschädigten Pflanzen. Also ist SO_2 in der Luft schädlich, kann aber nicht als Ursache der akuten Erkrankung der Pflanzen angesehen werden. Dasselbe gilt für Cl, so dass die Nähe der Sodafabrik als Ursache der akuten Krankheitserscheinung ausscheiden muss. As_2O_3 wurde überhaupt nicht gefunden, wohl aber beweisen die Rkk. auf F, dass HF die Ursache der akuten Beschädigung ist. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 181—87. 24/2. 1906. [Dez. 1905.] Amsterdam. Hoorn.) LEIMBACH.

R. W. Raudnitz, *Sammelreferat über die Arbeiten aus der Milchchemie*. Als eigene Beobachtung des Vfs. über die Wrkg. von Lab auf Acidkasein sei aus diesem Sammelreferat hervorgehoben, dass die Ausfällung in Acidkaseinlsgg. auch bei Abwesenheit jedes Kalksalzes eintritt. Kalksalze beschleunigen sie nur. Während sich das Parakasein durch seine gesteigerte Fällbarkeit mittels CaCl_2 vom Kasein unterscheidet, verhält sich das „p-Acidkasein“ gegen CaCl_2 wie das Acidkasein. (Monatsschrift für Kinderheilkunde 4. 559. Februar. Prag.) RONA.

R. Tanner Hewlett, *Experimentelle Untersuchungen über Buddes Prozess der Milchsterilisierung*. Das „Buddesieren“ der Milch beruht auf einem Zusatz von H_2O_2 und nachherigem Erhitzen der Milch auf $50-52^\circ$ (vgl. Münch. med. Wchschr. 52. Nr. 23; C. 1905. II. 158). Vf. hat das Verf. einer Nachprüfung unterzogen,

wobei er 15—17 ccm einer 3%ig. H_2O_2 -Lsg. für 1 l Milch benutzte, nachdem er vorher die Milch mit pathogenen Keimen infiziert hatte. Alle nicht Sporen bildenden Keime jeder Art gingen durch das „Buddesieren“ zugrunde, die Sporen bildenden wurden in ihrer Menge verringert. Die gewöhnlich in der Milch vorkommenden Saprophyten nahmen um 99% ab, so daß die so behandelte Milch bei Zimmertemperatur 12—14 Tage haltbar war. Hinsichtlich des Geruches, Geschmacks, der Farbe, des Butterungsvermögens unterschied sich die H_2O_2 -Milch nicht von der natürlichen. (The Lancet 170. 209—11. 27/1. London.) PROSK.

E. Baumann, *Bemerkungen zu der Arbeit von Mstislaw Lukin, Moskau: Experimentelle Untersuchungen über Sterilisierung der Milch mit Wasserstoffsuperoxyd, unter spezieller Berücksichtigung des von Budde angegebenen Verfahrens.* (Vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. Abt. 20. 165; C. 1905. II. 1039.) Vf. hält die von LUKIN gegen seine Arbeit (Münch. med. Wchschr. 52. Nr. 23; C. 1905. II. 158) erhobenen Einwände verschiedenster Art für haltlos, namentlich den auf die Temperatur bezüglichen. Der Unterschied von wenigen Graden (45 und 52°) könne auf die Einw. des H_2O_2 auf pathogene Bakterien nicht von großem Einfluß sein. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. Abt. 639—40. 28/12. 1905. Metz. Bakter. Anat. f. Lothringen.) PROSKAUER.

Frederick D. Chester und Thomas R. Brown, *Über die Einwirkung von Formaldehyd bei der Milchkonservierung.* Bei Verwendung von 1:2000 Formaldehyd nahm die Keimmenge sehr schnell ab, und zwar schon in den ersten 24 Stunden; nach ca. 5 Tagen ist die betreffende Milch als „praktisch steril“ anzusehen; nur die Sporen blieben am Leben. Geht man mit dem Formalinzusatz bis 1:40000 herunter, so beobachtet man eine mit der Abnahme des Zusatzes parallel verlaufende Verringerung der Entwicklungshemmung der Bakterienflora in der Milch. — Mit Formalin versetzte und bei 25° aufbewahrte Milch zeigt eine Zunahme an Milchsäurebakterien, wogegen die anderen Mikroben entweder im Wachstum gehemmt oder abgetötet werden. Wenn man also Milch mit Formalin bei 25° stehen läßt, so findet eine harmlose Milchsäuregärung und eine Unterdrückung der die Milch schädigenden Bakterien statt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. Abt. 629 bis 639. 28/12. 1905. Delaware. Lab. des staatl. Gesundh.-Amtes.) PROSKAUER.

Bettges und Heller, *Zur Sarcinafrage.* Der Nachweis von Sarcinen in den von den Vff. untersuchten Betriebshefen nach dem CLAUSSENSchen Verf. (Z. f. ges. Brauw. 27. 117; C. 1904. I. 1028; II. 1065) gelang nicht, dagegen gelang er mittels des LINDNERSchen Vaselineinschluspräparates. Das Verf. wurde in der Weise für die Zwecke der Praxis noch modifiziert, daß Vff. ein Nährsubstrat bereiteten, welches ein ungehopftes, endvergorenes, kleistertrübes, neutrales Bier vorstellt, dessen Gehalt an A. je nach dem Zusatz variabel gemacht (2—2,5%) werden kann. Es wird genau die Herst. des Präparates geschildert. Man kann auch FREUDENREICHsche Kolben für den Nachweis verwenden. — Der *Pediococcus*, den Vff. in ihrem Falle vorfanden, ähnelt dem von CLAUSSEN beschriebenen *Pediococcus damnosus*.

In einem Kapitel, das den Titel „Praktischer Teil“ führt, wird der Gang der Unterss. mitgeteilt, welche dazu dienten, die Infektionsquelle ausfindig u. unschädlich zu machen. Vff. kommen hier zu dem Schlusse, daß der Gärbottich in vielen Fällen die Infektionen veranlaßt. (Wchschr. f. Brauerei 23. 69—74. 17/2. Kiel. Betriebslab. d. Schloßbrauerei A.-G.) PROSKAUER.

P. Süß, *Zur Anwendung des Paraguaytee (Mate).* Ein Aufguß von Mate ruft bisweilen Vergiftungserscheinungen hervor. Infolge mikroorganischer Zers. bildet

sich eine gewisse Menge *Cholin*, das sich bisweilen in Muscarin u. analoge giftige Substanzen umwandelt. (Pharm. Centr.-H. 47. 166—67. 1/3.) BLOCH.

H. Lührig und R. Thamm, *Beiträge zur Kenntnis der Gewürze. I. Pfeffer und Zimt*. Vff. haben Unterss. darüber angestellt, ob die Best. der Alkalität der Mineralbestandteile auch für die Beurteilung der Gewürze Anhaltspunkte bieten könnte. Da die absoluten Zahlenwerte bei den natürlichen Schwankungen des Aschengehaltes von vornherein wenig Anhaltspunkte versprachen, wurde geprüft, ob nicht relative Werte, wie das Verhältnis der Gesamtasche zu deren l. Anteil, ferner das der gesamten Alkalität zu der wasserl., sowie die Alkalitätszahlen gewisse Regelmäßigkeiten erkennen ließen. Bei neun selbstgemahlene Proben von schwarzem Pfeffer war je als Mittel-, Höchst- und Niedrigstwert der Wassergehalt 12,61—12,97—12,27%, in HCl unl. Asche 0,103—0,265—0,040% u. auf sandfreie Trockensubstanz berechnet Rohfaser 13,6—14,3—12,8%, Gesamtasche 5,02—5,60—4,67%, der in W. l. Asche 3,19—3,57—2,46%, Gesamtasche zu l. Asche wie 100:63,8—69,9—43,9. Die Alkalität betrug in ccm n. für 100 g der Gesamtasche 52,4—54,9—49,1, der in W. l. Asche 26,2—28,6—15,7, der in W. unl. Asche 26,1—38,3—20,5. Es betrug die Alkalitätszahl in ccm n. der Gesamtasche 10,47—11,3—9,6, der in W. l. Asche 8,2—9,1—6,4. Die gleichen Zahlen von 9 Proben gemahlene Pfeffers des Handels wichen von diesem Werte nur unerheblich ab. Die für den Rohfasergehalt gefundenen Werte bestätigen die Angaben von SPAETH (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 9. 577; C. 1905. II. 81) so daß sich die Vff. seiner Beurteilung sowohl hinsichtlich der Wertschätzung der Rohfasserbestimmung als wichtigsten Anhaltspunktes bei in Betracht kommenden Schalenzusatz, als auch der Festsetzung einer Höchstgrenze von 17,5% anschließen. Der letzte Wert erscheint ihnen sogar schon überreichlich hoch genommen.

In 9 Proben selbstgemahlendem *Ceylonzimmt* fanden Vff. folgende Mittel-, Höchst- u. Niedrigstwerte: W. 11,02—12,03—8,55%, Asche 4,74—5,32—3,85%, Sand 0,04—0,08—0,02%. In der sandfreien Trockensubstanz war Gesamtasche 5,28—5,96—4,30%, in W. l. Asche 1,56—1,84—1,26%, Verhältnis der Gesamtasche zu l. Asche wie 100:29,5—32,3—27,0. Die Alkalität betrug in ccm n. für 100 g der Gesamtasche 92,2—104,5—72,9, der in W. l. Asche 14,7—18,1—11,0, der in W. unl. Asche 77,5—88,6—70,5. Es betrug die Alkalitätszahl in ccm n. der Gesamtasche 18,3—18,6—16,7, der in W. l. Asche 9,5—11,3—8,3. Zwei Proben *Cassiazimt* hatten im Mittel 14,25% W., 2,08% Asche, 0,06% Sand. In der sandfreien Trockensubstanz war Gesamtasche 2,36%, in W. l. Asche 0,93%, Verhältnis der Gesamtasche zu l. Asche wie 100:39,2. Die Alkalität betrug in ccm n. für 100 g der Gesamtasche 35,07, der in W. l. Asche 6,04, der in W. unl. Asche 29,03. Es betrug die Alkalitätszahl in ccm n. der Gesamtasche 14,84, der in W. l. Asche 6,51. Vff. bemerken ausdrücklich, daß es sich bei diesen Zahlen durchaus nicht um die Aufstellung von Grenzzahlen handelt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 11. 129—34. 1/2. 1906. [Nov. 1905.] Chemnitz. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.)

WOY.

B. Otto und S. Kohn, *Untersuchungen alkoholfreier Getränke*. (Forts. von Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 10. 240; C. 1905. II. 1126.) Vff. vermissen an den jetzigen alkoholfreien Getränken noch vielfach den guten, anregenden Geschmack. Man stößt nur zu oft noch auf Fälle, wo allzu peinlich angestrebte, unbedingte Naturreinheit einer erlaubten und in vieler Beziehung gerade bei hervorragend gesunden und zuträglichen Getränken wünschenswerten Geschmacksverbesserung den Weg vertritt, namentlich bei der Verarbeitung von Mosten. Es werden Analysen von 5 sterilisierten Mosten und, als eine neue Erscheinung, die von 3 alkoholfreien Weinen mitgeteilt. Diese Prodd. der Firma C. JUNG-Lorch sind vergorene Weine,

aus denen nachträglich der A. durch Dest. in geeigneten App. entfernt ist. Die Haltbarkeit dieser Erzeugnisse wird lediglich durch Sterilisieren unter Luftabschlufs bewirkt. Ausser einem Zucker- und CO₂-Zusatz, welcher ähnlich wie beim Champagner die anregende Wrkg. beim Genufs wesentlich steigert, enthalten diese Weine keinerlei fremde Zusätze. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 11. 134—36. 1/2. Proskau. O.-S. Chem. Abt. der Versuchsst. des Kgl. pomolog. Inst.) Woy.

Agrikulturehemie.

Herrmann Warmbold, *Untersuchungen über die Biologie stickstoffbindender Bakterien. Ein Beitrag zur Kenntnis der Veränderungen im Stickstoffgehalte des unbebauten Ackerbodens.* Nach einer Übersicht über die bisherigen Forschungen über Stickstoffbindung und -entbindung im Boden berichtet Vf. über ausgedehnte Unterss., durch welche die allgemeinen Bedingungen der N-Bindung unter natürlichen Verhältnissen, der Einflufs von Temperatur, Wassergehalt und Durchlüftung hierauf, u. die Wrkg. N-sammelnder Bakterien in Rein- u. Mischkulturen studiert werden sollten. Den Anlafs hierzu gab eine Beobachtung von KOCH, dafs Bodenproben, auf Beton im Freien gelagert, während des Winters erheblich an N zugenommen hatten. Vf. hat bei seinen Verss., auf deren Anordnung und Verlauf nicht näher eingegangen werden kann, folgende Beobachtungen gemacht: 1. Sterilisierte Ackerböden von sehr poröser Struktur mit 16—30% W. hat sich in Mengen von 50—150 g bei Absperrung mittels H₂SO₄ gegen die Aussenluft und bei starker Durchlüftung in 2 Versuchsreihen bei verschiedenen Temperaturen stark an analytisch nachweisbarem N angereichert. — 2. Die N-Bindung im sterilen Boden blieb in 3 weiteren Versuchsreihen aus unbekanntem Gründen aus. — 3. Die N-Anreicherung des sterilen u. die des rohen Bodens zeigte keine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. — 4. In dünnen Bodenschichten poröser Struktur übt der Gehalt an W. bei regelmäßiger Durchlüftung keinen erkennbaren Einflufs auf den N-Gehalt aus. — 5. In Gefäfsverss. mit 13,5 kg Boden war der W.-Gehalt von Einflufs; am günstigsten wirkten 20% W. — 6. Bei 10% W. u. weniger fand keine Anreicherung oder aber eine starke Verminderung des N-Gehalts statt; diese verschiedene Wrkg. beruht wohl auf der in den beiden Versuchsböden verschiedenen Bindungsform des N. — 7. Die bei weniger als 3% W. beobachteten N-Verluste können nicht durch Denitrifikation erklärt werden, da Nitrat-N anfänglich nicht vorhanden u. sich jedenfalls auch nicht bilden konnte. — 8. Entw. von Algen auf der Bodenoberfläche beeinflusste den N-Gehalt günstig. — 9. In sterilem Boden (3 kg) wurde bei 3—20% W. der N-Gehalt nicht geändert, bei 30% dagegen vermindert. — 10. Eine Wrkg. der Durchlüftung war weder bei rohem, noch bei sterilem Boden (150 g in dünner Schicht) nachweisbar. — 11. In Gefäfsverss. (13,5 kg Boden mit 15% W.) begünstigte häufige Durchlüftung den N-Gehalt. — 12. Künstlich hergestellter Humus hat weder die N-bindende Fähigkeit des Bodens günstig beeinflusst, noch konnte er von Bodenbakterien in künstlichen Nährböden als C-Quelle benutzt werden. — 13. Unter 5° und bei 50° wurde in künstlichen Kulturen von N-sammelnden Bodenbakterien kein N festgelegt. — 14. Die günstigste Temperatur lag für die N-Bindung zwischen 18—31°. — 15. Die Fähigkeit der N-Bindung ist bei verschiedenen, unter gleichen Bedingungen gewonnenen und kultivierten Reinkulturstämmen von *Azotobakter* eine äußerst verschiedene. Unter möglichst gleichen Bedingungen gewonnene Mischkulturen zeigten das gleiche Verhalten. — 16. Schwach diffuses Tageslicht scheint in künstlichen Kulturen von *Azotobakter* einen günstigen Einflufs auf die N-Assimilation auszuüben. (Landw. Jahrb. 35. 1—123. 13/2. Göttingen. Landw.-bakt. Inst. d. Univ.) MACH.

A. Müntz und E. Lainé, *Die Rolle der organischen Substanz bei der Nitrifikation*. Das Studium der Nitrifikationsvorgänge in Nährlagg., die als N-Quelle eine neutrale Lsg. von humussaurem Ammonium, bezw. Ammoniumsulfat enthielten, sowie in humusreichen u. humusarmen Böden hat zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Die organische Substanz in Form von *Humus* hindert auch in großer Menge nicht die Nitrifikation, sie ist ihr vielmehr günstig. — 2. Die Ggw. großer Humusmengen ist jedoch keine unerläßliche Bedingung, da auch die humusarmen Böden zu einer intensiven Nitrifikation gebracht werden können. — 3. Die Humussubstanz scheint günstig auf die Vermehrung der Organismen einzuwirken; im allgemeinen ist ein Boden um so reicher an aktiven Organismen und um so geeigneter, eine schnelle Nitrifikation hervorzurufen, je mehr Humus er enthält. Die Annahme, daß die organischen Substanzen auf den Verlauf der Nitrifikation hemmend einwirken, ist aufzugeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 430—35. [19/2.*]) MACH.

P. Vageler, *Untersuchungen über den anatomischen Bau des Sommerroggenhalmes auf Niedermoor und seine Änderung unter dem Einflusse der Düngung*. Die anatomische Unters. von Roggenstroh, das auf einem typischen Niedermoor, und zwar auf 8 Parzellen gezogen wurde, die 6 Jahre hintereinander in genau gleicher Weise gedüngt waren, hat zu folgenden Schlüssen geführt: 1. Jede Düngung, abgesehen von einseitiger P_2O_5 -Düngung, hebt im allgemeinen die Produktionsfähigkeit des Halmes durch Vergrößerung der als aktiv aufzufassenden Zelllumina auf Kosten der Zellwandung; mit der Düngermenge steigt namentlich die Menge der parenchymatischen Gewebe. — 2. *Kalium* zeigt eine durchaus günstige Einw., ohne daß dadurch die Festigkeit des Halmes leidet. — 3. *Stickstoff* ist indifferent gegenüber der Halmlänge u. der Ausbildung der Gefäßbündel, verringert dagegen die Menge des Hypoderms, wodurch die Festigkeit des Halmes leidet. In Kombination mit K_2O ist die zellwandschwächende Wrkg. besonders stark. — 4. *Phosphorsäure* in alleinigem Überschuß zeigt starke Giftwrkg., die sich auch in sehr niedrigem Ertrage äußert. Sie beeinflusst nur das Stützgewebe günstig; verringert jedoch die Gesamtzellwandmenge; in Kombination mit K_2O und N dagegen entspricht ihr Verhalten dem von LIENAU u. anderen beobachteten „gewebeverdichtenden“ Einflufs. (J. f. Landw. 54. 1—30. 16/2.) MACH.

E. Schulze, *Über den Nährwert der in den Futtermitteln enthaltenen, nicht proteinartigen Stickstoffverbindungen*. An eine frühere Abhandlung (J. f. Landw. 52. 305; C. 1905. I. 117) anknüpfend, erörtert Vf. eingehend die Bedeutung und den Wert der nicht eiweißartigen N-Verbb., soweit die bisherigen Kenntnisse eine Beurteilung zulassen. Hiernach ist es aus verschiedenen Gründen für wahrscheinlich zu erklären, daß manche dieser Substanzen beträchtlichen Nährwert besitzen, während andere, wie das *Asparagin* (vgl. S. 574 und 586) und vielleicht auch das *Glutamin*, keinen oder nur geringen Nährwert haben. (J. f. Landw. 54. 65—81. 16/2.) MACH.

K. Andrlik, V. Staněk und J. Urban, *Der Nährstoffverbrauch bei Mutterrüben und Setzlingen*. Aus der Unters. von Mutterrüben und Setzlingen verschiedenen Gewichts und der von ihnen gelieferten Ernteprodd. hat sich folgendes ergeben: 1. Der Vorrat an Nährstoffen in der Wurzel am Ende des 1. Vegetationsjahres beträgt nur 8—10% der Menge, welche die Pflanze im 2. Jahre verbraucht. — 2. Der Nährstoffverbrauch bei den *Samenrüben* kann ein verschiedener sein und hängt wahrscheinlich von den im Boden vorhandenen Nährstoffen und der Menge des erzeugten Samens ab. — 3. Setzlinge von kleinerem Gewicht verbrauchten weniger Nährstoffe wie größere Setzlinge und wie Samenmutterrüben; es arbeiten somit kleine *Rüben* ökonomischer als große. — 4. In einer Ernte von 3000 kg

Samen pro 1 ha werden dem Boden entzogen: bei Setzlingen von 10—70 g ursprünglichen Gewichts 79,2 kg K_2O , 24,6 kg P_2O_5 , 89,6 kg N, bei Setzlingen von 70—150 g 92,8 kg K_2O , 42,3 kg P_2O_5 , 79,8 kg N, bei Setzlingen von 150—300 g 124 kg K_2O , 49,4 kg P_2O_5 , 94 kg N, u. bei Mutterrüben von 358 g 126,9 kg K_2O , 39,1 kg P_2O_5 , 107,3 kg N. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhmen 30. 165—73. Januar. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Ind.)

MACH.

Richard Krzymowski, *Rauhschaligkeit und Stärkegehalt der Kartoffeln*. Von 15 Kartoffelsorten zeigten 14 in ihren rauhschaligen Knollen eine grössere D. und einen hieraus berechneten grösseren Stärkegehalt als die glattschaligen derselben Sorte; im Mittel wurde bei den rauhschaligen 2,24% Stärke mehr gefunden. Diese Beobachtung bestätigt somit die Befunde von WOLLNY, von SORAUER u. a. Nach SORAUER erklärt sich der Zusammenhang zwischen Rauhschaligkeit und Stärkegehalt so, daß die Rauhschaligkeit als ein Zeichen für die Reife, bezw. der weiter fortgeschrittenen Stärfceinwanderung aufzufassen ist. (J. f. Landw. 54. 57—64. 16/2. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.)

MACH.

Franz Tangl u. Stephan Weiser, *Zur Kenntnis des Nährwertes einiger Heuarten*. Die mit 21 verschiedenen Heusorten (gewöhnliches Wiesen-, Rieselwiesen-, Luzerne-, Moorwiesen-, Alpenheu und Heu von sauren Wiesen) durchgeführten Ausnützungs- u. Stoffwechselferss. an Pferden, Ochsen und Schafen haben gezeigt, daß der Nährwert des Heues nicht allein aus dem Gehalt an Roh Nährstoffen zu erkennen ist. Andererseits stimmte die Bewertung des Heues nach der botanischen Analyse gut mit den Werten für den physiologischen Nutzeffekt überein. Das Pferd nutzte das Heu schlechter aus wie der Wiederkäuer. Der Unterschied im Nährwert des guten und schlechten Heues wird nicht durch den verschiedenen Nutzeffekt der im Verdauungstrakte dem Heu entnommenen resorbierten organischen Substanz bedingt, sondern dadurch, daß beim schlechten Heu ein grösserer Teil der in der ursprünglichen Substanz des Heues enthaltenen chemischen Energie mit dem Kote verloren geht. Auch der geringere Nutzeffekt der organischen Substanz beim Pferde ist nur durch den grösseren Verlust mit dem Kote verursacht. Das von sauren Wiesen stammende, aus Seggen- und Schachtelhalmen bestehende Heu besitzt eingesäuert eine geringere Verdaulichkeit wie als Dürrho (beim Pferd). Bei Wiederkäuern, welche das Dürrho nicht aufnehmen, kann es eingesäuert wenigstens als Beifutter vorteilhaft verwendet werden. (Landw. Jahrb. 35. 159 bis 223. 13/2. Budapest. Tierphysiol. Vers.-Stat.)

MACH.

Stephan Weiser, *Über den Nährwert getrockneter Weinstreter*. Ausnützungsverss. an Pferden und Ochsen haben gezeigt, daß die getrockneten Weinstreter, die nach Verarbeitung auf A. und Weinstein ausgepresst und bei 80° getrocknet worden waren, und die, da nicht direkt verfütterbar, mit Melasse gemischt werden mußten, nur einen sehr geringen Nährwert besitzen, der viel geringer ist als der eines mittelguten Wiesenheues. Wahrscheinlich ist dies durch die Herstellungsweise, durch das Trocknen u. endlich auch durch den ansehnlichen Gehalt an den an Roh Nährstoffen äußerst armen Stengeln u. Kähmen bedingt worden. (Landw. Jahrb. 35. 224—33. 13/2. Budapest. Tierphysiol. Vers.-Stat.)

MACH.

A. Zaitschek, *Über den Nährwert des Buchenrindenmehles*. Nach den vorliegenden, an Schweinen und Schafen angestellten Ausnützungsverss. enthält das Buchenrindenmehl, dessen Zus. vom Vf. ausführlich dargelegt wird, keine verdaulichen Nährstoffe, so daß ihm wie dem Torfe jede Bedeutung für die Fütterung

abzusprechen ist. (Landw. Jahrb. 35. 239—44. 13/2. Budapest. Tierphysiol. Vers.-Stat.) MACH.

Arthur Zaitschek, *Über die Zusammensetzung und den Nährwert des Kürbis*. Der zunehmende Anbau des Kürbis veranlasste Fütterungsvers. an Ochsen und Schweinen. Der verwendete Riesen Kürbis (Fruchtfleisch und Samen getrennt analysiert) enthielt in der 6,11% betragenden Trockensubstanz: 9,33% Asche, 18,49% Rohprotein, 14,24% Reinprotein, 10,80% Rohfett, 13,75% Rohfaser, 47,63% N-freie Extraktstoffe, 5,24% Pentosane und an Energie in 100 g Trockensubstanz 455,6 g Kal. An resorbierbaren Nährstoffen waren in 100 g frischem Kürbis enthalten für den Ochsen, bezw. für das Schwein 4,97, bezw. 4,82 g Trockensubstanz, 4,56, bezw. 4,47 g organ. Substanz, 0,79, bezw. 0,82 g Rohprotein, 0,55, bezw. 0,60 g Reinprotein, 0,59, bezw. 0,38 g Rohfett, 0,57, bezw. 0,57 g Rohfaser, 2,61, bezw. 2,70 g N-freie Extraktstoffe, 0,22, bezw. 0,22 g Pentosane und an Energie 22,30, bezw. 20,71 Kal. Der physiologische Nutzeffekt betrug 70,2, bezw. 69,0%, entsprechend 19,54, bezw. 19,21 Kal. Der Kürbis verdient wegen seiner ausgezeichneten Verdaulichkeit und der sehr guten Verwertung seiner chemischen Energie als Futterpflanze eingehende Berücksichtigung. (Landw. Jahrb. 35. 245—58. 13/2. Budapest. Tierphysiol. Vers.-Stat.) MACH.

Analytische Chemie.

W. Vaubel u. O. Scheuer, *Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen*. Bei der N-Best. einer halogenhaltigen Substanz entwich das Halogen in Form der Halogenwasserstoffsäure, als die Vfl. die Substanz in konz. H_2SO_4 lösten und schwach erwärmten. Viele untersuchten Körper lieferten so HCl, HBr oder J (aus $HJ + H_2SO_4$; vgl. J-Best. in J-haltigen Farbstoffen). Leitet man das Übergehende in $AgNO_3$, so läßt sich darauf eine

Best. von Chlor, Brom und Jod gründen.

— Zur Ausführung der Best. wägt man 0,2—0,5 g Substanz im trockenen Kolben (Inhalt 150—200 ccm; vgl. Fig. 30) ab, vermeidet dabei das Zerstäuben der Substanz im Halse des Fraktionskolbens, setzt den Scheidetrichter ein, verbindet das seitliche Ansatzrohr des Kolbens mit der VOLHARDSchen Flasche derart, daß das Rohr nicht in die $AgNO_3$ -Lsg. taucht, fügt 30—50 ccm konz. H_2SO_4 zu, schließt den Hahn des Scheidetrichters, erwärmt ganz allmählich u. leitet, je nach Schwer- oder Leichtflüchtigkeit oder Zersetzlichkeit der Substanz, schon von Anfang an oder erst am Schluß, einen schwachen Luftstrom durch den App. Bei J-haltigen Substanzen führt man das im seitlichen Ansatzrohr sich festsetzende J durch schwaches Erwärmen weiter.

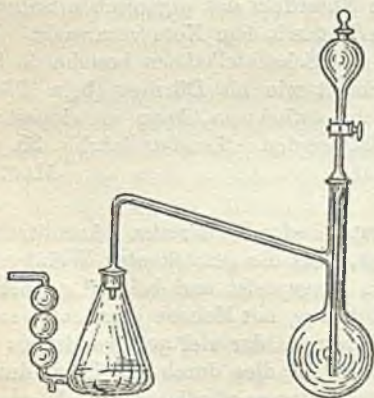


Fig. 30.

— Damit nur Silberjodid etc., nicht -jodat erhalten wird, vergrößert man die Menge der gebildeten schwefligen S., indem man nach der Substanz sofort halogenfreies Filterpapier oder metallisches Cu in den Kolben bringt. So entsteht in der VOLHARDSchen Flasche ein Gemisch von Halogensilber und schwefligsaurem Silber; man sammelt

alles in einem Becherglas, versetzt mit W. und etwa 50 ccm konz. HNO_3 , kocht so lange, bis alles SO_2 ausgetrieben, oder alles Sulfit zu Silbersulfat oxydiert ist, verdünnt bis zur Lsg. des Sulfats und bestimmt das Halogensilber durch Wägung (oder das unverbrauchte Ag durch Titration).

Diese einfache und rasche, besonders bei öfter wiederkehrenden Best. willkommene Methode, die möglicherweise mit der N-Best. in einer Operation durchgeführt werden kann, hat bis jetzt befriedigt bei Tribromresorcin, Dibrom-p-nitranilin, Bromphenacetin, Tribromazoxyanilin, Dibromtololidinimid, Brom- β -naphtholmethyläther, Jodoform und Jodol. Sind die Körper jedoch zu flüchtig und dabei wenig angreifbar u. ist die H_2SO_4 nicht im Stande, das Halogen von vornherein quantitativ auszutreiben (Chlf., CCl_4 , Chloral, Mono- und Trichloressigsäure, Tetrachlorphtalsäure), so kann man sich durch Anwendung eines Kühlers oder eines zweiten, mit H_2SO_4 beschickten Zersetzungskolbens helfen. — Die Apparatur ist von EHRHARDT & METZGER Nachf. in Darmstadt zu beziehen. (Chem.-Ztg. 30. 167—68. 24/2. Darmstadt. Chem. Lab. v. W. VAUBEL.) BLOCH.

M. Dennstedt, *Vermeintliche Fehlerquellen bei der vereinfachten Elementaranalyse*. Die von HERMANN (Z. f. anal. Ch. 44. 686; C. 1905. II. 1381) angeführten Fehlerquellen sind bei der vereinfachten Elementaranalyse schon sämtlich berücksichtigt, seine Schlusfolgerungen unberechtigt. Durch Oberflächenanziehung kann zwar eine Spur freie H_2SO_4 an den inneren Glaswänden, namentlich auch in den Poren des Platinquarzes zurückgehalten werden, aber die Menge ist so gering, daß sie das Analysenresultat nicht beeinträchtigt, vorausgesetzt, daß die Kontaksubstanz wirklich rotglühend ist. Dazu muß das Rohr dort, wo die Kontaksubstanz sich befindet, an der Eisenschiene anliegen. An Stelle des Platinquarzes empfahl Vf. schon früher ein einfaches Stück Platinblech (in Form einer Locke; vgl. Chem.-Ztg. 28. 36; C. 1904. I. 690). — Cl u. Br in organischen Verb. lassen sich durch Verbrennen im O-Strom über Pt mit absoluter Genauigkeit bestimmen. (Z. f. anal. Ch. 45. 26—31.) BLOCH.

Adolf Mayer, *Ein Beispiel davon, wie Bodenanalysen nützlich sein können*. Ein Tabakboden aus Deli (Sumatra), der keine befriedigenden Ernten lieferte, enthielt nur 0,05% K_2O , in verd. HCl l., während drei andere, gute Erträge liefernde Böden 0,14—0,16% K_2O enthielten. Im Verein mit den Erfahrungen, die durch die Unters. des Vfs. und von v. BYLERT über die Tabakböden aus Sumatra vorliegen, war es hier möglich, mit Sicherheit auf einen K_2O -Mangel zu schließen. Vf. weist ferner darauf hin, daß die Best. des *Glühverlustes* im Boden keinen Rückschluss auf den Gehalt an *Humus* gestattet, auch wenn kein CaCO_3 vorhanden ist. Nur bei Sand- und sandigen Moorböden kann die Glühverlustbest. als eine Art roher, aber sehr expeditiver Humusbest. gelten. Sie läßt jedoch bei Tonböden und sogar schon bei ziemlich tonarmen Verwitterungsböden ganz im Stiche. (J. f. Landw. 54. 47—50. 16/2. Wageningen. Vers.-Stat.) MACH.

E. Hintz u. H. Weber, *Über die Bestimmung des Schwefels in Pyriten*. (Vgl. LUNGE, Z. f. angew. Ch. 18. 453; C. 1905. I. 1433; PATTINSON, J. Soc. Chem. Ind. 24. 7; C. 1905. I. 691 und LUNGE und STIERLIN, S. 594.) Bei zahlreichen Schwefelbest. im Pyrit nach der Schmelzmethode traten subjektive Fehler in die Erscheinung, zu deren Aufklärung die Fällungsbedingungen von BaCl_2 unter Mengenverhältnissen studiert wurden, wie sie für NaCl (oder NH_4Cl) und H_2SO_4 bei der Schmelzmethode, und wie sie bei der LUNGESCHEN Methode in Betracht kommen. Dabei zeigte sich — Ausweise siehe Original —, daß ein Überschuss an verd. BaCl_2 -Lsg. nicht von großem Einfluß ist, daß bei der Reinigung des ge-

glühten BaSO_4 mit HCl okkludiertes BaCl_2 , nicht vollständig entfernt und mitgerissenes Na_2SO_4 wohl nicht vollständig in BaSO_4 übergeführt wird, hauptsächlich aber, daß bei tropfenweisem Zusatz der Bariumchloridlsg. wesentlich zu niedere Resultate erzielt werden u. daß bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -haltigen Lsgg. das BaSO_4 bei langsamer Fällung etwas $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit niederreißt, dessen H_2SO_4 beim Glühen entweicht und sich der Best. entzieht. Die auf Grund dieser Erkenntnis angenommene Arbeitsweise (s. unten) stimmt nicht mit LUNGE'S Angaben im Taschenbuch für die Sodafabrikation und mit TREADWELL'S Angaben (Quantitative Analyse, 3. Aufl., 2. 258) überein, dürfte aber wohl infolge Kompensation von Fehlern richtige, der Wahrheit nahekommende Resultate liefern (vgl. auch LUNGE, STIERLIN, S. 594). — Sie ist für den praktischen Gebrauch die folgende:

Man übergießt 0,5 g Schwefelkies mit 10 ccm einer Mischung von 3 Tln. HNO_3 (D. 1,42) und 1 Tl. HCl (D. 1,17), läßt die Einw. anfangs in der Kälte vor sich gehen u. den Aufschluß zuletzt auf kochendem Wasserbade sich vollenden. Hierauf spült man die Lsg. in eine Porzellanschale, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockene, befeuchtet mit 5 ccm konz. HCl und dampft nochmals ein. Den Abdampfungsrückstand nimmt man mit 1 ccm HCl (D. 1,17) u. etwa 100 ccm h. W. auf, filtriert durch ein kleines Filter und wäscht den ungel. bleibenden Rückstand anfangs mit k., zuletzt mit h. W. aus. Man versetzt das Filtrat, das etwas über 150 ccm beträgt, in der Wärme mit 20 ccm 10%ig. NH_3 und erhitzt etwa 15 Min. auf ungefähr 70° . Der Eisenhydroxydn. wird abfiltriert und mit h. W. ausgewaschen, bis ein Volumen von etwa 450 ccm erreicht ist. Filtrat u. Washwasser werden nach Zusatz von etwas Methylorange mit HCl neutralisiert, mit 1 ccm HCl (D. 1,17) im Überschuss versetzt u. bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Man fällt nun die Lsg. mit 24 ccm einer 10%ig. Chlorbariumlsg., die man auf 100 ccm verdünnt u. gleichfalls zum Sieden erhitzt hat, indem man hierbei die Chlorbariumlsg. unter lebhaftem Umrühren möglichst rasch in einem Akt zugibt. — Der ausgewaschene Eisennd. wird vom Filter gespritzt, in möglichst wenig HCl gel., die Lsg. in der Wärme mit NH_3 gefällt, der Nd. abfiltriert u. ausgewaschen. Filtrat u. Washwasser werden erhitzt, bis der größte Teil des freien NH_3 verjagt ist, mit HCl schwach angesäuert und mit etwas Chlorbariumlsg. versetzt. Ergibt sich hierbei noch eine geringe Abscheidung von BaSO_4 , so wird dieselbe mit der Hauptmenge des Nd. vereinigt. — Der Bariumsulfatnd. wird abfiltriert, zuerst durch dreimalige Dekantation mit sd. W., dann auf dem Filter bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. — Man erhält dabei für das internationale Pyritmuster 48,79% S, für zwei andere Pyritproben erhielten die Vf. 48,15—48,32 u. 48,41—48,62%. (Z. f. anal. Ch. 45. 31—44. Wiesbaden. Chem. Lab. FRESNIUS.)

BLOCH.

F. Raschig, *Schwefelbestimmung im Pyrit*. Entgegen LUNGE und STIERLIN (S. 594) ist die *Benzidinmethode zur Bestimmung der Schwefelsäure* (RASCHIG, Z. f. angew. Ch. 16. 677. 818; C. 1903. II. 462. 771) besser und genauer als die Bariummethode, selbst nach Befolgung der Vorschriften von HINTZ u. WEBER (s. vorsteh. Ref.) für letztere, denn die sich kompensierenden Fehler sind bei ihr kleiner. Gerade für die Schwefelbest. im Pyrit aber übertrifft die Benzidinmethode jede andere an Einfachheit, Schnelligkeit und Genauigkeit, man muß sich nur der Löslichkeit des Benzidinsulfats in reinem W. und der Neigung zum Zusammenballen des Nd. bewußt sein und den Schaden, den Ferrisalze bei der Fällung stiften, nach KNORRE (Die Chem. Ind. 28. 2; C. 1905. I. 628) durch Zusatz von wenig Hydroxylaminhydrochlorid hintanhalt. Man verfährt also in folgender Weise:

Man wägt genau 0,8 g des fein gepulverten Kieses ab, bringt sie in einen trockenen Erlenmeyerkolben von etwa 200 ccm Inhalt, fügt 5 ccm rauchende HNO_3

zu und erhitzt auf dem Wasserbad. Zum Auffangen von Spritzern hängt man einen kleinen Trichter in die Mündung. Ich ziehe diese konz. Salpetersäure dem sonst empfohlenen Salpetersalzsäuregemisch vor, einmal, um kein Eisenchlorid in die Lsg. zu bekommen, welches bei der Benzidinfallung in noch höherem Maße stört als das Eisenoxynitrat, dann aber auch, weil man hier direkt auf 100° erhitzen kann, ohne befürchten zu müssen, daß sich freier Schwefel abscheidet und zu schwer angreifbaren Kugeln zusammenballt. In $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Lsg. vollendet; man fügt etwa 30 ccm W. hinzu, erwärmt noch kurze Zeit, um ab- geschiedenes Eisensalz aufzulösen, und bringt das Ganze, mit oder ohne Gangart, die man vollkommen vernachlässigen kann, in einen 100 ccm-Kolben, den man bis zur Marke auffüllt. Nach gehörigem Umschütteln werden 20 ccm in ein Becherglas von etwa 600 ccm Inhalt pipettiert, etwa 10 ccm einer 1%ig. Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin zugefügt und nun 500 ccm Benzidinlsg. Man rührt mit einem Glasstab um und läßt 15 Minuten stehen.

Inzwischen bereitet man das Filter vor, indem man in eine recht standfähige Saugflasche von etwa $\frac{3}{4}$ l Inhalt einen Gummistopfen nebst Trichter von ungefähr 200 ccm Fassungsvermögen einsetzt. In den Trichter bringt man eine WITTsche Porzellanfilterplatte von unten 35, oben 40 mm Durchmesser, die sich der Trichterwand gut anschmiegen soll, legt darauf zwei angefeuchtete Papierfilter von 46 mm Durchmesser; und während man sich das Papier mit Hilfe der Wasserstrahlluftpumpe glatt ansaugen läßt, drückt man rings herum den vorstehenden Rand von 3 mm Breite mittels eines dicken scharfkantigen Glasstabes zu einem Wulst zusammen. Diese Vorbereitung, von welcher das Gelingen der nachfolgenden Filtration abhängt, muß sorgfältig sein, damit der Papierwulst die Fuge zwischen Trichterwand und Porzellanplatte rings herum gut abdichtet.

In der Regel kann man Benzidinnd. schon 5 Minuten nach Fällung auf das Filter bringen; bei den Schwefelbest. im Pyrit hat sich jedoch gezeigt, daß der Eisengehalt der Lsg. ein wenig verzögernd wirkt, und daß man mit Sicherheit eine vollständige Ausfällung der H_2SO_4 erst annehmen kann, wenn der Nd. sich zu Boden gesetzt hat, was etwa 15 Minuten erfordert. Man bringt nach Ablauf dieser Zeit zunächst die klare, über dem Nd. stehende Fl. auf das Filter und den Nd. selbst erst etwa mit dem letzten Fünftel des Gesamtvolumens. Wenn man dieses Fünftel kurz vor dem Ausgießen gehörig umschwenkt, kann man erreichen, daß so gut wie nichts von dem Benzidinsulfat im Glase bleibt. Um die geringen Mengen, welche an den Gefäßwandungen haften, auf den Trichter zu bringen, ohne Verluste durch die Löslichkeit des Benzidinsulfats in W. befürchten zu müssen, unterbricht man entweder die Filtration in diesem Stadium, entnimmt einen Teil des klaren Filtrats der Saugflasche und spült damit diese Reste aus dem Fällungsgefäß. Oder man hält sich eine besondere Spritzflasche mit Benzidinlsg. für diese Zwecke.

Nach 1—2 Minuten ist fast alle Lauge durch das Filter gesogen, und man muß nun dafür sorgen, daß der Nd. keine Risse bekommt. Daher benetzt man in dem Augenblick, wo der letzte Flüssigkeitstropfen in ihn verschwindet, die Trichterwandungen aus der Spritzflasche mit 5—10 ccm W., womit auch alles Sulfat heruntergespült wird, das etwa oben haften geblieben ist. Ist auch dieses Wasser in Nd. verschwunden, so gibt man erneut 5—10 ccm W. dazu. Sind auch diese abgesogen, so entferne man sofort den Vakuumschlauch von der Saugflasche und lasse den Nd. so feucht wie nur möglich. Alsdann hebt man den Trichter heraus, hält ihn unter etwa 45° geneigt, fährt von unten mit einem Glasstab in den Hals und stößt auf die Porzellanplatte, bis sie nebst Nd. und Filter umfällt, und das Ganze sich auf die Trichterwandung legt. Zu oberst liegt die Porzellanplatte; man nimmt sie vorsichtig fort; dann kommt das Filter; man packt es mit

zwei Fingern an seiner oberen, niederschlagfreien Fläche, knickt es zwischen den Fingern zusammen und wirft es in einen Erlenmeyerkolben von etwa 250 ccm Inhalt mit 30 mm weiter Mündung. In diese Mündung setzt man dann den Trichterhals und spült, was noch von Benzidinsulfat am Trichter haftet, mit kräftigem Wasserstrahl hinab. Dabei sorgt man aber doch, dafs nicht mehr als etwa 25 ccm W. in den Kolben gelangen; geringe Niederschlagsreste, die damit nicht abschwimmen wollen, wischt man besser mit kleinen Filtrierpapierfetzen fort.

Jetzt befindet sich alles Benzidinsulfat im Kolben; man setzt einen Gummistopfen auf und schüttelt eine halbe Minute lang kräftig um. Dabei löst sich das Filter in seine Fasern auf, und diese zerreißen wiederum die Niederschlagsbrocken so vollständig, dafs zum Schluß ein gleichmäßiger Brei vorliegt. Nur wenn man den Nd. hat zu trocken werden lassen, findet man in diesem Brei silberglänzende Flitter davon, die erst durch länger dauerndes Schütteln zergehen. Man nimmt nun den Stopfen ab, spült, was an ihm haftet, mit wenigen Tropfen W. herunter und fügt annähernd die Menge $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge hinzu, welche erforderlich sein wird, um alle Schwefelsäure abzusättigen; bei Pyrit, dessen Schwefelgehalt in der Regel zwischen 40 und 50% liegen wird, also 40 ccm. Darauf gibt man Phenolphthalein hinein, und zwar eine ziemlich grofse Menge, weil sehr viel von den Papierfasern absorbiert wird und sich damit der Wrkg. als Indikator entzieht; man kann also ruhig 2 ccm der üblichen alkoh. Lsg. nehmen. Die Fl. färbt sich intensiv rot; man erhitzt sie jetzt über der Flamme, bis die Färbung verschwunden ist, setzt tropfenweise weiter Natronlauge zu, bis wieder schwache Rotfärbung eintritt, erhitzt erneut, schließlicb bis zum Sieden, und nimmt zum Schluß die Rotfärbung durch 1 oder 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure wieder fort. Sie darf dann nach 2 Minuten langem Kochen nicht wieder erscheinen. — Als Endrk. nimmt man eine hellrote Färbung der Fl.; sehr deutlich ist sie erkennbar, wenn man sich die Fasern zu Boden setzen läßt. Starke Rotfärbung ist nur durch ziemlich kräftigen Natronüberschuß zu erzielen, zeitigt also zu hohe Resultate.

Zu Kontrollbest. kann ein Teil der restierenden $\frac{1}{5}$ der Substanz dienen; die Best. ist in $1\frac{1}{2}$ Stunde zu Ende, die Anzahl der verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gibt gerade den S-Gehalt des Pyrits. Um zu prüfen, ob nicht H_2SO_4 infolge zu verd. Benzidinlsg. ungefällt geblieben ist, gibt man zum Filtrat $BaCl_2$ -Lsg.; die sich so der Fällung entziehenden Mengen betragen etwa 0,2% des S-Gehaltes; die Kompensation durch überschüssige $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein) beträgt 0,12—0,2% des S; um so viel ist man also geneigt, den S-Gehalt zu hoch zu finden. — Die Analyse eines Pyritmusters ergab den angegebenen S-Gehalt. (Z. f. angew. Ch. 19. 331—34. 23/2. [15/1.] Ludwigshafen.) BLOCH.

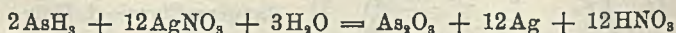
F. Raschig, *Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Schwerlöslichkeit des Benzidinsulfats in Benzidinlsgg. ist so grofs, dafs sogar in Trinkwässern, die uneingedampft mit $BaCl_2$ keinen Nd. mehr gaben, in wenigen Augenblicken eine erhebliche Fällung von Benzidinsulfat aufgetreten war. Aus Best. an einer dem Ludwigshafener Leitungswasser ähnlich zusammengesetzten, künstlich bereiteten Fl. ergab sich, dafs von 40 mg zugesetztem SO_3 (in 2 l) 37 mg nachgewiesen waren, dafs also pro l 1,5 mg SO_3 sich der Best. entziehen; das Ludwigshafener Leitungswasser enthält 22,3 mg SO_3 im l. — Zur schnell ausführbaren Best. fügt man zu $5-\frac{1}{2}$ l des W. (je nach dem H_2SO_4 -Gehalt) den 20. Teil des Volumens von konz. Benzidinlsg., rührt um und läßt 15 Min. stehen. Zeigt sich kein Nd., so hat das W. im l 1,5 mg SO_3 oder weniger. Bildet sich ein Nd., so saugt man ihn ab, wäscht mit sehr wenig W. nach und titriert ihn mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Das Ergebnis rechnet man in mg SO_3 pro l W. um — 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH entspricht 4 mg SO_3 — u. fügt für den Benzidinverlust 1,5 mg hinzu. Ein störender

Fe-Gehalt des W. wird durch Zugabe von 1—2 cem einer 1%ig. Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin vor der Benzidinfallung unschädlich gemacht. — Die klaren Filtrate können zur Benzidinlsg. für die S-Best. im Pyrit Anwendung finden. (Z. f. angew. Ch. 19. 334. 23/2. [27/1.] Ludwigshafen.)
BLOCH.

Franz Neumann, *Beitrag zur Schwefelbestimmung in Kohlen*. Die Prüfung verschiedener, besonders neuerer Methoden ergab, daß für die Best. des Gesamtschwefels die Methode von BRUNCK (Verbrennung mit Kobaltoxyd, dem etwas Na_2CO_3 zugesetzt ist, im O-Strom; vergl. Z. f. angew. Ch. 18. 1560; C. 1905. II. 1382) allen anderen Bestimmungsarten überlegen ist. In einer Tabelle sind S-Bestst. nach ESCHKA, nach der Natriumsuperoxyd- und Kobaltoxydmethode verschiedener Kohlen zusammengestellt. Die Natriumsuperoxydmethode liefert fast durchweg niederere Resultate als die von ESCHKA. — Für die auch praktisch wichtige Best. des verbrennbaren S ist die Methode von LANGBEIN (Z. f. angew. Ch. 13. 1227. 1259; C. 1901. I. 144) oder die von GRAEFE (Z. f. angew. 17. 616; C. 1904. I. 1675) erweiterte Methode von HEMPEL (Z. f. angew. Ch. 1892. 393; C. 92. II. 543) zu empfehlen. (Wchschr. f. Brauerei 23. 85—87. 24/2. Feuerungstechn. Abt. des Inst. f. Gärungsgew.)
BLOCH.

Georg Berju, *Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln als Phosphormolybdänsäureanhydrid*. Vergleichende Unterss. über die Best. der P_2O_5 nach dem von P. NEUMANN (Z. f. anal. Ch. 37. 303; C. 98. II. 379) vorgeschlagenen Verf. der Wägung des durch Glühen des gelben Molybdän-Nd. erhaltenen schwarzen Anhydrids und nach einigen anderen Verff. haben ergeben: 1. Die hier geprüften Methoden, welche eine Vereinfachung der Unters. durch direkte Fällung der P_2O_5 als MgNH_4PO_4 bezwecken, haben fast durchgängig zu hohe Resultate ergeben. — 2. Die Best. als $24\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ nach P. NEUMANN ergab ohne Ausnahme sehr genaue Resultate, auch war die Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel zur Lsg. der P_2O_5 aus den betreffenden Düngemitteln, sowie die Ggw. gel. SiO_2 in salzsaurer oder citronensaurer Lsg. ohne Einfluss auf die Genauigkeit. — 3. Die NEUMANNsche Methode ist mindestens so einfach und in gleich kurzer Zeit ausführbar, wie die direkten Bestimmungsverff. der P_2O_5 als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 4. Bei hochprozentigen Phosphaten ist zu empfehlen, die Fällung mit etwa 100 cem der Molybdänlsg. (NH_4NO_3 enthaltende Lsg. nach WAGNER-STUTZER) zu bewirken, oder zur Best. nur 0,25 g Substanz zu verwenden. (J. f. Landw. 54. 31—46. 16/2. Berlin. Agronpedol. Inst. d. landw. Hochschule.)
MACH.

Hans Reckleben und Georg Lockemann, *Über Reaktionen und Bestimmungsmethoden von Arsenwasserstoff*. (Vgl. LOCKEMANN, Z. f. angew. Ch. 18. 491; C. 1905. I. 1301.) Bei genauerem Studium hat sich gezeigt, daß die Rk. zwischen AsH_3 und Silbernitratlsg. durchaus nicht immer nach der von LASSAIGNE aufgestellten und allgemein gebräuchlichen Formel:



verläuft, daß sich vielmehr nebenbei noch andere Vorgänge abspielen, welche das Endergebnis mehr oder minder stark beeinflussen. In saurer Lsg. findet man stets zu wenig Silber. In ammoniakal. Lsg. finden sich neben gut stimmenden Ergebnissen oft sehr starke Abweichungen. Brauchbare Resultate in bedeutend kürzerer Zeit erhält man durch Messen der Volumenabnahme beim Schütteln mit den Lsgg. von Silbernitrat, Jod-Jodkalium, Jodsäure und Hypochlorit. Besonders das letztere, und zwar in der Form, wie es unter dem Namen „Eau de Javelle“ im Handel zu haben ist, dürfte sich seiner Billigkeit halber und wegen der äußerst schnellen

Einw. in erster Linie als Absorptionsmittel empfehlen. Chlorwasser und Bromwasser wirken unter B. von As_2O_3 zu langsam ein. Mit Jod verläuft die Rk. nach der Gleichung: $AsH_3 + 8J + 4H_2O = H_3AsO_4 + 8HJ$, mit Jodsäure nach der Gleichung: $5AsH_3 + 8HJO_3 = 5H_3AsO_4 + 8J + 4H_2O$, während PARSONS (Chem. News 35. 235) bei der Einw. von AsH_3 auf Jodsäure die B. von As_2O_3 angenommen hat. Neutrale $KClO_3$ -Lsg. wirkt nur sehr langsam ein, nach dem Ansäuern und Zusatz eines Tropfens verd. $AgNO_3$ -Lsg. als Katalysator ist die Zers. nach einigen Stunden vollständig nach der Gleichung: $AsH_3 + HClO_3 = As(OH)_3 + HCl$. Es bestätigte sich die Ansicht von GOOCH und BLAKE (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 14. 295; C. 1902. II. 1273), daß $HClO_3$ durch As_2O_3 kaum reduziert wird. Neutrales $KBrO_3$ zeigte sich anfangs gegen AsH_3 indifferent, doch liefs sich durch eine Spur Silbernitrat die Rk. einleiten, so daß sie nach mehrstündigem Schütteln beendet war: $3AsH_3 + 4HBrO_3 = 3H_3AsO_4 + 4HBr$. Eine angesäuerte Bromatlg. reagierte schneller u. ohne Katalysator. Nach PARSONS soll Chromsäure weder in neutraler, noch in saurer Lsg. einwirken, eine angesäuerte Permanganatlg. soll zu arseniger S., neutrales Kaliumpermanganat dagegen zu Arsensäure oxydieren. Nach den Beobachtungen der Vf. wirken Chromsäure und Übermangansäure in neutraler wie in saurer Lsg. auf AsH_3 ein, aber nur langsam u. unvollkommen.

Zur qualitativen Prüfung eines Gases auf AsH_3 ist eine ziemlich konz. ammoniakal. Silberlsg. am geeignetsten, sie wird bei den geringsten Spuren AsH_3 , sogleich dunkel gefällt. Ein Gas von 0,01‰ AsH_3 zeigte in weniger als 2 Min. noch deutliche Trübung des Reagens. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, daß z. B. Antimon, Schwefel-, Phosphorwasserstoff ebenfalls Schwärzungen, beziehungsweise dunkle Fällungen hervorrufen. Tritt aber diese Rk. nicht ein, so ist auch sicher kein AsH_3 zugegen. (Z. f. angew. Ch. 19. 275 bis 283. 10/2. [12/1.] Leipzig. Lab. für angew. Chemie d. Univ.) WOY.

Hans Reckleben und Georg Lockemann, *Ein Flaschengasometer mit absolut dichtem Gasabschlufs.* Bei ihren Unterss. des Verhaltens von AsH_3 arbeiteten Vf. (s. vorst. Ref.) mit einem Gemisch von H und AsH_3 , das sich bei Ggw. von Luft verhältnismäßig rasch zersetzte, so daß völliger Luftabschlufs nötig war. Hierzu

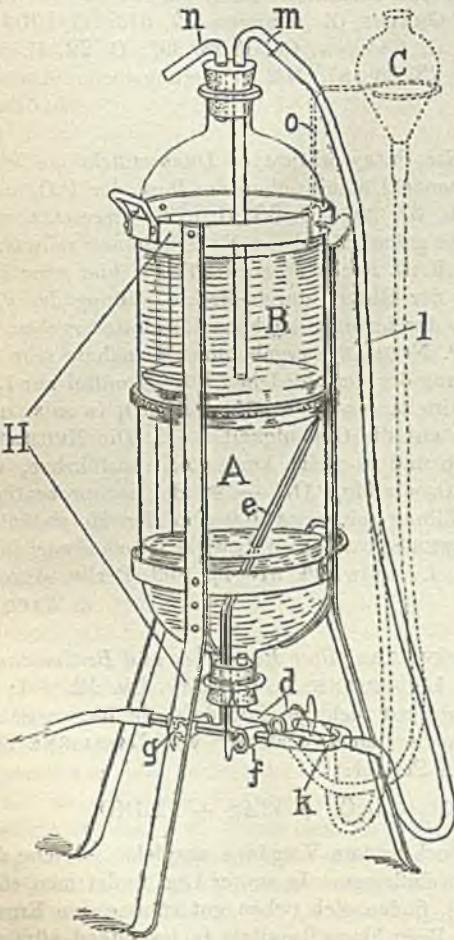


Fig. 31.

(s. vorst. Ref.) mit einem Gemisch von H und AsH_3 , das sich bei Ggw. von Luft verhältnismäßig rasch zersetzte, so daß völliger Luftabschlufs nötig war. Hierzu

diente der App. Fig. 31. Eine etwa 5 l fassende Flasche *A* ist, mit dem Halse nach unten, in ein passend geformtes eisernes Gestell *H* gesetzt. Zur Aufnahme der Sperrfl. dient eine etwa gleich große Flasche *B*; zwischen beiden liegt eine Filzplatte. Der mit Draht befestigte Stopfen der unteren Flasche trägt ein enges, bis an die höchste Stelle des Flascheninneren reichendes T-Rohr *e*, dessen kurze Schenkel mit Kapillarröhren *f* und *g* versehen sind, ein weiteres Knierohr mit einem Hahn *d*, dessen oberes Ende mit dem Stopfen abschneidet. Das andere Ende dieses Rohres und das Rohr *f* wird durch das Gabelstück *k* und den Gummischlauch *l* mit dem Heberrohr *m* der Flasche *B* verbunden. Der Stopfen von *B* trägt außerdem das kurze Knierohr *n*, das zum Einfüllen des Sperrwassers dient und für gewöhnlich den Zutritt der Luft gestattet, gleichzeitig aber gegen Verunreinigungen schützt. Zum Füllen des Gasometers wird bei geschlossenem Hahn *f* und geöffneten Hähnen *g* und *d* das kurze Rohr *n* mit der Wasserleitung verbunden, das einströmende *W.* gelangt bei fest schließendem oberen Stopfen durch das Heberrohr *m* in die Flasche *A*, während die Luft durch *g* entweicht. Ist *A* mit *W.* gefüllt, so löst man die Verb. mit der Wasserleitung und läßt nach Schließen von *d* und Öffnen so viel *W.* ablaufen, daß das Rohr *m* eben noch eintaucht. Dann werden *f* und *g* geschlossen, und der App. ist gebrauchsfertig. Beim Einleiten des Gases durch *g* (*f* bleibt geschlossen) wird *B* abgenommen und auf den Tisch gestellt, damit die Sperrfl. ablaufen kann. Die saugende Wrkg. des *W.* kann durch den Hahn *d* reguliert werden. Zum Schluß wird *B* wieder auf *A* gesetzt, nach dem Schließen von *d* durch kurzes Öffnen von *f* das Gas aus dem unteren Teile der Kapillare und aus dem Verbindungsschlauche verdrängt, erst *g*, dann *f* geschlossen und die Verb. mit dem Gasentwickler gel. Zur Entnahme von Gas öffnet man *d* und *g*, während *f* zunächst geschlossen bleibt; infolge des Wasserdruckes strömt das Gas durch die Kapillare und den Hahn *g* aus. Ist genug Gas entnommen, so wird *d* geschlossen und *f* geöffnet und somit durch das nachströmende *W.* der letzte Rest des Gases aus der Kapillare und der Schlauchverb. bis zum Hahn des Mefsgefäßes, bezw. bis zur Marke verdrängt. Nun schließt man zunächst *g*, dann *f*, und das Gas ist wieder aufser jeglicher Berührung mit Schläuchen, Hähnen oder Schliften. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 238—40. 1/2. Leipzig. Lab. für angew. Chemie der Univ.) Woy.

G. Fendler, *Beiträge zum Borsäurenachweis*. Der in der amtlichen Anweisung zum Borsäurenachweis gegebenen Vorschrift haften als Mängel an, die Notwendigkeit, größere Fleisch- oder Fettmengen zu veraschen, die Unmöglichkeit des völligen Lösens dieser Asche in wenig HCl, das Fehlen einer Angabe über die Menge und Stärke der zum Auflösen der Asche zu verwendenden HCl und einer Vorschrift für die Herst. des zu verwendenden Curcumapapieres. Über Herst. eines geeigneten Curcumapapieres u. dessen Empfindlichkeit hat Vf. (Apoth.-Ztg. 20. 757; C. 1905. II. 1286) berichtet. Er hält es für wünschenswert, die qualitative Probe so auszugestalten, daß sich schon aus ihr entnehmen läßt, ob mehr als 0,01 % oder auch nur 0,005 % Borsäure vorhanden ist.

Zur Isolierung der Borsäure verreibt Vf. 5 g der möglichst zerkleinerten Fleischmasse, bezw. 5 g Fett in einem kleinen mit Ausguß versehenen Porzellanmörser mit 0,25 cem 20 % ig. H₂SO₄, extrahiert alsdann mit 90 % ig. A. derart, daß das Untersuchungsmaterial mittels des Pistills mit kleinen Mengen A. gut verrieben u. durchknetet wird, gießt den A. in einen Mefscylinder ab und setzt das Verreiben und Durchkneten mit kleinen Mengen A. fort, bis die Auszüge 50 cem betragen. Hiervon werden 25 cem abfiltriert, mit 0,5 cem 15 % ig. Natronlauge alkal. gemacht und in einer Platinschale eingedampft. Der Rückstand wird verascht. Die Asche wird nach dem Erkalten in 2,5 cem 12,5 % ig. HCl gel. Es wurden sodann Ver-

gleichslgg. mit 0,2—0,15—0,10—0,05—0,03—0,01 u. 0,005 % Borsäure vorrätig gehalten, die außerdem je 10 ccm 20 % ig. H_2SO_4 , 20 ccm 15 % Natronlauge u. 50 ccm 25 % ig. HCl in 100 ccm enthalten. Um nun den Borsäuregehalt der aus dem Untersuchungsmaterial erhaltenen salzsauren Aschenlsg. schätzungsweise zu ermitteln, taucht man möglichst schnell hintereinander je einen Streifen Curcumapapier in je eine der verschiedenen Vergleichslsg., mit der schwächsten Lsg. anfangend, legt die Streifen, nach dem Borsäuregehalt der Vergleichslsg. geordnet, nebeneinander auf eine mit weißer Unterlage versehene Glasplatte und vergleicht die eintretenden Färbungen. Nach etwa 10 Minuten wird man entscheiden können, ob die Aschenlsg. weniger als 0,03 % Borsäure enthält. Die Notwendigkeit einer quantitativen Best. verbleibt nach Vfs. Ansicht nur für Proben, in denen der Borsäuregehalt schätzungsweise kleiner als 0,03 und größer als 0,005 % ist.

Das kapillaranalytische Verf. von GOSKE (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 242; C. 1905. II. 1123) ist so empfindlich, daß Vf. es benutzen wollte, um gewisse Nahrungsmittel auf einen natürlichen Borsäuregehalt zu prüfen. Für diesen Zweck ist die Verwendung völlig borsäurefreier Reagenzien natürlich Bedingung. Es ist aber dem Vf. bisher nicht gelungen, eine borsäurefreie Salzsäure zu erhalten, weder im Handel direkt, noch durch Dest. mit Methylalkohol, noch durch Bereitung aus Salmiak und H_2SO_4 . (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 11. 137—44. 1/2. Berlin. Pharmaz. Inst. der Univ.) Woy.

L. Wolfrum und Joh. Pinnow, *Über die Empfindlichkeit der Borsäurereaktion mit Curcumapapier*. Die Verss. der Vff. erstrecken sich auf Empfindlichkeit der Rk., ihre Beeinflussung durch Konzentration der HCl, Digestionsdauer, Gesamtmenge der Fl., Zusatz von NaCl und Tierkohle, Art des verwendeten Curcumapapiers und auf die etwaige Erschöpfung der Lsg. Wenn auch ein HCl-Gehalt der Lsg. von 2 % im allgemeinen als genügend zu erachten ist, so dürfte man kaum in der Annahme fehlgehen, daß auch die HCl mit Borsäure und Curcumin in eine durch W. dissozierbare Verb. eintritt, deren Dissociationsgrad sich nach dem Massenwirkungsgesetz regelt u. durch die Vermehrung der HCl vermindert wird. Es genügt eine Digestionsdauer von 1 Minute, eine bemerkenswerte Abnahme der Borsäurekonzentration, geschweige eine Erschöpfung der Lsg. wird durch die Curcuminrk. nicht erreicht, desgleichen auch keine Anhäufung der Borsäure durch noch so lange fortgesetzte Digestion. Die Grenze der Reaktionsempfindlichkeit wurde in ziemlicher Übereinstimmung mit MORSE und HORN (Amer. Chem. J. 24. 105; C. 1900. II. 643) bei 1 : 79000 beobachtet. Die Gesamtmenge der Fl. ist auf das Ergebnis ohne Einfluß. Die Reaktionsstärke war durch die Ggw. von NaCl nicht nennenswert herabgesetzt. Da bei der Veraschung von Fleisch u. Fetten zur Prüfung auf Borsäure das Auftreten von Kohle nie ganz vermieden werden dürfte, wurde auch der Einfluß von Tierkohle geprüft. Schon eine Digestionsdauer von 2 Minuten beseitigt die vielleicht einmal störende Wrkg. der Kohle. Zwischen den Papieren von DE HAËN und MERCK zeigte sich kein Unterschied.

Für die praktische Ausführung der Rk. dürfte es sich empfehlen, die Vorschrift der amtlichen Anweisung dahin abzuändern, daß die Asche mit möglichst wenig W. bis zur Lsg. der Alkalichloride und -carbonate erhitzt wird, dann die Lsg. mit starker HCl der D. 1,12 oder noch besser 1,19 angesäuert und obendrein mit 1—2 ccm S. vermischt wird, und man den Streifen 1—2 Minuten auf dem Gemisch schwimmen lasse. Die Prüfung nach dem Verf. des Fleischbeschaugesetzes ermöglicht es noch, 0,001 % B_2O_3 zu erkennen. Dieser Grad von Reaktionsempfindlichkeit darf als ausreichend angesehen werden. Die GOSKEsche Probe (s. vorst. Ref.) ist überempfindlich. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 11. 144—54. 1/2. Bremen. Chem. Staatslab.) Woy.

Gunner Jörgensen, *Über die Titration der Borsäure*. BEYTHIEN hat (Z. f. Unters. Nahr.-Genusfm. 10. 283; C. 1905. II. 1123) Vfs. Faktor 850 scharf kritisiert. Dieser Faktor ist aber ausschließlich für zwischen 0,25—1 g schwankende Borsäuremengen aufgestellt, während BEYTHIEN mit geringeren Mengen arbeitet. Die Gröfse des Faktors ist aber, wie bekannt, von der Konzentration der Borsäurelsg. abhängig. Vf. hat als eine viel genauere Methode angegeben, daß man die Lsg. unter möglichst gleichartigen Verhältnissen gleichzeitig mit einer Borsäurelsg. von bekanntem Gehalt mittels einer beliebigen Natronlauge titriert, woraus sich die Borsäuremenge berechnen läßt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genusfm. 11. 154—55. 1/2.)

WOY.

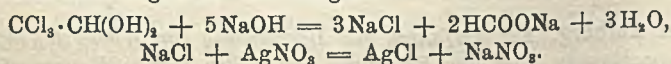
Roger Clark Wells, *Die Bestimmung opaleszierender Silberchloridniederschläge*. RICHARDS u. WELLS (Amer. Chem. J. 31. 235; C. 1904. I. 1103) haben im Nephelometer ein Instrument zur Best. der gewöhnlich als Opaleszenzen bezeichneten fein verteilten Ndd. beschrieben. Nephelometrische Methoden sind von den genannten Autoren ausgearbeitet und besonders bei der Revision der At.-Geww. von Na und Cl (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 484; C. 1905. II. 1486) angewendet worden. Vf. beschreibt Verss. mit Silberchloridnidd., die den Zweck verfolgten, den Einfluß verschiedener Faktoren auf den Grad der Opaleszenz zu untersuchen. Für diese Verss. und speziell für die Unters. der zeitlichen Veränderungen der Opaleszenz war es erforderlich, invariable Vergleichsobjekte zu benutzen. Vf. zeigt, daß sich für diesen Zweck durch Schmirgel gerauhte Glasplatten verwenden lassen, deren Lichtdurchlässigkeit mit genügender Genauigkeit von Undurchsichtigkeit bis zur Transparenz variiert werden kann. Aus den Unterss. geht hervor, daß für jede Konzentration der Opaleszenz ein geeignetes Medium u. ein bestimmter Überschufs an Fällungsmittel erforderlich sind. Elektrolyte erhöhen das Maximum der Opaleszenz u. beschleunigen die Abscheidung. — Vf. weist sodann auf die Bedeutung dieser Phänomene für die Photographie hin u. gibt die Versuchsbedingungen zur Erreichung bestimmter Opaleszenzgrade an. (Amer. Chem. J. 35. 99—114. Febr. 1906. [1905] HARVARD Coll. and Univ. of Pennsylvania. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Henri Angenot, *Analyse eines Wolfram-Zinn-Minerals*. Vf. ändert die Methode von BORSTRÄGER zur Best. der Wolframsäure dahin ab, daß er die Substanz $\frac{1}{4}$ Stde. mit Natriumsuperoxyd, anstatt 1 Stde. mit Na_2CO_3 , im Fe-Tiegel schmilzt. In der wss. Lsg. der Schmelze bestimmt man Wo als Wolframsäure (BORSTRÄGER, Z. f. anal. Ch. 1900. 362; C. 1900. II. 691), das Sn durch Ausfällen des größten Teiles des Wo mit Zn in stark salzsaurer Lsg. als Wolframoxyd in stark salzsaurer Lsg. u. Fällung des Sn mit H_2S . (Z. f. angew. Ch. 19. 140—41. 26/1. 1906. [19/10. 1905.] Antwerpen.)

BLOCH.

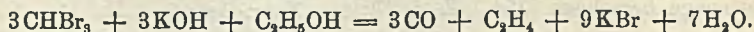
T. E. Wallis, *Die quantitative Bestimmung von Chloralhydrat* führt Vf. nach folgendem Verf. aus und wünscht dessen Aufnahme in die Pharmakopöe: Löse 1 g Chloralhydrat in 10 ccm A., gib es in eine Flasche mit 10 ccm einer volumetrischen NaOH-Lsg., verschleife die Flasche mit einem durch eine Schnur festgehaltenen Gummistopfen und erhitze sie 3 Stunden im Wasserbad, neutralisiere die resultierende Fl. mit volumetrischer H_2SO_4 -Lsg. unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator u. titriere mit volumetrischer AgNO_3 -Lsg., von der nicht weniger als 18,1 oder mehr als 18,3 ccm zur vollständigen Fällung erforderlich sein sollen. Die Rkk. verlaufen nach folgenden Gleichungen:



(Pharmaceutical Journal [4] 22. 162—63. 17/2. [13/2.*] Technical Inst. Tunbridge Wells.)

LEIMBACH.

S. J. M. Auld, *Eine neue Methode für die quantitative Bestimmung von Aceton* beruht darauf, daß man alles Aceton durch tropfenweisen Zusatz einer Lsg. von 200 g Br und 250 g KBr in 1 l W. zu einer h., 10% ig. KOH-Lsg. der gewogenen und zur Unters. bestimmten Fl. und durch $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf 70° in Bromoform überführt und destilliert, bis kein CHBr_3 mehr übergeht. Das Destillat, in dem kein Aceton oder freies Br nachzuweisen sein darf, versetzt man mit 50 ccm h. A., gibt KOH bis zu 10% ig. Lsg. zu und erhitzt es am Rückflußkühler, bis nach ca. $\frac{3}{4}$ Stunde alles CHBr_3 zers. ist:



Dann engt man das Destillat ein, neutralisiert mit verd. HNO_3 , verd. mit W. auf 500 ccm u. titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. 240 Teile Br entsprechen 58 Teilen Aceton. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 100—1. 15/2. [8/1.*] London.) LEIMBACH.

Vladimir Staněk, *Über die quantitative Bestimmung des Cholins*. Der hauptsächlichste Inhalt dieser Abhandlung ist nach Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 280; C. 1905. II. 1667 referiert worden. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 30. 113—17. Dez. 1905.) BLOCH.

B. Glassmann, *Zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffes*. Der Vf. hat die LIEBIG-PFLÜGERSche Bestimmungsmethode des Harnstoffes (LIEBIGS Ann. 19. 375), welche nur für 2% ig. Harnstofflsgg. genaue Resultate gibt, dahin modifiziert, daß der Harnstoff mit einer gemessenen Menge überschüssiger titrierter $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. unter Neutralisation mit Na_2CO_3 ausgefällt und in dem mit HNO_3 angesäuerten Filtrate nach RUPP und KRAUSS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2015; C. 1902. II. 156) das überschüssige Hg mit Rhodanammonium bestimmt wird. Aus der Differenz ergibt sich die zur Harnstofffällung nötige Hg-Menge, aus dieser wird dann der Harnstoff berechnet. Ebenso wie bei der LIEBIG-PFLÜGERSchen Methode wird auch hier nicht der Harnstoff-N, sondern der Gesamt-N des Harns bestimmt. Für die Berechnung des Harnstoffes ist daher zu berücksichtigen, daß nach PFLÜGER und seinen Mitarbeitern 13,4% des Gesamt-N des Harns von anderen Verbb. als Harnstoff stammen. Die Methode hat den Vorzug vor der PFLÜGERSchen, daß sie von der Konzentration der Harnstofflsg. unabhängig ist. — Die Vorbedingungen bezüglich der Beschaffenheit des Harns sind dieselben wie bei der PFLÜGERSchen Methode. Man versetzt zwei Volumina (ca. 50 ccm) Harn mit einem Volumen einer Ba-Mischung [1 Tl. k. gesättigte $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. und 2 Tle. k. gesättigte $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg.], filtriert und prüft das Filtrat auf die Vollständigkeit der Fällung. Zu 50 bezw. 60 ccm des Filtrats gibt man nach dem Neutralisieren mit HNO_3 so viel $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 , als durch eine besondere Best. zur Ausfällung der Halogene in 15 ccm des Filtrats (= 10 ccm Harn) ermittelt worden ist. Von der durch ein trockenes Filter filtrierten Lsg. versetzt man die 15 bezw. 20 ccm Harnbarytmischung (= 10 ccm Harn) entsprechende Menge mit einem gemessenen überschüssigen Volumen titrierter $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. (77,2 HgO in l) unter Neutralisation mit Na_2CO_3 (14,3 g kristallisiertes Na_2CO_3 im l) bis zur eben noch wahrnehmbaren sauren Rk., filtriert, säuert das Filtrat mit HNO_3 an, titriert nach Zusatz von 1—2 ccm k. gesättigter Eisenaunlsg. und 30% ig. HNO_3 mit $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammoniumlsg. und bestimmt hiermit das überschüssige Hg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 705—10. 24/2. [13/2.] Odessa.) SCHMIDT.

Samuel Amberg, *Ein Verfahren zur Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd in Milch*. Beobachtungen über die Erhaltung von Milch durch Wasserstoffsuperoxyd. Die von RICHARDSON (Chem. News 67. 250; C. 93. H. 61) eingeführte Rk. von Titansäure auf H_2O_2 kann zu einer recht annähernden kolorimetrischen Best. des

H_2O_2 in Milch dienen. Salicylsäure gibt zwar, wie schon LÉVY (Ann. Chim. Phys. 25. 433; C. 92. I. 735) gefunden hat, mit Titansäure die gleiche Gelbfärbung, doch läßt sich die Ggw. von Salicylsäure in Milch leicht anderweitig erweisen. Man kocht die Milch auf, gibt zu 5 ccm Milch 5 ccm W. und 5 ccm einer 1,5—2%ig. Lsg. von Titanhydrat in 25%ig. H_2SO_4 , filtriert erst durch ein Leintuch, saugt dann durch Filterpapier, wäscht je mit verd. H_2SO_4 aus und füllt ein Nesslerrohr mit verd. H_2SO_4 auf 50 ccm auf. In gleicher Weise stellt man sich aus derselben Milch unter Verwendung titanfreier 25%ig. H_2SO_4 ein Filtrat dar. Als Reagens dient eine Lsg. von Titanhydrat in 25%ig. H_2SO_4 , der man einen Überschuss von H_2O_2 zugibt und mit verd. H_2SO_4 verd. Die Stärke dieser Lsg. bestimmt man dadurch, daß man in ein Nesslerrohr eine bekannte Menge H_2O_2 gibt, einen Überschuss Titansäure zugibt, mit verd. H_2SO_4 zur Marke füllt und von der ersten Titanperoxydls. in ein zweites Nesslerrohr mit verd. H_2SO_4 aus einer Bürette so viel zutropfen läßt, bis die Gelbfärbung beider Rohre gleich ist. Von dem Reagens gibt man nun zum zweiten Milchfiltrate, das ohne Titansäure erhalten war, so viel zu, bis die Gelbfärbung beider Milchfiltrate gleich ist. Da die Milch auch ohne Ggw. von H_2O_2 durch die Einw. der H_2SO_4 eine Verfärbung annimmt, ist die gewählte Art des Vergleiches nötig. Die untere Grenze der Best. liegt bei etwa 1:5000. Auf menschliche Milch ist die Methode nicht anwendbar.

Die Milch ist im Stande, das H_2O_2 verhältnismäßig rasch katalytisch zu zersetzen. Auch gekochte Milch verbraucht allmählich das H_2O_2 , jedoch nicht infolge einer Bakterientätigkeit, sondern anscheinend durch rein chemische Prozesse, vielleicht unter Mitwirkung von Sulfiden. Nachdem mehrfache Versuche am menschlichen Körper einerseits die völlige Unschädlichkeit des H_2O_2 auch bei längerem Genusse erwiesen haben, vielmehr H_2O_2 die Wrkg. des Pepsins, Trypsins und der proteolytischen Enzyme im allgemeinen auf Milch erhöht, andererseits die stark antibakterielle Wrkg. des H_2O_2 zweifellos ist, namentlich auf Diphtherie-, Tetanus- und Tuberkelbacillen, spricht sich Vf. für eine rationelle Anwendung des H_2O_2 zur Milchkonservierung in den heißen Monaten aus u. erhofft von ihr sanitäre Erfolge bezüglich der Kindersterblichkeit im Sommer. (Journ. of Biolog. Chem. 1. 219 bis 228. Jan. 1906. [16/10. 1905.] Pharm. Lab. d. JOHNS HOPKINS Univ.) Woy.

Adrian John Brown und Edmund Theodore Millar, *Die Bildung von Tyrosin bei der tryptischen Proteolyse.* (J. Chem. Soc. London 89. 145—55. Januar. Birmingham. Univ. School of Brewing. — C. 1906. I. 404.) POSNER.

Max Vogtherr, *Über den gegenwärtigen Stand der Butterprüfung.* Berichtigung zum Ref. S. 787. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 71. [1/2.]) BLOCH.

A. Juckenack u. B. Pasternack, *Zur Beurteilung der Reinheit des Butterfettes.* Vf. wenden sich gegen die abfällige Kritik ihres Verf. durch LÜHRIG (S. 603), der zu seiner Beurteilung nur unter Missachtung des Wortlautes ihrer Arbeit gekommen sein kann. Vf. haben jederzeit ausdrücklich gefordert, daß die Ggw. eines Pflanzenfettes durch die BÖMERSche Phytosterinprobe zu erweisen sei, ehe ein Zusatz von Pflanzenfett angenommen werden dürfe, und sind für möglichst eingehende Unters. des Fettes an Stelle der sogen. Handelsanalyse eingetreten, wie sie auch auf die Bedeutung des Polarisationsmikroskopes gerade für den Nachweis des Kokosfettes hingewiesen haben. In einem Falle hatte eine Butter die RMZ. 27,15, VZ. 235,80, Differenz —8,65, Refr. —2,8°, neue Butterzahl 2,40, Mol.-Gew. der nicht flüchtigen Fettsäure 252,45 gezeigt, dagegen bei der Phytosterinacetatprobe nach der fünften Kristallisation den F. 113,2°. Durch Nachforschungen wurde ermittelt, daß die Butter von einem Gute herstammte, auf dem zu der Zeit Kokoskuchen verfüttert

wurden. Der Fall liefs sich also leicht aufklären, ohne von den LÜHRIGSchen Verss. Kenntnis zu haben. In einem anderen Falle, wo der F. 115,0^o gewesen war, ist der Zusatz von Kokosfett zugegeben worden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 11. 156—60. 1/2.) Woy.

Otto Krug, *Zum Nachweis von Citronensäure im Wein*. Das Verf. von MÖSLINGER (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 2. 105; C. 99. I. 549) zum qualitativen Nachweis von Citronensäure im Wein führt zu falschen Ergebnissen, wenn der von MÖSLINGER zur Beurteilung gallisierter Weine vorgeschlagene Mindestsäurerest von 0,28 bedeutend überschritten wird, bezw. wenn der betreffende Wein viel Äpfelsäure enthält, welche alsdann bei der Endrk. (Fällung mit Bleiacetat) Citronensäure vortäuscht, obwohl der betreffende Wein in Wirklichkeit völlig frei von dieser S. ist. Um derartige Trugschlüsse zu vermeiden, verfähre man in folgender Weise: 50 ccm Wein werden genau in der gleichen Weise behandelt und vorbereitet wie nach dem Verf. von MÖSLINGER. Hat nun die Unters. eines Weines statt eines Mindestsäurerestes von 0,28 g einen Säurerest von beispielsweise 0,56 g ergeben, so ist der nach dem Verf. von MÖSLINGER zuletzt erhaltene wss. Säureauszug von 10 ccm so zu verdünnen, dafs die Lsgg. in demselben Verhältnis zueinander stehen, wie der Mindestsäurerest von 0,28 zu dem gefundenen Säurerest. Einen auch jetzt noch entstehenden Nd. prüft man nach DENIGÈS (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 32; C. 1900. I. 328). Erst wenn beide Verf. zweifellos positive Rkk. ergeben, kann der Nachweis von Citronensäure im Wein als erbracht angesehen werden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 11. 155—56. 1/2. Speyer. Untersuchungsanstalt.) Woy.

Giuseppe Teyxeira u. Ferruccio Bimbi, *Verfälschung von natürlichen Pfefferkörnern mit Marmor*. (Vgl. Vff., Boll. Chim. Farm. 39. 534; C. 1900. II. 736 und BIMBI, Boll. Chim. Farm. 41. 600; C. 1902. II. 1271.) Vff. haben neuerdings Pfeffer angetroffen, der ein höheres als das n. Gewicht besafs und statt 4,8 einen Aschegehalt von 13,85%, aufwies. In einer Lsg. von W. + Glycerin zu gleichen Teilen sank derselbe sofort zu Boden, während n. reiner Pfeffer suspendiert bleibt; beim Schütteln mit destilliertem W. sammelte sich eine gelbliche M. am Boden, u. reiner unverfälschter Pfeffer blieb zurück. In dem Verdampfungsrückstand des W. wie beim Einäschern der verdächtigen Körner liefsen sich chemisch wie spektroskopisch, bezw. polarimetrisch bemerkenswerte Mengen von $CaCO_3$, neben etwas Mg, Si etc. und *Dextrin* nachweisen. Es handelt sich also um eine Verfälschung von echten Pfefferkörnern, die behufs Vermehrung des Gewichtes mit $CaCO_3$ umkleidet sind, dem man behufs Erzielung einer Braunfärbung erdige Substanzen beigemischt hat. (Boll. Chim. Farm. 45. 68—69. Jan. 1906. [12/10. 1905.] Perugia. Städt. chem. Lab.)

ROTH-Breslau.

L. Van Itallie, *Die Differenzierung von Eiweifs enthaltenden Körperflüssigkeiten*. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 65—67. [9/2.] — C. 1906. I. 692.) BLOCH.

Emil Abderhalden, *Klinische Eiweifsuntersuchungen*. Auch die klinische Eiweifsorschung mufs die rein chemischen Untersuchungsmethoden anwenden u. bestrebt sein, die Eiweifskörper nach ihrem Aufbau an Aminosäuren zu charakterisieren. Einzelne Aminosäuren, wie das Tyrosin und die Glutaminsäure, lassen sich quantitativ genau bestimmen, andere, wie Tryptophan, Cystin, Glykokoll sind qualitativ leicht nachweisbar. Vf. gibt genaue Vorschriften für den Nachweis und die Isolierung dieser Körper. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 2. 642—48. Sep. v. Vf.)

RONA.

Technische Chemie.

W. Tafel, Gasofen und Halbgasofen. Berechnungen und technische Feststellungen, wann für Schweiß- und ähnliche Öfen Gasöfen mit separatem Kessel oder Flamm- oder Halbgasöfen mit angehängtem Kessel sich empfehlen. Zugleich technische Kritik neuer Generatorfeuerungen. Zur Erhitzung von 1 kg *Schmiedeeisen* auf Schweißhitze sind 248 Wärmeeinheiten, zur Schmelzung und Erhitzung von 1 kg *Schlacke* auf Schweißsofentemperatur sind 326 Wärmeeinheiten nötig. (Stahl u. Eisen 26. 134—39. 1/2. Nürnberg.) BLOCK.

George Wetmore Colles, Glimmer und Glimmerindustrie. Sowohl über das V. wie über die Verwendung u. Verwendungsfähigkeit der Glimmer wird vieles geheim gehalten, so daß ein klares Bild über den ökonomischen Wert dieser Mineralgruppe schwer zu gewinnen ist. Von den Ausführungen des Vfs. sei hier folgendes wiedergegeben. Die Farbe der Glimmer prüft man bei durchfallendem Lichte an Platten von $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{16}$ Zoll Dicke. Für die Industrie kommen in Betracht: Der Muskovit oder Wasserglimmer, wie er in seiner guten reinen Form heißt, während durch Aufnahme von Fe ein allmählicher Übergang zum Eisenglimmer, Lepidomelan, geschaffen wird, welch letzterer für industrielle Verwertung wenig tauglich ist. Der Lepidolith mit 4—6% Li_2O , das Hauptprod. der bengalischen Minen, ist besonders geeignet zum Verglasen und für elektrische Zwecke. Phlogopit, der Bernstein-glimmer des Handels, wird in drei verschieden harten Varietäten geliefert und hat den gewöhnlichen Biotit fast verdrängt. Der Biotit und Phlogopit nehmen leicht Feuchtigkeit auf und verwittern an der Luft. Als Mängel an dem Mineral sind zu nennen: 1. Die Risse, welche oft vorhanden sind und die Verwendung ausschließen, wenn nicht 2 Zoll im Quadrat große Stücke frei von ihnen gewonnen werden können. — 2. Einschlüsse von Quarz oder Eisen, welch letztere besonders durch ihre Oxydation lästig werden. — 3. Druckstreifung, welche den Zerfall der Tafeln oft bis zu einer asbestartigen M. bewirkt. — 5. Die Entw. als A- oder als Keilglimmer, welche darin besteht, daß die ganze Platte an einem Ende dicker ist, als am andern, oder daß A-förmige Verdickungen in ihr vorhanden sind. — 6. Die Färbung, welche die Durchsichtigkeit beeinflusst, ist nur unter Umständen, d. h. nach der Art der Verwendung ein Fehler, z. B. die grüne Farbe für Schminke-mittel. — Was das geologische Auftreten der Glimmer anlangt, so finden sie sich in Pegmatiten, die Vf. sämtlich als eruptiv auffaßt, und zwar darin als erste Verfestigungen, ferner in Pyroxengesteinen Canadas am Kontakt gegen Kalkstein oder Gneiß. Allen nutzbaren Glimmerlagerstätten spricht Vf. archaisches Alter zu. Mit besonderer Ausführlichkeit behandelt Vf. sodann die geographische Verbreitung der Glimmerlagerstätten, die Gewinnungsmethoden, die Zurichtung des Glimmers für den Handel, die Verwendung desselben in der Industrie und die Statistik der Gewinnung und Verarbeitung dieses Minerals. Besonders schwierig u. Geheimnis der Fabrikanten ist das Mahlen des Glimmers. (Journ. Franklin Inst. 160. 191 bis 210. 275—94. 327—68; 161. 43—58. 81—100. Septbr. 1905 bis Febr. 1906.) ETZOLD.

Harriette Chick, Eine Studie über den Vorgang der Nitrifikation in Hinblick auf die Reinigung der Abwässer. Die Nitrifikation von NH_3 während der Reinigung der Abwässer findet in zwei Stadien statt, zurückführbar auf die Tätigkeit von zweierlei Arten von Bakterien, von solchen, die Nitrite produzieren, und solchen, die Nitrite zu Nitraten oxydieren. Diese Organismen gehören zu derselben Gruppe nitrifizierender Bakterien, wie sie WINOGRADSKY aus dem Boden isoliert hatte, u.

sie existieren nicht nur im Filtrerrückstand, sondern werden auch in großen Mengen mit dem Filtrat weggeführt. Die Annahme einer vorhergehenden physikalischen „Adsorption“ von NH_3 mit nachfolgender langsamer Nitrifikation entbehrt der experimentellen Begründung; man muß eher annehmen, daß Verschwinden u. Oxydation des NH_3 Teile eines Prozesses sind, der sich während des Durchganges der Abwässer durch den Filter (innerhalb sehr kurzer Zeit von ca. 2—3 Stunden) durch die nitrifizierenden Bakterien vollzieht. Erhöhte Temperatur hat einen merklich begünstigenden Einfluß auf die Oxydation. Die Methode der kontinuierlichen Filtration muß nach den vorliegenden Verss. als die beste für die Reinigung der Abwässer betrachtet werden. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 241 bis 266. 26/2. 1906. [11/5.* 1905.] Wien. München. Hyg. Inst.) RONA.

Rudolf Messel, *Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses*. Vf. wahrt gegen WINTELER (Z. f. angew. Ch. 18. 1654; C. 1905. II. 1516) die Priorität bezüglich der Einführung des Anhydridverf. in die Praxis durch SQUIRE und ihn. (Z. f. angew. Ch. 19. 238—39. 9/2. 1906. [29/12. 1905.] London.) BLOCH.

F. Winteler, *Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses*. Duplik gegen die Badische Anilin- u. Sodafabrik (vgl. S. 408). Vf. führt an der Hand von Literaturangaben und Korrespondenzen aus, daß die Schädlichkeit der Sublimate, besonders des As, beim Kontaktprozess in den Jahren 1877, bezw. 1886 nicht neu war. Unter den WINKLERSchen Platinröhren sind nicht solche aus massivem Pt, sondern mit platinierter Asbest gefüllte Röhren zu verstehen. Die durch das DRP. 113933 verlangte absolute Freiheit der Röstgase von As ist unnötig. (Z. f. angew. Ch. 19. 237—38. 9/2. 1906. [12/12. 1905.] Darmstadt.) BLOCH.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, *Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses*. (Vgl. vorst. Ref.) WINKLER, sowie MESSEL u. SQUIRE verwendeten Röhren aus Platin. Aus der von WINTELER angeführten Korrespondenz ist nicht abzuleiten, daß man schon 1886 die giftartige Schädlichkeit des Arsens für die Kontaktmasse erkannt habe; es ist darin lediglich von der mechanischen Wrkg. von Sublimationsprodd. und der Möglichkeit der Gewinnung arsenfreier Schwefelsäure die Rede. (Z. f. angew. Ch. 19. 334—36. 23/3. Ludwigshafen a/Rh.) BLOCH.

Philippe A. Guye, *Untersuchungen über die Theorie der Stickstoffverbrennung*. (Vortrag vor der schweizerischen Naturforschergesellschaft in Luzern.) Redner gibt eine zusammenfassende, leicht verständliche Schilderung von der physikalisch-elektrochemischen Seite, zu deren Aufklärung besonders NERNST beigetragen hat, u. streift kurz die praktisch-technische und wirtschaftliche Seite des Prozesses. Es wäre technisch vorteilhaft, wenn Kalkstickstoff- u. elektrochemische Salpetersäureindustrie sich nebeneinander einrichten. Der Sauerstoff der fl. Luft, den die Kalkstickstoffindustrie nicht verwerten kann, würde bei der Verwendung zur Anreicherung der Luft an O der Salpetersäureindustrie Vorteil bringen. (Die Chem. Ind. 29. 85—88. 15/2. Genf.) BLOCH.

P. Rohland, *Über die Hydratation des Portlandzements*. (Vgl. Z. f. angew. Ch. 18. 327; C. 1905. I. 1057.) Vfs. vorliegende Arbeit hat den Einfluß mehrerer Katalysatoren auf die Hydratationsgeschwindigkeit zum Gegenstand der Unters. Ggw. von etwas über 1% Na_2CO_3 beschleunigt die Hydratationsgeschwindigkeit ganz bedeutend und verkürzt die Hydratationszeit. Während schwefelsaure Salze sich bei der Hydratation des Portlandzements als negative Katalysatoren erweisen, wirkt Al-Sulfat und noch stärker Al-Chlorid als beschleunigende katalytische Sub-

stanz. Es hat den Anschein, daß Al-Salze überhaupt ziemlich unabhängig von ihrem elektronegativen Bestandteil, also auch die Aluminate, eine beschleunigende Tendenz bei der Hydratation besitzen. Na_2CO_3 und Al-Chlorid zusammen zeigen eine über die einfache Summierung hinaus gesteigerte Wrkg., ebenso Al-Sulfat und Al-Chlorid gleichzeitig zugesetzt. Bei Ggw. zweier negativer Katalysatoren schwächen sich diese gegenseitig, so daß nicht die erwartete Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit bemerkbar wird, z. B. bei Borax und K-Dichromat. Bei zwei entgegengesetzt wirkenden Katalysatoren ist die verzögernde Wrkg. abgeschwächt.

Es zeigte sich ferner die grundlegende Regelmäßigkeit, daß die Wrkg. des Katalysators um so kleiner ist, je größer der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit an u. für sich schon ist. Auch läßt sich die Regel erkennen, daß, je kleiner der Wert der Reaktionsgeschwindigkeit ist, die Beeinflussung der negativen Katalysatoren um so stärker zum Ausdruck kommt. Auch die Hydratation sehr kalkreicher Hochofenschlacken ist einer katalytischen Beeinflussung zugänglich. Bei diesen wirkt Kalk und Kalkmilch beschleunigend. Vf. glaubt die letzte Ursache der Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit für die Fälle, welche mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes nicht erklärt werden können, in der B. komplexer Ionen, der Verringerung derselben in einer Kontraktion oder Kondensation der Lösungsmittel suchen zu können. (Z. f. angew. Ch. 19. 327—31. 23/2.) Woy.

E. A. Wagstaffe, *Chemische und physikalische Bewertung einiger Lehme und Schiefer zur Backsteinbereitung, hauptsächlich aus East Cheshire*. Vf. hat für Lehm aus Marple, aus Heaton Mersey, für West Bromwichmergel, Schiefer von der Höhe von Kerridge, für Lehm aus Pingot Colliery zwischen Birch Vale und New Mills, aus Wigan, Endon Quarry, Middlewood, East Cheshire chemische Zus. nach Elementen und Verbb. (Kaolin, Feldspat, Sand), und bei über 1000° prozentualen Gewichtsverlust, Schrumpfung, D., Volumengewicht und Porosität von Briketts bestimmt und in Tabellen zusammengestellt. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 101—3. 15/2. [5/1.*] Manchester.) LEIMBACH.

K. Friedrich, *Einiges über das Saigern*. Bisher bestanden die Kenntnisse über die verschiedenen hüttenmännischen Abscheidungsverf. von Metallen aus ihren natürlichen Mischungen, welche mit dem gemeinsamen Namen „Saigerung“ belegt werden, nur in praktischen Erfahrungstatsachen. Vf. will in vorliegender Abhandlung die theoretischen Ergebnisse der metallographischen Forschungen über das Verhalten von Schmelzen, die Entmischbarkeit einer Legierung bei ihrer Abkühlung auf den entsprechenden Saigerungsprozess anwenden. Hierzu geht er von den Beziehungen, die im binären System zwischen Schmelzdiagrammen u. Entmischbarkeit beim Erstarren auftreten, aus und erörtert die bekannten möglichen Phasengleichgewichte an schematischen Diagrammen. Zunächst werden Fälle diskutiert, welche beim Übergang vom fl. in den festen Aggregatzustand auftreten. Ferner werden die Fälle besprochen, in denen es sich um eine Abscheidung von gewissen Bestandteilen aus einer festen Legierung handelt u. über deren Entstehen SCHERTEL u. REICH Erklärungen versucht hatten. Ferner verfolgt Vf. am Diagramm die Erscheinungen, welche beim erneuten Schmelzen einer bereits geschmolzenen und erstarrten Legierung zu erwarten sind. Die Beobachtung, daß das Ende der Schmelzung einer Legierung beträchtlich höher liegt als der Beginn der Erstarrung, ist darauf zurückzuführen, daß die Berührung zwischen Kristallen und Mutterlauge nicht innig ist.

Aus den Betrachtungen läßt sich nun erschen, daß eine Saigerung dann von größtem Erfolg begleitet sein wird, wenn die Menge der abzuscheidenden Komponente recht groß, diejenige des Eutektikums klein ist. Legierungen sind also zur Saigerung

geeignet, deren Konzentration weit von der des eutektischen Punktes entfernt liegt. Von verschiedenen Systemen ist das mit stark einseitig liegendem eutektischen Punkt für eine erfolgreiche Saigerung das geeignetere. Am besten aber ein solches ohne deutliches Eutektikum. Diese und andere dem physikalischen Chemiker bekannte Betrachtungen werden auf einige schon untersuchte Legierungen übertragen, um ihre Verwertbarkeit zu zeigen. Durch die Ausdehnung der metallographischen Unters. auf Systeme mit drei und mehreren Komponenten wird es möglich werden, auch die komplizierten Verhältnisse in Saigerungsprozessen theoretisch zu übersehen. (Sonderabdruck aus „Metallurgie“. III. Jahrgang. 13—25. Febr. 1906. Freiberg i. S. Metallographisches Lab. d. Bergakademie.) MEUSSER.

A. Gmehling, *Das Rösten der Kupfersteine bei Benutzung der Röstgase zur Darstellung von Schwefelsäure aus den Röstgasen nach dem Kontaktverfahren zu Guayacan (Chile) und die Verwendung dieser Säure zur Extraktion des Kupfers aus armen Erzen.* Chile ist reich an armen oxydischen, meist kieselligen Kupfererzen, die im Durchschnitt 2—5% Cu enthalten, sich leicht durch Tagebau gewinnen lassen, aber bisher, hauptsächlich der teureren Frachtverhältnisse wegen, nicht verwertet werden konnten. Im Auftrage der Sociedad chilena de Fundiciones in Valparaiso hat Vf. auf ihrem Kupferschmelzwerke zu Guayacan ein Werk errichtet, das unter Verwertung der Röstgase die auf den verschiedenen Schmelzwerken des Landes erschmolzenen Kupfersteine verarbeitet. Dieselben enthalten in % 40—50 Cu, 22—27 S, 23—30 Fe und im Mittel 150 g Ag u. 5 g Au in der metrischen Tonne. Die Abröstung der Kupfersteine geschieht in Muffelöfen, wie sie zum Abrösten von Zinkblende und kiesigen Erzen verwendet werden. Die gerösteten Kupfersteine werden dann in Flammöfen mit kieselligen, oxydischen Kupfererzen (von 6% aufwärts) unter Zuschlag von reicher Schlacke u. Reduktionskohle auf ein Rohkupfer von 97—98% Feingehalt verschmolzen, wobei eine geringe Menge von Dünnelech von hohem Cu-Gehalt bis zu 80% fällt, indem metallisches Cu in draht- u. moosartigen Formen zur Abscheidung gelangt. Dieser Dünnelech wird für sich durch ein Röstschmelzen im Flammofen auf die bekannten chilenischen Standard-Ingots mit nicht selten über 99,95% Cu verarbeitet. Man arbeitet noch nach der alten empirischen SWANSEASchen Methode. Die aus der Flugstaubkammer tretenden Röstgase werden durch einen ENCKschen Gassauger in gußeisernen Leitungen weiter vorwärts bewegt, dann behufs Entfernung des Flugstaubes in Bleitürmen aufsteigen gelassen, die mit Koksstücken gefüllt sind, und über die W., bezw. verd. H_2SO_4 rieselt. Die Waschsäure nimmt hierbei Cu auf (etwa 0,25 bis 1 g im l) und befreit man sie hiervon und zugleich von As mittels einer verd. Schwefelcalciumlg. Nach dem Absetzen des entstehenden Nd. von Schwefelmetallen, Gips etc. kann man die abfiltrierte klare S. zum Mischen oder auch nach dem Eindampfen als Vorschlagssäure benutzen. Die gewaschenen und in einem Schwefelsäurekoksturm sorgfältig getrockneten Gase werden in einem System schmiedeeiserner, horizontalliegender Röhren vorgewärmt und treten dann in den Kontakt-raum (SCHRÖDER-GRILLOSches Verf.). In diesem steigert sich die Temperatur durch die frei werdende Rk.-Wärme bis zu 560°, die Rk.-Temperatur liegt schon bei 250°. Die Umsetzung von SO_2 und SO_3 beträgt, nach der REICHSchen Probe bestimmt, durchschnittlich 90—96%. Man produziert auf 1 kg in der porösen Hamborner Kontaktmasse, die fein verteilt, metallisches Pt enthält, in 24 Stunden 2250 kg Handelssäure mit 93—96% H_2SO_4 unter Aufwand von 0,75 kg Brennmaterial für 1 kg S. Der Konzentrationsgrad der Röstgase an SO_2 spielt eine untergeordnete Rolle, dagegen hängt der gute Verlauf der Umsetzung von der richtigen Regulierung der Temperatur und die Wirkungsdauer der Kontaktmasse von der guten Reinigung und Trocknung der Gase unter Anwendung arsenfreier Kupfersteine ab.

Auch ein höherer Gehalt an HCl in den Röstgasen wirkt störend. Die abziehenden SO_2 -Dämpfe werden zunächst gekühlt und gelangen dann in horizontalen schmiedeeisernen Kesseln mittels H_2SO_4 zur Absorption. Die so gewonnene S. entspricht an Reinheit der europäischen und enthält nur Spuren von Pb, Cl, As, CaO und etwa 0,046% Fe. Die Hauptverwendung dürfte diese Schwefelsäure zur Verarbeitung der armen chilenischen Kupfererze finden, deren eigentümliche Lagerstätten Vf. näher beschreibt. Zum Schlufs verbreitet sich Vf. noch über die rationellsten Wege zur Extraktion dieser Erze. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 54. 69 bis 73. 10/2. u. 88—90. 17/2. 1906.)
ROTH-Breslau.

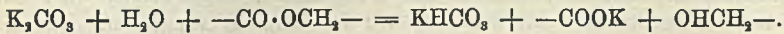
Gustav Kroupa, *Über die Verarbeitung des speisigen Schwarzkupfers*. Veranlaßt durch eine Mitteilung von HÜHN über die Verarbeitung der Speisen auf der Oker-Hütte (Glückauf 1905. 1165), berichtet Vf. über die Arbeitsweise auf der Hütte in Brixlegg. Dasselbst werden Fahlerze und Kupferkiese verschmolzen, hauptsächlich zur Darst. von Anoden. Über den Prozeß selbst, über die angewandten Öfen etc. sei auf die Angaben im Original verwiesen. Das erzielte Anodenkupfer enthielt in Prozenten: Cu 95,37, Ag 0,542, Pb 0,192, Sb 2,247, As 0,049, Fe 0,387, Ni + Co 0,16, S 0,247 und Schlacke 0,285. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 54. 73—75. 10/2. u. 84—87. 17/2.)
ROTH-Breslau.

Heinrich Kastner, *Die Bedeutung der Kälte für die Obergärung*. Zur Vermeidung, bezw. Verzögerung der Gärung von Würze obergäriger Biere ist die Kälte ein vorzügliches Hilfsmittel. (Wchschr. f. Brauerei 23. 22—24. 20/1. Frankenstein in Schlesien.)
BLOCH.

J. J. Reijst, *Das Kokosfett. Beitrag zur Kenntnis der Fette und Fettsäuren*. Der vorliegenden Arbeit, die selbst wieder ein Auszug aus einer ausführlichen Schrift des Vfs. über den gleichen Gegenstand ist, sei folgendes entnommen: Man unterscheidet in Indien das „Koprafett“, aus dem getrockneten Endosperm der Nufs durch Auspressen und Auskochen gewonnen und als Lampenöl oder zu billigen Salben verwendet, u. das „Klapperöl“ aus dem frischen Endosperm, das als Speisefett Verwendung findet. Nach Europa kommt nur Koprafett. Seine Qualität beurteilt man nach dem Gehalt an freien Fettsäuren, der bis 25% betragen kann, nach dem Geruch und der Farbe. Für die technische Verwertung wird das Fett bei etwas erhöhter Temperatur geprefst und geschieden in Kokosöl, das in die Seifenfabriken wandert, und in Kokosstearin, das zur Kerzenfabrikation dient. Zur Verwendung des Rohfettes als Speisefett wird es raffiniert, indem man die verunreinigenden Eiweißstoffe und Zellteile koaguliert und zum Absetzen bringt u. dann mit Alkali neutralisiert, u. kommt dann ohne weiteres als Laureol, Palmin, Kumerol, Vegetalin, Pflanzenbutter, Mannheimer Kokosbutter, Alben, Laktin, Nutrein, Nukolin, Cocolin, Cesarin etc. in den Handel. Für die Glyceride von Rohfett, Vegetalin, Nutrein, Kokosstearin (Chocoladevet) hat Vf. bestimmt: D^{20} . 0,9080, 0,9090, 0,9050, 0,9105. F. ca. 24,3, 24,3, 21,8, 27,7°. SZ. 9,42, 0,042, 4,32, 3,06. Zahl für flüchtige Fettsäuren 7,69, 7,69, 7,91, 6,08. VZ. 260,0. 262,8, 260,9, 254,0. Hehnerzahl 92,2, 92,1, 90,8, 93,4. Jodadditionszahl 8,56, 8,55, 8,57, 2,90. AZ. 9,50, 1,90, 8,75, 6,10. n_D^{25} = 1,44931, 1,44980, 1,45003, 1,44978. Für die in W. unl. Fettsäuren Mol.-Gew. 207,6, 206,02, 206,9, 210,5. D^{40} . 0,8800, 0,8800, 0,8755, 0,8805. F. 25,9, 26,1, 24,3, 27,5°. VZ. 273,30, 272,58, 271,4, 266,7. AZ. 0,1, 2,0, 12,0, 7,33, auf das Fett berechnet 0,092, 1,84, 10,9, 6,95. Die auffallend hohe AZ. der Fettsäuren von Nutrein und Stearin rührt von dem längeren Stehen dieser SS. in Berührung mit Luftsauerstoff her. Unter AZ. ist die Differenz der VZ. des acetylierten Fettes

und der gewöhnlichen VZ. verstanden und stellt hier den Gehalt an Oxyfett-säuren dar.

Ausführlich behandelt Vf. die Verwendung von Kokosfett zur Seife, insbesondere sein Verhalten bei der Behandlung mit Laugen, und gibt die Gründe für einige Forderungen an, die der Seifensieder an das Material stellt. Aus einer Versuchsreihe, die tabellarisch wiedergegeben ist, geht hervor, daß jedes Fett k. verseift werden kann, wenn man nur unter der Temperatur bleibt, bei der sich das kalt angerührte Verseifungsgemisch in 3 Schichten zerlegt, unten die Lauge, oben das geschmolzene Fett, in der Mitte die schon gebildete Seife. Das kann man aber, wenn man nur die Konzentration der Lauge entsprechend wählt. Die Trennung der Schichten bei Temperaturerhöhung hängen mit der Veränderung der D., Viskosität und Kapillarität zusammen. Wenn die Schichten durch Zusatz von W. wieder homogen werden, so scheint das gerade bei der Verdünnung u. der Temperatur zu sein, bei der die Seife sich auflöst, für Kokosfett bei ca. 19% und 80°. Auch Alkalicarbonate können verseifen und wohl nach folgender Gleichung:



Kaliseifen sind aussalzbar, wenn man hierzu eine ll. K-Verb. verwendet, wie KOH oder K_2CO_3 .

Zur Bestimmung der Fettsäuren hat Vf. die Trennungsmethode von HEINTZ ausgearbeitet: Zu der auf 0° abgekühlten äth. Lsg. des Fettes gibt man Br bis zur bleibenden Braunfärbung, nimmt das überschüssige Br mit Na-Thiosulfatlg. weg, destilliert den Ä. ab, verseift den Rückstand mit A. und Alkali, destilliert den A. ab, setzt verd. H_2SO_4 zu, treibt die flüchtigen SS. mit Wasserdampf über, kühlt den Rückstand mit den nicht flüchtigen SS. ab, nimmt diese in verd. KOH auf, löst die gebildete Seife in W. auf und fügt reichlich mehr als die Hälfte der dem verbrauchten Br äquivalenten Menge $AgNO_3$ zu. Nach $\frac{1}{2}$ stdg., vorsichtigem Kochen wird mit HCl angesäuert, bis alles überschüssige Ag-Hydroxyd als AgCl gefällt ist. Die oben schwimmenden Fettsäuren werden in A. gel., mit NH_3 neutralisiert und mit Mg-Acetat gefällt. Nach Zusatz eines halben Volumens h. W. und Abkühlung werden die abgeschiedenen fettsauren Salze abfiltriert und im Filtrat die neben Essigsäure gel. Oxyssäuren in Freiheit gesetzt und durch PAe. noch weiter von anhängenden gesättigten SS. befreit. Im Kokosfett fand Vf. auf diese Weise von ungesättigten SS. nur die Ölsäure, deren Dioxyverb. bei 126° schm. Die höchste gesättigte Fettsäure im Kokosfett ist nach Ansicht des Vfs. *Myristinsäure*, Buttersäure ist nicht anwesend.

Centrifugiert man ein geschmolzenes Gemisch von fettsauren Salzen, so scheiden sich die Salze nach ihrem Mol.-Gew., während die geschmolzenen Fettsäuren selbst keine Scheidung beobachten lassen, so daß anzunehmen ist, daß die freien SS. mit ihren aktiven Atomgruppen eine Art Kondensation eingehen. Dafür spricht u. a. auch, daß sich aus einer alkoh. Lsg. der Kokosfettsäuren nach mehreren Wochen ein bei ca. 135° schm. Prod. mit sauren Eigenschaften abscheidet und, mit K_2CO_3 erwärmt, eine Seife bildet, aus deren Lsg. reine *Myristinsäure* erhalten wird.

Die Trennung der ungesättigten Glyceride von den gesättigten hält Vf. für möglich, wenn sie auch noch nicht erreicht worden ist, durch Überführung in die Glyceride der Oxyssäuren über die Bromadditionsprodd. Schliesslich kritisiert Vf. noch die R.M.-Best. der flüchtigen Fettsäuren, die keine genauen Resultate geben kann, weil dabei außer acht gelassen ist, daß $\frac{1}{14}$ -n. Ag-Butyrat in Lsg. bleibt, von Capronsäure 0,078-n. und Caprylsäure 0,0002-n., und schlägt folgende Erweiterung vor: Hat man die gewöhnliche R.M.-Best. gemacht, u. vermutet man die Ggw. von Kokosfett, so bestimmt man in dem Titrierrest die Ag-Zahl, indem man erst eine bekannte Menge $AgNO_3$ zusetzt und dann das gesamte Ag ausfällt. Dann stellt

man ein Destillat von 300 ccm her, filtriert und bestimmt in einem aliquoten Teil die Ag-Zahl unter Umrechnen auf das ganze Destillat. Die Ag-Zahl von reiner Butter nimmt bei Vergrößerung des Destillats ab, die von Butter, der man Kokosfett zugesetzt hat, nimmt zu. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 117—28. 10/2. 151 bis bis 163. 17/2.)
LEIMBACH.

Joachim Leimdörfer, *Druck und Kühlung*. Durch rasche Kühlung mit Kühlapp. werden aus stearinarmen Stoffen harte Seifen erzeugt, dadurch, daß Kristallbildung verhindert wird; Druck bietet bei der Kühlung dort Vorteil, wo der Seife flüchtige Stoffe gleichmäßig verteilt inkorporiert werden sollen. (Seifensiederzeitung 33. 141—43. 28/2.)
BLOCH.

S. B. Trotman und J. E. Hackford, *Bedingungen, welche das Schäumen und die Konsistenz des Leimes beeinflussen*. Das Schäumen des Leimes wird stärker, wenn die Fl. höher steht, geringer bei größerem Durchmesser des Gefäßes, geringer auch mit steigender Temperatur. Zusatz von Peptonen verstärkt, besonders so lange nur wenig Pepton gegenwärtig ist, den Schaum sehr stark, ebenso vermehrt sich der Schaum auch bei längerem Kochen beträchtlich. Weiter bespricht Vf. an der Hand von ausführlichen Tabellen die Wrkg. von Alkali und Seife, Ölen und Fetten, auch SS. und unl. Substanzen, wie Zinkoxyd, Bleiweiß, Ca-Carbonat u. A., auf das Schäumen u. die sonstigen Eigenschaften des Leimes. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 104—9. 15/2. 1906. [29/11.* 1905.] Nottingham. Leicester.)
LEIMBACH.

Ph. Eberhardt, *Über eine neue Art der Gewinnung des Sternanisöles*. Nach den Beobachtungen des Vfs. enthält das Mesophyll der Blätter von Illicium verum mindestens ebensoviel äth. Öl, als das Pericarp der Früchte. So erhielt Vf. aus 1 kg Blätter nahezu 200 Tropfen Öl, welches freilich einen niedrigeren E. (13°) zeigte, als das Öl der Früchte (16°). Bedenkt man aber, daß beim Sternanis hinsichtlich der Ernte nur auf ein gutes Jahr unter 3 Jahren zu rechnen ist, daß andererseits gewisse Früchte ein Öl vom F. 18° liefern, daß aber von einem guten Handelsöl nur ein E. von 16° verlangt wird, so sieht man, welches großen Vorteil die Gewinnung des Öles aus den Blättern mit sich bringt, wenn es sich nur darum handelt, Mischungen vom Gesamt-E. 16° herzustellen. Vf. empfiehlt, die Blätter nur einmal im Jahre, und zwar in der Mitte der Trockenperiode zu sammeln, nur die älteren Blätter zu wählen u. sie vor der Dest. zu zerreiben oder zu zerhacken. Wendet man dieses Verf. zusammen mit dem alten an, so kann man die Jahresproduktion, wenn nicht um das Doppelte, so doch um $\frac{2}{3}$ steigern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 407—8. [12/2.*])
DÜSTERBEHN.

Jos. Crosfield & Sons, *Einiges über die Darstellung und Eigenschaften des Dynamit-Glycerins*. Vff. besprechen die in der Technik angewandten Glycerindarstellungsmethoden durch Fettspaltung mit W., SS., Basen und Fermenten, sowie die im technischen Glycerin vorkommenden Verunreinigungen. Das zur Herst. von Nitroglycerin bestimmte Glycerin muß ein dest. Prod., frei von Zucker etc. sein, neutral reagieren, darf nur Spuren von Cl, As u. Fe, aber kein Pb, Ca u. andere anorganische Verunreinigungen, ferner keine Fettsäuren und Zersetzungsprod. des Glycerins enthalten u. muß D. $>1,262$ haben. Bei der Prüfung werden bestimmt: D., Neutralität, Trockensubstanz, Asche, Cl, Fettsäuren, Verunreinigungen von reduzierender Wrkg. Das Verhalten beim Nitrieren etc. stellt man durch einen praktischen Vers. fest. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 21—23. 15/1. Warrington, Engl.)
BLOCH.

Allen Rogers, *Neues Verfahren zum Gerben von Fellen und Häuten*. Die

chemischen Rkk., die bei der Behandlung der Felle nach dem U. S Pat. Nr. 798293 von FRANCIS J. OAKES stattfinden, beginnen mit der Veränderung des Bades, das sich aus 5% Glucosesirup, 1% S und 1‰ Hefe, auf das Gewicht der Felle berechnet, zusammensetzt, indem das anfangs neutrale Bad leicht sauer wird. Beim Einführen der Häute wird es infolge der Diffusion des Kalks alkal., dann aber bald wieder neutral und erst am Ende des Prozesses wieder schwach sauer. Dieser Wechsel ist verursacht durch die Fermentation der Glucose, bei der sich CO_2 und A. bilden. Der S gibt Anlaß zur B. von H_2S , der seinerseits wieder mit dem A. Merkaptane bildet, die sich zu Thiosäuren oxydieren lassen. Merkaptane, Thiosäuren und H_2S wirken lösend auf die Ca-Verbb. und verleihen schließlich dem Bad eine schwach saure Rk. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 103—4. 15/2. 1906. [24/11.* 1905.] New-York.)

LEIMBACH.

Johannes Paessler, *Über Malletrinde*. (Vgl. Collegium 1905. 224. 232. 237; C. 1905. II. 723.) Nach Mitteilungen von DIELS ist „Malletrinde“ die einzig richtige Schreibweise, und findet bereits in Australien die Gewinnung von Malletrinde für gerberische Zwecke in so großem Umfange statt, daß eine baldige Erschöpfung der Bestände zu befürchten ist. Vf. berichtet noch über einen zweiten Gerbvers. von MENSING, wobei ebenfalls ein n. Leder erzielt wurde. Auch die Lederrendements mit Malletrinde dürften denen anderer gerbstoffreicherer Materialien gleichkommen. Schließlich teilt Vf. noch mit, daß, wie von ihm angeregt worden, Anbauverss. mit Malletbäumen in den deutschen Kolonien ausgeführt werden sollen. (Collegium 1906. 58—60. 17/2. u. 65—67. 24/2. Freiberg i/S. Dtsch. Vers.-Anst. für Lederind.)

ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12m. Nr. 167419 vom 17/4. 1903. [25/1. 1906].

Peter Spence & Sons limited, Manchester (Engl.), *Verfahren zur Darstellung eines basischen Aluminiumsulfats*. Zur Darst. eines kristallisierbaren, basischen, in W. ll. *Aluminiumsulfats*, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, wird Tonerde im Überschufs von ungefähr 15—30% über die mit der vorhandenen Schwefelsäure zur B. des neutralen Sulfats erforderliche Menge der Wrkg. von unter Druck stehender h. Schwefelsäure ausgesetzt und der erhaltenen Lsg. eine genügende Menge Calciumcarbonat oder Calciumhydroxyd zugesetzt, um die Basizität auf ungefähr 20—28% zu erhöhen. Die h. und starke Lsg. von basischem Aluminiumsulfat zeigt bei längerem Stehen mit dem Nd. von Calciumsulfat die Neigung, eine unl. Form der Tonerde zurückzubilden und diese niederzuschlagen; es empfiehlt sich daher, die basische Lsg. tunlichst schnell von der suspendierten unl. Substanz zu trennen. Das unveränderte neutrale Aluminiumsulfat hat eine merklich niederschlagende Wrkg. auf das basische Sulfat, und aus diesem Grunde als auch, um die Arbeit des Entfernens der Unreinigkeiten zu erleichtern, ist es ratsam, den Prozentgehalt an basischer Tonerde nicht allzu sehr dem theoretischen von 33% zu nähern. Die klare Lsg. wird, nachdem sie — am besten in Vakuumapp. — bis zu einem spezifischen Gewicht von etwa 1,45 bei 70° eingekocht ist, gekühlt, um die Abscheidung der Kristalle von basischem Aluminiumsulfat zu bewirken. Eine Bewegung der Fl. während des Abkühlens beeinflusst die B. von Kristallen günstig. Wenn der entstandene

Brei genügend abgekühlt ist, werden die Kristalle in bekannter Weise von der Mutterlauge getrennt. Die Mutterlauge, welche gewöhnliches Aluminiumsulfat zusammen mit etwas basischem Aluminiumsulfat enthält, kann in üblicher Weise zur Wiedergewinnung und Benutzung der wertvollen, in ihr enthaltenen Stoffe weiter behandelt werden.

Kl. 12^o. Nr. 166357 vom 3/8. 1902. [23/2. 1906].

W. Lang, Ems, *Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus Alkoholen*. Von den Verbb. des Mangans haben bisher nur die höheren Oxydationsstufen, wie die Permanganate, Manganate u. das Mangansuperoxyd, zu Oxydationszwecken Verwendung gefunden, nicht aber die Manganoxysterivate der allgemeinen Formel MnR_3 , obwohl auch deren oxydierende Eigenschaften bekannt sind. Man kann nun bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen die *Manganoxysterivate* mit Vorteil zur Herstellung von Aldehyden und Ketonen aus Alkoholen verwenden. Auch in den Fällen, wo andere Oxydationsmittel entweder ganz versagen oder doch sehr schlechte Ausbeuten an Aldehyden oder Ketonen liefern, führen die Manganoxysterivate meistens glatt zu diesen Körpern, weil im Gegensatz zu anderen Oxydationsmitteln eine Weiteroxydation der Aldehyde oder Ketone nicht erfolgt. Es ist erforderlich, in saurer Lsg. oder Suspension zu arbeiten u. einen größeren Überschuss des Oxydationsmittels, sowie die Anwendung höherer Temperatur zu vermeiden. Man erhält dann eine durchaus befriedigende Ausbeute an Aldehyd, bezw. Keton. In gewissen Fällen treten mit Vorteil die Doppelsalze des Manganoxysterivs an Stelle der einfachen Salze. Ferner wird zweckmäßig das Manganoxysteriv durch *elektrolytische Oxydation* regeneriert. Das Verf. kann auch so ausgeführt werden, daß man den zu oxydierenden Körper gleich mit in das Elektrolysiergefäß gibt, so daß das entstandene Manganoxysteriv seinen Sauerstoff sofort an den zu oxydierenden Körper wieder abgibt. Da Manganoxysterivate an der Kathode der Reduktion nicht unterliegen, so kann die Elektrolyse ohne Diaphragma ausgeführt werden. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Formaldehyd* aus *Methylalkohol* u. von *Menthon* aus *Menthol*. Zum Unterschiede von dem Verf. des Patents 117129 (C. 1901. I. 285) wird durch Anwendung bestimmter Konzentrationen die Entstehung von Übermangansäure bei der Elektrolyse vermieden.

Kl. 12^o. Nr. 167304 vom 26/6. 1902. [12/2. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 161882 vom 30/3. 1902; früheres Zus.-Pat. 163103; vgl. C. 1905. II. 1300.)

Verein für chemische Industrie, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren*. Die Abänderung des durch Patent 161882 geschützten Verf. zur Herst. von Anhydriden der einbasischen organischen SS. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Gemische von Alkali- und Erdalkalisalzen nicht mit fertigem Sulfurylchlorid, sondern mit einem gasförmigen Gemisch von Chlor- und Schwefeldioxyd behandelt. Auch hier wird die Ausbeute qualitativ und quantitativ durch die Anwendung der Salzgemische verbessert und das Verf. verbilligt. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Essigsäureanhydrid*.

Kl. 12^o. Nr. 167410 vom 20/5. 1904. [12/2. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung der Urethane von Nitroaminoanthrachinonen*. Orthonitroderivate der Aminoanthrachinone sind bisher nicht dargestellt worden. Die Nitrierung der Aminoanthrachinone selbst verläuft überhaupt nicht glatt und führt zu kompliziert zusammengesetzten Verbb., wie z. B. zu Nitronitraminen (vgl. Patentschrift 146848).

Bei der glatt verlaufenden Nitrierung der Acetylverbb. (Acetylderivate, Oxaminsäuren etc.) der Aminoanthrachinone werden nach den vorliegenden Angaben nur p-Nitroderivate erhalten. Es wurde nun gefunden, daß beim Nitrieren der Urethane der Aminoanthrachinone sich die sehr wichtigen o-Nitroderivate bilden. So erhält man z. B. aus dem Urethan des α -Aminoanthrachinons neben dem p-Derivat sehr reichliche Mengen o-Verb. Dasselbe gilt in entsprechender Weise für die Diaminoanthrachinone. Aus dem Urethan des β -Aminoanthrachinons erhält man ausschließlich o-Nitroderivate, nämlich 2-Amino-1-nitro- und 2-Amino-3-nitroanthrachinon. Die durch Verseifung der so erhältlichen Urethane entstehenden o-Nitroaminoanthrachinone sind von techn. Bedeutung. Unter anderem gehen sie durch Reduktion leicht in die bisher unbekanntenen o-Diaminoverbb. der Anthrachinonreihe über, welche infolge ihrer eigenartigen Konstitution zur Darst. neuer Derivate sehr geeignet sind. So lassen sie sich beispielsweise leicht mit o-Diketonen zu Azinen der Anthrachinonreihe kondensieren. Die von PERGER (Journ. f. prakt. Chemie [2] 18. 133) als 1,2-o-Diaminoanthrachinon bezeichnete Verb. hat vorgenommenen Unters. zufolge eine andere Konstitution. Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Urethane werden leicht erhalten, indem man auf die Aminoanthrachinone Chlorameisensäureester einwirkt. Sie können auch in der Weise dargestellt werden, daß man auf die Aminoanthrachinone Phosgen einwirken läßt und die so erhaltenen Carbonylchloride mit A. behandelt.

Das β -Aminoanthrachinonurethan kristallisiert in goldgelben Blättchen, deren Lsgg. in organ. Lösungsmitteln gelb ist; die gelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure entwickelt beim Erhitzen Kohlensäure. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von 1-Nitro-2-aminoanthrachinonurethan, 1-Amino-2-nitroanthrachinonurethan, 3-Nitro-2-aminoanthrachinonurethan u. 1,5-Diamino-2,6-dinitroanthrachinonurethan, deren Lsgg. in konz. Schwefelsäure gelb, beim Erwärmen mit Borsäure orange bis rotviolett, in alkoh. Natronlauge orange bis violettblau sind.

Zur Verseifung der Nitrourethane werden sie z. B. mit der zehnfachen Menge konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Kohlensäureentw. beendet ist. Durch Eingießen der Lsg. in Eisw. erhält man die Nitroaminoanthrachinone, und zwar die aus β -Aminoanthrachinon erhältlichen Prodd. in gelben, die aus α -Aminoanthrachinon erhältlichen Prodd. in orangefarbenen, die aus 1,5-Diaminoanthrachinon erhältlichen Prodd. in roten Flocken.

Durch fraktionierte Kristallisation aus Pyridin werden die einzelnen Nitroaminoanthrachinone in reiner Form isoliert. Das 2-Amino-3-nitroanthrachinon läßt sich in β -Nitroanthrachinon überführen, das 1-Nitro-2-aminoanthrachinon in α -Nitroanthrachinon. 1-Nitro-2-aminoanthrachinon ist ll. in Pyridin mit gelber Farbe, 3-Nitro-2-aminoanthrachinon wl. mit gelber Farbe, 2-Nitro-1-aminoanthrachinon ll. mit Orangefarbe, 2,6-Dinitro-1,5-diaminoanthrachinon zwl. mit roter Farbe; die Lsgg. dieser Verbb. in konz. Schwefelsäure sind gelb, bezw. orange, bezw. gelb, bezw. rot, beim Erwärmen mit Borsäure braun, bezw. orange, bezw. violettrot, bezw. violett. Die Lsgg. in alkoh. Alkali sind braun, bezw. kirschrot, bezw. rot, bezw. rotbraun.

Kl. 12^o. Nr. 167637 vom 17/8. 1904. [12/2. 1906].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, Verfahren zur Darstellung von Aminoguanidin aus Nitroguanidin. Die elektrolytische Reduktion von Nitroguanidin verläuft am Zink und am Platin mit unbefriedigenden Ausbeuten an Aminoguanidin; am Platin tritt sogar Guanidinbildung ein. Es wurde nun gefunden, daß sich im Gegensatz hierzu bei Verwendung einer Zinnkathode, bezw. bei Verwendung von anderen Kathoden unter Zugabe von Zinnsalzen oder pulverförmigem Zinn das Nitroguanidin elektrolytisch glatt zum Aminoguanidin reduzieren läßt.

Während aber die Anwesenheit erheblicher Säuremengen für die Ausführung der Reduktion an einer Zinnkathode, bezw. unter Zinnsalzzusatz bei anderen Nitro-körpern Bedingung ist (vgl. Patentschrift 116 942; C. 1901. I. 150) zeigte sie sich wider Erwarten beim Nitroguanidin als äußerst schädlich, u. es wurde gefunden, daß die Reduktion hier nur in einer nahezu neutralen Lsg. mit annehmbarer Ausbeute verläuft. Verwendet man eine Zinnkathode, die entweder von vornherein sich in einem aufgelockerten oder aufgerauten Zustande befindet, oder stellt man diesen Zustand während der Elektrolyse durch Zugabe eines Zinnsalzes, wie z. B. Zinnchlorür, her, so ist die Stromausbeute an Aminoguanidin nicht nur eine sehr hohe, über 80% der Theorie, sondern man kann von Beginn der Elektrolyse mit einem geringeren Spannungsaufwand arbeiten. Die Elektrolyse wird in der Weise durchgeführt, daß man das im Elektrolyten schwach l. Nitroguanidin durch starkes Rühren suspendiert, wodurch es nach Bedarf in Lsg. geht u. depolarisiert. Während der Elektrolyse muß der Kathodenelektrolyt durch geeignete Vorrichtungen auf 8 bis 10° gekühlt werden. Die Stromdichten können innerhalb weiter Grenzen schwanken, es können z. B. solche von 200—800 Ampère pro qm verwendet werden.

Kl. 12 p. Nr. 167 879 vom 30/7. 1903. [16/2. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158 620 vom 30/7. 1903; vgl. C. 1905. I. 702.)

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung leicht löslicher, haltbarer Alkylapomorphiniumsalze*. Gemäß dem Hauptpatent werden ll., haltbare Alkylapomorphiniumsalze hergestellt durch Behandeln der Apomorphinjodalkylate mit den entsprechenden Silbersalzen oder durch Umsetzen der freien quaternären Base mit SS. oder durch Einw. von Halogenalkylen, bezw. Alkyläthern der Sauerstoffsäuren auf Apomorphin selbst. Diese quaternären Salze lassen sich, wie weiter gefunden wurde, auch in der Weise gewinnen, daß die sich leicht bildenden additionellen Prodd. aus Apomorphinbase u. Dialkylsulfaten mit konz. wss. Lsgg. solcher Salze umgesetzt werden, deren basischer Bestandteil ein ll. alkylschwefelsaures Salz bildet. Die Rk. vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:



das Alkylapomorphiniumsals wird durch die in Lsg. befindlichen anderen Salze vollständig ausgesalzen und scheidet sich ölig oder kristallinisch ab. Das Apomorphinbrommethylat kristallisiert aus Methylalkohol in glänzenden Nadeln, die unter Verlust ihres Kristallalkohols rasch zerfallen; aus einem Gemisch von Methylalkohol u. Aceton mit einem Molekül Kristallaceton in kleinen Schuppen oder sechseckigen Platten; F. 180°. Es ist ll. in W., Methyl- und Äthylalkohol, wl. in Aceton, unl. in Ä. Das Apomorphinchlormethylat, mittels gesättigter Chlorkaliumlg. erhalten, kristallisiert aus A. in glänzenden Prismen, die nach dem Trocknen bei 205—210° schm. Es ist in W. äußerst ll. Das Apomorphinmethylnitrat wird durch gesättigte Salpeterlg. gefällt, kristallisiert aus einem Gemisch von A. u. Aceton in Blättchen und ist in W. und A. ll.

Kl. 12 q. Nr. 167 458 vom 18/8. 1904. [22/1. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monochlor-1-naphtol*. Zur Darst. von Monochlor-1-naphtol sind bisher verschiedene Wege vorgeschlagen, die zum Teil umständlich u. zum Teil nicht zu einem einheitlichen Prod. führen; das neue, sehr einfache Verf. besteht nun darin, daß man auf die wss. Lsgg. von 1-Naphtolalkalisalzen Lsgg. unterchlorigsaurer Salze in etwa molekularem Verhältnis einwirken läßt und das Rk.-Prod. ansäuert. Das zunächst sich ölig abscheidende *Monochlor-1-naphtol* erstarrt nach einiger Zeit in nadeligen Kristallaggregaten und wird abfiltriert. Durch Dest. im Vakuum oder mit überhitztem

Wasserdampf sowie durch Umkristallisieren aus Lg. wird es rein erhalten. Es stellt alsdann weiße Kristallnadeln, F. 64–65°, vor, die einen charakteristisch schwach stechenden Geruch besitzen u. in A., Ä., Bzl. außerordentlich ll. sind. Mit Diazoverbb. vereinigt sich das Monochlor-1-naphтол zu Azofarbstoffen u. liefert mit Paradiaminen beim Zusammenoxydieren Indophenole.

Kl. 12q. Nr. 167461 vom 10/12. 1904. [24/1. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines neuen Anthrachinonderivates*. Ein neues Anthrachinonderivat wird erhalten, wenn man *Erythrooxyanthrachinon* mit Ätzkali oder einem Gemisch von Ätzkali und Ätznatron verschmilzt und aus den erhaltenen Schmelzprodd. das wie bekannt gebildete *Alizarin* entfernt. Zu diesem Zwecke verd. man die Schmelze mit W., kocht bei Luftzutritt so lange, bis die vorhandene Leukoverb. des Alizarins zu diesem oxydiert ist, filtriert den wahrscheinlich als Kaliumverb. abgeschiedenen neuen Körper ab und wäscht mit h. W. aus, bis das Waschwasser farblos abläuft. Der Rückstand wird dann mit verd. Mineralsäure angeschlämmt, wieder filtriert u. neutral gewaschen. Man erhält so den neuen Körper schon im Zustande großer Reinheit in Gestalt eines bräunlichgelben kristallinischen Pulvers. Man kann den neuen Körper auch in der Weise isolieren, dafs man die in W. gel. Schmelze ansäuert und aus dem erhaltenen Nd. das Alizarin durch Extrahieren mit A., Eg., Aceton etc. entfernt. Der so erhaltene neue Körper ist in Lösungsmitteln äußerst wl. Aus siedendem Methylphenylamin kristallisiert er in langen goldgelben Nadeln. In konz. Schwefelsäure löst er sich in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen mit braunroter Farbe, welche durch Borsäure kaum verändert wird. Im kristallisierten Zustande ist die Substanz in Alkalien so gut wie unl.; der amorphe Körper, wie er z. B. durch Eingiefsen seiner Schwefelsäurelsg. in W. erhalten wird, gibt beim Kochen mit Natronlauge ein so gut wie unl., kristallisiertes, dunkler gefärbtes Natriumsalz. Mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge erhält man eine in Alkalien leichter lösliche Leukoverb. Der neue, äußerst beständige Körper läfst sich den mannigfachsten Rkk. (Sulfieren, Nitrieren, Hydroxylieren) unterwerfen u. bildet somit ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Darst. neuer Farbstoffe. Der Analyse zufolge ist er aus 2 Mol. Erythrooxyanthrachinon durch Austritt, bezw. Wegoxydation von je 1 Atom Wasserstoff entstanden.

Kl. 12q. Nr. 167462 vom 9/1. 1904. [24/1. 1906].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen*. Abweichend von dem Verf. des Pat. 167053 (vergl. S. 720) gelangt man ebenfalls zu den Dialkylaminobenzhydrylaminen, wenn man die *Dialkylaminobenzhydrole*, bezw. ihre Äther oder Halogenwasserstoffsäureester mit Ammoniak erhitzt. Beschrieben ist die Darst. der Benzhydrylamine aus *Dimethylaminobenzhydrol* und aus dem *Diäthylaminodiphenylbrommethan* (durch Einw. von Eg.-Bromwasserstoffsäure auf das Hydrol in sirupöser Form erhalten).

Kl. 12q. Nr. 167463 vom 20/2. 1904. [24/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167462 vom 9/1. 1904; vgl. vorstehend.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen*. Bei dem Verf. des Hauptpatents verläuft der Prozeß nicht annähernd quantitativ, vielmehr entsteht ein Gleichgewichtszustand, da die Rk.-Prodd. umgekehrt unter B. von Hydrolen u. Ammoniak hydrolysierbar sind. Die Rückbildung des Ausgangsmaterials wird nun vermieden bei Anwendung von acyliertem Ammoniak, nämlich von *Phthalimid*, welches man am besten nach der Methode von S. GABRIEL in der Form seines Kaliumsalzes auf die Ester der Dialkylaminobenz-

hydrole, z. B. das *Dimethylaminodiphenylbrommethan*, unter Erhitzen einwirken läßt, worauf man aus dem entstandenen Zwischenprod. den Phtalsäurerest hydrolytisch, zweckmäßig in ammoniakalischer Lsg. abspaltet. Darauf dampft man zur Trockene, extrahiert das Dimethylaminobenzhydrilamin mit sd. Bzl. und befreit es von beigemementem, wasserunl. Dimethylaminodiphenylbrommethan durch Umwandlung in das lösliche Chlorhydrat.

Kl. 12 q. Nr. 167572 vom 5/1. 1905. [30/1. 1906].

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von m-Amino-o-oxybenzylamin*. Es hat sich ergeben, daß *m-Amino-o-oxybenzylamin* ein wertvoller *photographischer Entwickler* ist; das Verf. zur Darst. desselben besteht nun darin, daß man *m-Nitro-o-oxybenzylamin* reduziert oder die *m-Nitro-o-oxybenzylacylamine* ein- u. mehrbasischer SS. der Formeln: $C_6H_5 \cdot (OH)(NO_2)(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot R^1)$, $C_6H_5 \cdot (OH)(NH_2)(CH_2 \cdot N < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > R^{11})$, $[C_6H_5 \cdot (OH)(NO_2)(CH_2 \cdot NH \cdot CO)]_2 : R_2$ in die *m-Aminoverbb.*, z. B. mittels Zinn und Salzsäure überführt u. diese durch Hydrolyse in die entsprechenden SS. und *m-Amino-o-oxybenzylamin* in einer oder in zwei getrennten Operationen zerlegt.

Bei der Darst. aus *m-Nitro-o-oxybenzylbenzoylamin*, $C_6H_5(NO_2)(OH) \cdot (CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5)$, wird zunächst das *Zinndoppelsalz des m-Amino-o-oxybenzylbenzoylamins* in Form eines bald erstarrenden Öls erhalten, welches nach dem Entzinnen mittels Schwefelwasserstoffs u. nach Zusatz von Ammoniak das *m-Amino-o-oxybenzylbenzoylamin*, $C_6H_5(NH_2)(OH)(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5)$, ergibt. Durch Auflösen in Salzsäure u. vorsichtiges Ausfällen mittels Ammoniak wird es in derben, farblosen Nadeln, F. 186°, erhalten. Beim Eindunsten mit Salzsäure im Exsikkator liefert es ein salzsaures Salz, das in farblosen Wärzchen kristallisiert. Kocht man das *m-Amino-o-oxybenzylbenzoylamin* mit konz. Salzsäure einige Stunden unter Rückfluß, so spaltet es Benzoesäure ab. Diese wird abfiltriert und der Rest der verd., sauren Fl. durch Extraktion mit Ä. entzogen. Dunstet man dann die salzsaure Lsg. vorsichtig ein, so hinterbleibt das *Dichlorhydrat des m-Amino-o-oxybenzylamins*. Die Abspaltung der Benzoesäure kann auch schon vor dem Entzinnen erfolgen. Das Dichlorhydrat des *m-Amino-o-oxybenzylamins* ist in W. sl., in A. ll. Man reinigt es, indem man Salzsäuregas in die gekühlte, wss. Lsg. einleitet, wobei es sich in farblosen Nadelchen abscheidet. Auf Zusatz von kohlen-sauren oder ätzenden Alkalien oder Ammoniak wird die wss. Lsg. allmählich dunkelbraun gefärbt, u. es finden flockige Abscheidungen statt; mit Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung. Aus Goldchloridlsg. wird ebenfalls unter Violett-färbung Gold abgeschieden. Fügt man zu der ammoniakalisch gemachten Salzlsg. TOLLENSche Silberlsg., so fällt Silber aus. Mit Platinchlorid fällt aus der Salzlsg. ein wl. *Platindoppelsalz* in feinen, gelben Nadelchen aus, auch liefert das *m-Amino-o-oxybenzylamin* ein *Zinndoppelsalz*, welches in prismatischen Nadelchen kristallisiert.

Kl. 12 q. Nr. 167698 vom 25/11. 1903. [8/2. 1906].

A. Wohl u. O. Blank, Langfuhr b. Danzig bezw. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin*. Die bekannte Darst. des Phenylglycins aus Anilin und Chlor-essigsäure, die bisher keine befriedigende Ausbeute ergab, verläuft nun sehr glatt, wenn man die *Erdalkalisalze der Chlor-essigsäure* anwendet und außerdem dafür sorgt, daß die abgespaltene Salzsäure sofort durch weiteres Alkali oder Erdalkali gebunden wird, so daß bei der Rk. nicht das leicht veränderliche Anilinsalz der Anilinoessigsäure, sondern direkt ein Alkali- oder Erdalkalisalz der letzteren entsteht. Am besten verläuft die Umsetzung mit dem Kalksalz der Chlor-essigsäure unter allmählichem oder einmaligem Zugeben eines weiteren Äquivalents Kalk; da dieses im Reaktionsgemisch swl. ist, findet unter diesen Bedingungen so gut wie

gar keine B. von *Glykolsäure* statt. Statt des Kalks können auch Magnesia oder auch Zinkoxyd oder Bleioxyd etc. verwendet werden.

Kl. 12_q. Nr. 167699 vom 8/11. 1904. [1/2. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von α,β -Nitromethoxyanthrachinonen*. Aus dem bei Nitrieren von Anthrachinon in Lsg. von konz. Schwefelsäure erhaltenen Rohdinitroanthrachinon sind folgende Isomeren nebst ihren Dimethyläthern dargestellt. *1,5-Dinitroanthrachinon*, gelbliche Nadeln aus Nitrobenzol, F. über 330°; *1,6-Dinitroanthrachinon*, schwach gelblichgefärbte Nadeln aus Eg., F. 256°; *1,7-Dinitroanthrachinon*, schwefelgelbe Blättchen aus Essigsäureanhydrid, F. 293°; *1,8-Dinitroanthrachinon*, tiefgelbe, dicke Prismen aus Essigsäureanhydrid, F. 312°; *2,6-Dinitroanthrachinon*, gelbliche Blättchen aus Nitrobenzol, F. über 330°; *2,7-Dinitroanthrachinon*, wenig gefärbte, flache Nadeln aus Eg., F. 262°. — *1,5-Dimethoxyanthrachinon*, gelbe Nadeln aus Eg., F. 236°, Lsg. in H_2SO_4 rhodaminrot; *1,6-Dimethoxyanthrachinon*, gelbliche Blättchen aus Methylalkohol, F. 185°, Lsg. in H_2SO_4 kirschrot; *1,7-Dimethoxyanthrachinon*, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 191°, Lsg. in H_2SO_4 braunrot; *1,8-Dimethoxyanthrachinon*, orangegelbe Tafeln aus Bzl., F. 219°, Lsg. in H_2SO_4 safraninrot; *2,6-Dimethoxyanthrachinon*, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 250°, Lsg. in H_2SO_4 orangegelb; *2,7-Dimethoxyanthrachinon*, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 209°, Lsg. in H_2SO_4 blaurot.

Während nun die α,α -Derivate schwer von Alkalimethylat angegriffen und dann sofort in die Dimethyläther übergeführt werden, gelingt es bei den α,β -Dinitroanthrachinonen sehr leicht, bei Anwendung der für eine Nitrogruppe berechneten Mengen Alkalimethylat, nur eine Nitrogruppe auszutauschen, und zwar reagiert nur die in β -Stellung befindliche Nitrogruppe, so daß es danach leicht gelingt, *heteronukleare α,β -Nitromethoxyanthrachinone* darzustellen. Dieselben unterscheiden sich von den Dinitroanthrachinonen dadurch, daß sie sich in konz. Schwefelsäure leicht mit orangegelber Farbe l. während jene sehr schwer und fast farblos l. sind; von den Dimethoxyanthrachinonen unterscheiden sie sich durch ihre Reduzierbarkeit. Die neuen Körper haben großes Kristallisationsvermögen, sie sind schwach gelb gefärbt, die Reduktionsprodd. dagegen orange. Die Äther lassen sich verseifen, sind aber sehr viel beständiger als die α -Äther. Das aus dem 1,6-Dinitroanthrachinon durch Kochen mit Natriummethylat und Methylalkohol am Rückflusskühler erhaltene *1,6-Nitromethoxyanthrachinon* ist in Methylalkohol swl., und scheidet sich daher als wenig gefärbtes Kristallpulver aus. Durch Umlösen des Filtrationsrückstandes aus sd. Bzl. wird es in gelben, glänzenden Blättchen, F. 268°, erhalten. Diese l. sich in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe auf. In fein verteiltem Zustande l. sie sich in wss. Schwefelnatriumlsg. mit schwach blaugrüner Farbe, beim Erwärmen scheidet sich das *1-Amino-6-methoxyanthrachinon* als orangegelber Nd. ab. Es kristallisiert aus Bzl. in orangefarbenen Nadeln. Beim Erhitzen der Lsg. des Körpers in Schwefelsäure von 60° Bé. auf ungefähr 150° tritt Verseifung des Ä. ein. Das Aminooxyanthrachinon l. sich in verd. Kalilauge rotorange, das Kaliumsalz kristallisiert aus der konz. Lsg. in Blättchen. Das Nitrooxyanthrachinon wird aus dem Methyläther durch Verseifung dieser Verb. z. B. mit Salzsäure in Eg.-Lsg. erhalten. Es kristallisiert aus Essigsäure und löst sich in Ätzalkalien mit schwach roter Farbe. In gleicher Weise wird das *1,7-Nitromethoxyanthrachinon* dargestellt. Auch dieser Körper scheidet sich als wenig gefärbtes Kristallpulver aus der Reaktionsflüssigkeit ab. Er kristallisiert aus Bzl. in schwach gefärbten Nadeln F. 238°, die sich in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe l. Von Schwefelnatriumlsg. wird der Nitrokörper mit grüner Farbe aufgenommen. Beim Erwärmen scheidet sich das Aminoprodukt als orangeroter Nd. ab, der sich in h. Essigsäure leicht löst. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten

ziegelrote flache Nadeln ab. Das *1-Nitro-7-oxyanthrachinon* wird aus dem Ä. durch Erhitzen mit Salzsäure und Eg. gewonnen. Es kristallisiert in schwach gelb gefärbten Nadeln aus, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Durch Reduktion wird das betreffende Aminoxyanthrachinon erhalten. Es kristallisiert aus Essigsäure oder A. in ziegelroten Schuppen. Das Chlorhydrat kristallisiert aus Salzsäure in gelblichen Nadeln. Die Alkalisalze sind in W. mit orange-gelber Farbe löslich.

Kl. 12_q. Nr. 167743 vom 19/8. 1904. [6/2. 1906].

R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von *p*-Mono- und *p*-Dichloranthrarufin. Während es nach Pat. 127699 (vergl. C. 1902. I. 338) nur in Lsg. von Eg. gelingt, Chlor auf Anthrarufin zur Einw. zu bringen, reagiert das Chlor in wässriger Suspension glatt auf Anthrarufin bei Anwendung höherer, erheblich über 100° liegenden Temperaturen unter B. der *p*-Chlorderivate. Mit steigender Temperatur steigt die Chlorierungsfähigkeit. Bei 110° wird z. B. 1,4 % Chlor, bei 115° 2,4 % Chlor, bei 120° 4,4 % Chlor aufgenommen. Bei etwa 140° gelangt man nun, je nach der angewendeten Menge Chlor, entweder zu dem *p*-Mono- oder zu dem *p*-Dichloranthrarufin. Man erreicht diese Temperaturerhöhung dadurch, daß man zu der wässrigen Suspension des Anthrarufins so viel Schwefelsäure gibt, bis der Kp. auf 140° gestiegen ist. Das neue Verf. besteht demnach darin, daß man Chlor am besten in Form von Chlorat auf in sd., verd. Schwefelsäure vom Kp. 140° suspendiertes Anthrarufin in molekularen Mengen einwirken läßt. Das reine *p*-Monochloranthrarufin ist zwl. in A., in sd. Eg. ll. Konz. Schwefelsäure l. die Substanz mit schön roter Farbe mit nur geringer Fluoreszenz. — Das *p*-Dichloranthrarufin ist dem *p*-Monochloranthrarufin sehr ähnlich, l. sich aber in rauchender Schwefelsäure mit intensiver blauer Farbe, wogegen das *p*-Monochlorderivat sich unter diesen Umständen mit rötlichblauer Farbe löst. Beim Kondensieren mit aromatischen Aminen erhält man auch aus diesen Chlorderivaten schöne reine blaue Farbstoffe.

Kl. 82_a. Nr. 166742 vom 30/10. 1904. [6/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Entwässerung oder Entsaftung mineralischer, pflanzlicher und tierischer Stoffe mittels Elektromose. Die in der Patentschr. 163549 (vgl. C. 1905. II. 1705) erläuterte ununterbrochene Entwässerung mittels Elektromose kann nun auch derart ausgeführt werden, daß das zu entwässernde Gut durch endlose Bänder aus nicht leitendem, durchlässigem Stoffe zwischen den Elektroden gleichmäßig oder periodisch hindurchgeführt wird, während die Elektroden feststehend, bezw. dem Förderband eperiodisch genähert und von ihm entfernt werden.

Kl. 89_c. Nr. 167331 vom 4/11. 1904. [19/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 164396 vom 30/12. 1903; vgl. C. 1905. II. 1706.)

H. R. Langen, Köln a. Rh., Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus abgepressten Rübenschnitzeln. Das Verf. wird nun dahin verbessert, daß die benutzten Zuckersäfte (Abläufe) neutralisiert oder schwach angesäuert werden, ehe sie mit den Preßrückständen vermaischt werden. Hierdurch wird vermieden, daß das freie Alkali der Abläufe färbende, organische Nichtzuckerstoffe aus den Rückständen auslaugt. Am besten eignet sich Kohlensäure, schweflige S. oder Phosphorsäure als Neutralisierungsmittel. Vor dem Neutralisieren werden die Abläufe vorteilhaft verdünnt.

Kl. 89_a. Nr. 167050 vom 18/3. 1903. [18/1. 1906].

Meinardus Wilhelmus Verwer, Sneek, Holl., Vorrichtung zur Gewinnung

gleichmäßig ausgebildeter Kristalle aus Lösungen, insbesondere aus Zuckerlösungen. Zur Gewinnung gleichmäßig ausgebildeter Kristalle läßt man nun innerhalb des die kristallisierende (Zucker-) Lsg. enthaltenden Behälters eine Welle, an welcher in geeigneter Weise Kristallisationsfäden, -stäbe oder dergl. angeordnet sind, rotieren, wodurch die Höhenlage der angesetzten Kristalle in der Lsg. ununterbrochen oder zeitweise verändert wird. Der Behälter wird natürlich so weit mit der Zuckerlag. gefüllt, daß kein Teil des Kristallisationsgestells aus derselben herausragt.

Bibliographie.

- Jahn, H.**, Grundriß der Elektrochemie. 2., umgearbeitete Auflage. Wien 1905. gr. 8. XII u. 549 SS. mit 5 Figuren. Mark 17,20.
- Leffmann, H.**, and **Beam, W.**, Selects Methods in Food-Analysis. 2. edition, revised and enlarged. Philadelphia 1905. roy. 8.
- Martin, G.**, Researches on the Affinities of the Elements etc. and on the Causes of the Chemical Similarity or Dissimilarity of Elements and Compounds. London 1905. roy. 8. 300 pg. with 1 large plate, 14 tables and 3 appendices. cloth. Mark 16,50.
- Meyer, G. F.**, Zur Geschichte der Zuckerfabrikation. (25 Jahre ohne Knochenkohle.) Braunschweig 1905. 8. 124 SS. mit Abbildungen. Mark 4.
- Mückenberger, R.**, Handbuch der Chemischen Industrie der Aufereuropäischen Länder. 3. Ausgabe (1905). Berlin 1905. Lex. 8. X u. 856 SS. Leinenband. Mark 30.
- Müller, E.**, und **Haussner, A.**, Die Herstellung und Prüfung des Papiers. Berlin 1905. gr. 8. 434 SS. mit 1 Tafel und 182 Figuren. Mark 14.
- Neimann, W.**, Grundriß der Chemie, für Studierende bearbeitet. Berlin 1905. 8. XX u. 401 SS. Mark 7.
- Roscoe, H. E.**, and **Schorlemmer, C.**, Treatise on Chemistry. Volume I: The nonmetallic Elements. New edition, completely revised by H. E. Roscoe, assisted by H. G. Colman and A. Haiden. London 1905. 8. 206 pg. with 217 figures. cloth. Mark 21.
- Rutherford, E.**, Radio-Activity. Cambridge 1905. 8. cloth. Mark 10,80.
- Schollmeyer, G.**, Dunkle Strahlen. Gemeinverständliche Einführung in das Gebiet der neueren Strahlenforschung (Kathoden-, Kanal-, Röntgen-, Becquerel- und N-Strahlen), mit besonderer Berücksichtigung des Radiums. Neuwied 1905. gr. 8. 72 SS. mit 19 Abbildungen. Mark 1,50.
- Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte.** 76. Versammlung zu Breslau, 18.—24. September 1904. Herausgegeben von **A. Wangerin**. Teil II: Abteilungssitzungen (1. Naturwissenschaftliche, 2. Medizinische Abteilungen). Leipzig 1905. gr. 8. 298 u. 815 SS. mit 14 Figuren. Mark 18.
Die jetzt vollständigen Verhandlungen der 76. Versammlung, 2 Teile, 248 u. 913 SS. mit 24 Figuren. Mark 22.
- Wilson, F. K. L.**, and **Hedley, G. W.**, Elementary Chemistry. Progressive lessons in experiment and theory. Part I. Oxford 1905. 8. cloth. Mark 3,50.
- Zsigmondy, R.**, Zur Erkenntnis der Kolloide. Über irreversible Hydrosole und Ultramikroskopie. Jena 1905. gr. 8. VI und 186 SS. mit 4 Tafeln u. 6 Figuren. Mark 4.