

Apparate.

K. Burkheiser u. G. Christie, *Einfache Vorrichtung zum Einleiten von Gasen unter gleichzeitigem Umrühren der Reaktionsmassen durch eine Turbine* (Fig. 32). Glasröhre *a* (7—8 mm stark) ist als Rührer ausgebildet, durch Gummistopfen fest mit Seilscheibe *e* verbunden und auf Glasröhre *f* (von wenig größerem Durchmesser als *a*) gelagert. Fest mit *a* ist Stopfen *c* verbunden, über ihn ist Rohr *b* geschoben; *a* ragt 3 cm über *c* hinaus, Gaszuleitungsrohr *g* endigt 2—3 mm entfernt von der oberen Stopfenfläche. Ist alles centrisch festgeklemmt, so gießt man Hg 2 cm hoch in *b*. Gummistopfen *h* trägt zwecks Austritt von Gasen eine zweite Bohrung.

Soll das Gas unter stärkerem Druck eingeleitet werden, so muß *b* länger u. der Stand des Hg entsprechend höher sein, und *a* muß weiter über *c* hinausragen, damit beim Nachlassen des Gasdruckes nicht Hg in die Reaktionsmasse einfließt. Soll der Kolbeninhalt gleichzeitig zum Sieden erhitzt werden, so verwendet man einen SCHWICKERATHSchen Kolben. — Empfehlenswert ist diese Einrichtung auch dann, wenn sich beim Einleiten des Gases feste Prodd. abscheiden. Der feste Körper wird durch die Centrifugalkraft nach außen geschleudert und verstopft das Zuleitungsrohr nicht. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 158. 15/12. 1905. Aachen. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

BLOCH.

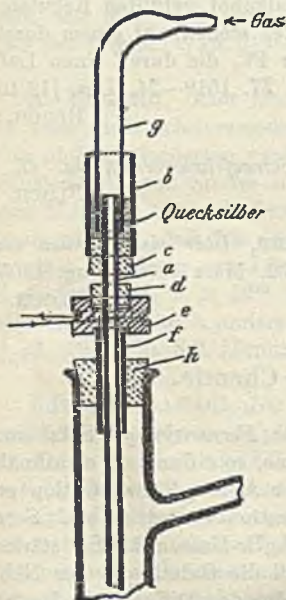


Fig. 32.

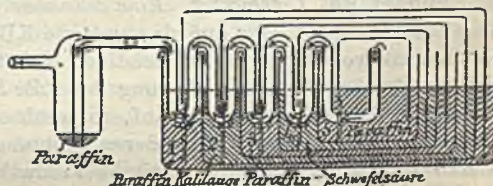


Fig. 33.

Gustav Mofsler, *Eine Vorrichtung zum Verschlusse von Titrationsflüssigkeiten*. Um die in einem aufgestellten Titrationsapp. enthaltenen Titrationsfl. auf einem konstanten Wert zu erhalten und den Zutritt wasserdampf- und CO₂-haltiger Luft zu den eingestellten Lsgg. zu verhindern, hat Vf. ein System von Waschflaschen in einer einzigen kompendiösen Vorrichtung (Fig. 33) vereinigt und auf eine relativ geringe Höhe der Absperrfl. zur Vermeidung eines zu großen Druckes Rücksicht

genommen, ohne die Aufnahmefähigkeit der vorgelegten Fll. zu beeinträchtigen. Die Anordnung des App. ist aus der Figur zu ersehen. Es sind fünf ineinander gestellte flache Glasschalen, welche der Reihe nach nach innen mit Paraffin, KOH, Paraffin, H_2SO_4 und Paraffin zum Teil gefüllt sind. In diesen Schalen stehen mit dem Boden nach oben fünf kleinere Schalen, die am Rande eine Aussparung haben, so daß ein Schlangenrohr angebracht werden kann, in welchem die Luft erst alle Sperrfl. passieren muß, um durch Verteilerrohr und Tropfenzähler zu den Flaschen mit den Titrationsfl. zu gelangen; es sind so viel Tropfenzähler angebracht, als mit dem einen App. Flaschen versorgt werden sollen. — Zu beziehen von RUD. SIEBERT, Wien. (Z. Österr. Apoth.-V. 44. 29—30. 13/1.) BLOCH.

J. Wolsiffer, *Pulvermischdose*. Gut schließende Aluminiumdose, in der die Mischung zusammengesetzter Pulver mittels rollender Stahlkugeln durch kreisende Handbewegungen erzielt wird. Gesetzlich geschützt. (Apoth.-Ztg. 21. 169. 3/3.; Pharm. Zeitung 51. 226. 10/3. Neustadt a. Haardt.) BLOCH.

A. Given, *Ein konstantes Temperaturbad für niedrige Temperaturen*. Der App. dient dazu, Pycnometer etc. auf eine bestimmte konstante Temperatur (15,6, bezw. 20°) zu bringen. Er besteht aus einem doppelwandigen, zwischen den Wänden mit Asbest isoliertem, mit W. gefülltem Gefäß, das durch einen eingehängten Eiskasten gekühlt und zugleich durch einen Bunsenbrenner geheizt wird. Die Einstellung des Brenners erfolgt durch einen mit Methylalkohol gefüllten Regulator. Letzterer, sowie die konstant zu haltenden Pycnometer stehen auf einem durchlochten Cu-Blech und befinden sich vollständig in der Fl., die durch einen Luftstrom durchgerührt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1519—24. Dez. [12/10.] 1905. Bureau of Chem. Departm. of Agric.) BLOCH.

Heinrich Biltz, *Apparat zum Entwickeln von Schwefelwasserstoff etc.* (Z. f. anal. Ch. 45. 99—103. — C. 1905. II. 589.) BLOCH.

Robert Ludwig Mond und Meyer Wildermann, *Über einen neuen verbesserten Chronographen*. (Philos. Mag. [6] 11. 393—402. März 1906. [Aug. 1905.] London. — C. 1906. I. 630.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Raphael Ed. Liesegang, *Eine scheinbar chemische Fernwirkung*. Setzt man einen Tropfen $AgNO_3$ -Lsg. auf eine erstarrte KBr-Gelatine, so diffundiert er allmählich unter B. von AgBr in die Gelatine. Erhöhung der $AgNO_3$ -Konzentration erhöht die Geschwindigkeit, Erhöhung der KBr-Konzentration erniedrigt sie. Setzt man 2 Tropfen nebeneinander auf, so wachsen die AgBr-Massen häufig stärker aufeinander zu als nach den anderen Richtungen, weil die Gelatine in der Nähe an KBr verarmt (scheinbare chemische Fernwrkg.). Jeder der Diffusionskreise bedingt, daß die KBr-Armut in der Verbindungslinie größer wird. Läßt man zugleich ein gefärbtes Ag-Salz (z. B. Bichromat) entstehen, so entstehen eigentümliche Verteilungen der beiden Farben (s. die Abbildungen im Original). Auch die Farbenverteilung erklärt sich leicht durch das Vorhandensein salzärmerer Zonen; das gleiche gilt für das Auftreten der bekannten rhythmischen Linien an den beeinflussten Stellen, bei Diffusionskreisen, welche diese an anderen Stellen nicht zeigen. (Ann. der Physik [4] 19. 395—406. 8/2. 1906. [20/12. 1905.]) W. A. ROTH-Berlin.

A. Batschinski, *Abhandlungen über Zustandsgleichung. I. Der orthometrische*

Zustand. Jede Isotherme schneidet in 2 Punkten (für $v = \infty$ u. für $\frac{bRT}{v-b} = \frac{a}{v}$) die MARIOTTESche Isotherme $pv = C$. Den der zweiten Bedingung entsprechenden Zustand nennt Vf. den *orthometrischen*, das zugehörige Volumen sei k . Die orthometrische D. $\left(\frac{1}{k}\right)$ ist eine lineare Temperaturfunktion, wie am \bar{A} . nach Daten von AMAGAT gezeigt wird. Für andere Substanzen kann man die Werte für $\frac{1}{k}$ und den Temperaturkoeffizienten mit Hilfe des Gesetzes der korrespondierenden Zustände berechnen. (Ann. der Physik [4] 19. 307—9. 8/2. 1906. [13/11. 1905.])
W. A. ROTH-Berlin.

A. Batschinski, *Abhandlungen über Zustandsgleichung. II. Aufstellung der Gleichung für Isopentan.* Aus den Daten YOUNGS berechnet Vf. R zu 0,8575 und setzt $RT = 0,8575 (t + 275,3)$. Die „orthometrische D.“ (s. vorsteh. Ref.) ist für Isopentan $\frac{1}{k} = 0,6605 - 0,000773 A$. Eine von BRILLOUIN 1893 aufgestellte verallgemeinerte Form der VAN DER WAALSschen Isothermengleichung hält nicht

Stich. Vf. stellt die Zustandsgleichung auf: $pv = RT - \frac{\left(A - \frac{B}{v}\right)(v-1)}{v^2 - s}$, deren Konstanten berechnet werden. Die Gleichung wird an mehreren Isothermen geprüft. Es wird eine recht gute Übereinstimmung mit YOUNGS Daten gefunden. (Ann. der Physik [4] 19. 310—32. 8/2. 1906. [Okt. 1905.] Moskau.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Einstein, *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen.* Vf. berechnet auf kurz nicht wiederzugebende Weise die Größe der Moleküle der gel. Stoffe in einer nicht dissociierten verd. Lsg. aus der inneren Reibung der Lsg. und aus der Diffusion des gel. Stoffes im Lösungsmittel. Er setzt voraus, daß das Volumen eines Moleküls des gel. Stoffes groß ist gegen das Volumen eines Moleküls des Lösungsmittels, daß die Molekeln Kugeln sind, und daß die D. der Lsg. gleich der einer Mischung von Lösungsmittel (W.) und festem gel. Stoff (Rohrzucker) ist. Vf. findet, daß 2×10^{23} wirkliche Moleküle in einem Grammolekül Zucker enthalten sind, nach anderen Angaben berechnet er 4×10^{23} . (Ann. der Physik [4] 19. 289—306. 8/2. [Januar.] Bern.) W. A. ROTH-Berlin.

Edward Sonstadt, *Die Anziehungskraft von Kristallen auf gleiche Moleküle in gesättigten Lösungen.* (Vgl. Proceedings Chem. Soc. 20. 244; C. 1905. I. 647.) Die Verss. wurden mit KCl, K_2SO_4 , $B(OH)_3$, $H_2C_2O_4$, $CaSO_4$, $K_4Fe(CN)_6$, $FeSO_4$, $Na_2B_4O_7$, KJO_3 und KBr ausgeführt und die Konzentrationsänderung nach Zusatz der Kristalle durch die Best. der Dichteänderung der Lsg. nachgewiesen. Diese betrug im Mittel einige Zehntel Prozent. Lsgg. von Kaliumplatinchlorid wurden gewichtsanalytisch untersucht. Bei Anwendung von $NaHCO_3$ und $KHCO_3$ wurde keine Konzentrationsabnahme beobachtet, offenbar weil selbst die reinsten Salze carbonathaltig sind. (J. Chem. Soc. London 89. 339—45. Febr.) SACKUR.

Henry Alexander Miers und **Florence Isaac**, *Die Brechungsexponenten von kristallisierenden Lösungen mit besonderer Berücksichtigung des Überganges vom metastabilen zum labilen Zustande.* Der Brechungsexponent einer konz. $NaNO_3$ -Lsg. wurde nach bestimmten Zeitabschnitten während der Abkühlung gemessen; er steigt bis zu einem Maximum und nimmt dann ab; die Kristallisation beginnt, ehe das Maximum erreicht ist. Wird die Lsg. gerührt, so ist der Abfall rapide und wird von einem Schauer von Kristallen begleitet. Ähnlich verhalten sich Lsgg.

von *Alaun*, NaClO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, *Ammoniumoxalat*. Man kann stets zwei Stadien unterscheiden. In dem ersten wachsen wenige Kristalle langsam, in zweiten erscheinen viele Kriställchen gleichzeitig. Dieser ist durch das Sinken des Brechungsexponenten charakterisiert. Man hat hier einen deutlichen Übergang vom metastabilen in den labilen Zustand. Schüttelt man dieselben Lsgg. in zugeschmolzenen Gefäßen, so kann die Kristallisation nicht eher hervorgerufen werden, als bis die Temperatur erreicht ist, bei welcher der Brechungsexponent sein Maximum besitzt. Die Kurve, welche die Konzentration als Ordinate, den Brechungsexponenten als Abszisse enthält, besitzt stets ein Maximum, und die Kurve, welche diese Maxima für verschiedene Temperaturen verbindet, stellt die Grenze des metastabilen Zustandes dar. Diese Kurve gibt die höchsten Temperaturen an, bei denen aus verschiedenen Lsgg. die spontane Kristallisation beginnt. Bei den entsprechenden Verss. mit NaNO_3 muß zur Verhütung von Übersättigung Reibung mit indifferenten Körpern und heftige Bewegung der Fl. angewendet werden.

Bei den Verss. in den offenen Gefäßen, bei denen das Brechungsvermögen durch Eintauchen eines totalreflektierenden Glasprismas gemessen wurde, wird das Auftreten der Kristalle vor Erreichung des labilen Zustandes durch den Staub der Luft oder Abkühlung an den Kanten des Prismas hervorgerufen. (Proceedings Chem. Soc. 22. 9. [18/1.*].)
SACKUR.

Harold Hartley, *Die spontane Kristallisation einer übersättigten Lösung*. Vf. diskutiert die verschiedenen Ansichten von OSTWALD u. DE COPPET an der Hand der im vorstehenden referierten Verss. von MIERS und ISAAC. Der Unterschied zwischen dem metastabilen und dem labilen Zustand läßt sich vom kinetischen Standpunkte aus erklären durch die vermehrte Löslichkeit der kleinen Kristalle, welche zunächst bei der spontanen Kristallisation entstehen. (Proceedings Chem. Soc. 22. 60. [15/2.*].)
SACKUR.

O. Lehmann, *Homöotropie und Zwillingsbildung bei fließend-weichen Kristallen*. Bei fließend-weichen Kristallen orientieren sich die ausgezeichneten Richtungen nach den Zug- u. Druckrichtungen, wenn die Kristalle plastisch deformiert werden (Parallelrichtung der Moleküle). Der *p-Azoxymzimsäureäthylester* zeigt das besonders deutlich, wie durch Abbildungen illustriert wird. Zusatz der eigenen festen oder fremder fester Kristalle wirkt orientierend auf die fließenden Kristalle. Umgekehrt können die fließenden Kristalle auch orientierend wirken auf flüssige. Vf. beschreibt Zwillingsbildungen, deren optische Eigenschaften aber noch nicht vollkommen aufgeklärt sind. (Ann. der Physik [4] 19. 407—15. 8/2. 1906. [26/12. 1905.] Karlsruhe.)
W. A. ROTH-Berlin.

G. Tammann, *Über die Natur der „flüssigen Kristalle“*. III. Vf. fingiert zwei Stoffe *A* und *B*, die miteinander im Verhältnis zweier Isomeren stehen. Sie mögen eine Verb. $A_m B_n$ bilden, die mit ihren Komponenten eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bildet u. beim Schmelzen größtenteils in die nicht vollständig miteinander mischbaren Komponenten dissoziiert. Ein solches 2-Komponentensystem kann sich thermisch wie ein „fl. Kristall“ verhalten u. als sehr feine Emulsion das Gesichtsfeld zweier gekreuzter Nicols stark aufhellen. Unter Umständen ist eine Trennung der beiden Komponenten durch Dest. nicht möglich. Die angedeuteten Wege haben bei der Unters. des *p-Azoxyanisols* noch zu keinem Resultat geführt. (Ann. der Physik [4] 19. 421—25. 8/2. 1906. [20/12. 1905.] Göttingen. Inst. f. anorg. Ch.)
W. A. ROTH-Berlin.

Julius Herweg, *Beiträge zur Kenntnis der Ionisation durch Röntgen- und Kathodenstrahlen*. Durch reine Temperaturerhöhung wird ein Gas nur sehr wenig

ionisiert. Vf. zeigt, daß ein durch Röntgenstrahlen schon ionisiertes Gas sich ebenso verhält. Bis 400° ist die durch Röntgenstrahlen hervorgerufene Ionisation von der Temperatur (abgesehen von der Dichteänderung des Gases) unabhängig. Daraus folgt zugleich, daß die B. der Ionen durch Röntgenstrahlen von keiner erheblichen Wärmetönung begleitet ist. Die Ionisation eines Gases wächst erheblich, wenn man einen auch nur schwach glühenden Draht hineinbringt. Ist das Gas durch Röntgenstrahlen ionisiert, so superponieren sich die beiden ionisierenden Wrkkg. Die katalytische Wrkg. der glühenden Metalloberfläche ist in nicht ionisierter und in Röntgenluft dieselbe.

Eine mit ultraviolettem Licht beleuchtete Funkenstrecke spricht leichter an, doch ist es zweifelhaft, ob die ultravioletten Strahlen eine Herabsetzung des Funkenpotentials bewirken. Vf. zeigt, daß bei Glimmentladung das Entladepotential durch Röntgen- und Kathodenstrahlen herabgesetzt wird. Die Wrkg. der Strahlen ist abhängig vom Volumen zwischen den Elektroden u. vom Druck. Mit zunehmendem Volumen und wachsendem Druck wird die Wrkg. größer. Vf. gibt eine einfache Theorie dazu. Theoretisch müßte es möglich sein, durch sehr starke sekundäre Ionisation die Entladespannung bis zur Minimalspannung herabzudrücken. Vf. ist fast so weit gelangt.

Vf. behandelt die Frage, ob bei der Ionisation durch Röntgenstrahlen primär Elektronen entstehen. Er mißt die unselbständigen Ströme in ionisierter Luft von geringem Druck u. versucht an der Hand einer J. J. THOMSONSchen Formel einen Aufschluß über die Geschwindigkeiten der beiden Ionenarten zu erhalten. Man hat es bei den Verss. des Vfs. mit negativen Teilchen zu tun, deren Geschwindigkeit ganz beträchtlich größer ist als die der positiven, wahrscheinlich mit Elektronen. Der Einfluß von Magnetfeldern auf die Erscheinungen stimmt wenigstens mit der Annahme zusammen. Wenn man bisher stets größere negative als positive Ionen- geschwindigkeiten gefunden hat, so kann dieser Unterschied durch eine kleine Zahl freier Elektronen hervorgerufen sein, die durch ihre große Geschwindigkeit die Geschwindigkeit der Molionen größer erscheinen lassen. Vf. beschreibt schließlichs einen Weg, um die Cykloidenbahn eines Elektrons im magnetischen u. elektrischen Felde dem Auge sichtbar zu machen. Auf die vielen interessanten, in der Arbeit beschriebenen Versuchsanordnungen sei hier nur hingewiesen. (Ann. der Physik [4] 19. 333—70. 8/2. 1906. [13/12. 1905.] Würzburg. Phys. Inst. der Univ.)

W. A. ROTH-Berlin.

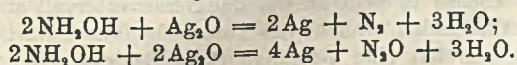
W. Kaufmann, *Über die Konstitution des Elektrons*. Genaue Darst. der Versuchsanordnung, Messungsprotokolle, verbesserte Darst. der Theorie der Bahnkurve, Behandlung sonstiger wichtiger hierbei gehöriger Fragen und Verbesserung einiger Fehler der Abhandlung, deren Resultate S. 209 mitgeteilt sind. (Ann. der Physik [4] 19. 487—553. 2/3. [1/1.] Bonn.)

BLOCH.

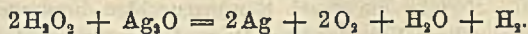
A. und B. Hahn, *Über Gasdruckmessung*. Beschreibung der 3 im Prinzip gleichen, in der Anordnung verschiedenen Meßmethoden: Methode der Stauchcylinder (Crusherapp.), der Schnittlängen (Rodmanapp.), der Deformationsenergie (Federapp.). (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 70—72. 1/3. Kassel.)

BLOCH.

Samuel Edward Sheppard, *Die Theorie der alkalischen Entwicklung, mit Beziehung auf die Affinitäten einiger reduzierender Stoffe*. Hydroxylamin reduziert in mäßigen Konzentrationen 1 Mol. Silbersalz, in sehr großer Verdünnung dagegen 2 Mol., entsprechend den Gleichungen:



Wasserstoffsuperoxyd reduziert 1 Mol. Ag-Salz nach der Gleichung:



Bei organischen Reduktionsmitteln, wie Polyphenolen oder Aminophenolen, wurde ein besonderer Fall einer gekoppelten Rk. untersucht, bei welcher die gleichzeitige Anwesenheit der organischen Verb. und von Sulfid die gesamte Oxydation verzögert. Die Dynamik dieser Entwickler wurde eingehend studiert. (Proceedings Chem. Soc. 22. 64. [15/2.*]) SACKUR.

André Broca und Turchini, *Photographische Studie über die Dauer der Entladung in einer Crookeschen Röhre*. BROCA hatte die Dauer einer Entladung nach einer elektrischen Methode gemessen (S. 891); zur weiteren Prüfung benutzen die Vf. eine photographische, und zwar photographieren sie nicht wie BRUNHES (S. 989) das Fluoreszenzlicht, sondern eine hinter die Röhre geschaltete, kleine Funkenstrecke unter Anwendung eines rotierenden Spiegels. Die Resultate stimmen mit den früheren überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 445—47. [19/2.*]) SACKUR.

Christian Führtbauer, *Über eine von Kanalstrahlen erzeugte Sekundärstrahlung und über eine Reflexion der Kanalstrahlen*. Vf. schloß aus der Verschiedenheit des Kathodenfalles der Glimmentladung im selben Gase bei verschiedenen Kathodenmaterialien, daß die Kanalstrahlen beim Auftreffen auf Metalle eine jeweilig verschiedene starke negative Sekundärstrahlung hervorrufen könnten. Er kann diese Sekundärstrahlung mittels eines recht komplizierten App. nachweisen. Bei höheren Spannungen (höherem Vakuum) der Entladungsröhre geben alle Metalle starke negative Sekundärstrahlen. Die Reihenfolge der Metalle ist die der VOLTASchen Spannungsreihe. Bei schwacher Spannung sind nur noch Zn und Al negativ, die edleren Metalle zeigen positive Reflexion, die bei größeren Spannungen überdeckt wird. — Der störende Einfluß der sekundären, negativen Strahlung auf bisherige Messungen wird gestreift. (Physikalische Ztschr. 7. 153—57. 1/3. 1906. [30/11. 1905.] Würzburg. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Josef Pollak, *Potentialmessungen im Quecksilberlichtbogen*. Vf. beschreibt seinen App. (Hg-Bogenlampe mit Sonde) ausführlich. Die Lampe endet unten in ein offenes, in Hg tauchendes Rohr, in dem ein Vakuum erzeugt wird. Die Sonde ist ein U-förmiges, in einen Pt-Draht endigendes Glasrohr, das durch das Hg von unten eingeführt wird und sich meßbar beliebig verschieben läßt. Die Potentialmessungen werden elektrometrisch gemacht. Die Anode besteht aus einem Teller aus reinem Nickel u. ist auf der Rückseite durch Glas vor Starkstromentladungen geschützt; die Kathode ist ein Pt-Draht, der fast bis an die Hg-Oberfläche geführt ist. Dann heftet die weißglühende Stelle, die eigentliche Basis des Lichtbogens, an der Drahtspitze fest und gewährleistet einen konstanten Strom. Beide Elektroden amalgamieren sich stark. Ob sich im App. konstante Verhältnisse eingestellt haben, wird an einem neben dem App. befindlichen Thermometer geprüft, das die Konstanz des Wärmestromes anzeigt. Die Fehlerquellen, die durch die Einführung der Sonde und des Pt-Drahtes entstehen, werden diskutiert. Der Pt-Draht vermindert den Kathodenfall bei den vom Vf. benutzten Stromstärken konstant um $\frac{3}{4}$ Volt. In der „positiven“ Lichtsäule ist das Potentialgefälle vollkommen konstant, ein Überschuss an Ionen eines bestimmten Vorzeichens ist nicht vorhanden. Im dunklen Kathodenraum nimmt der Potentialgradient gegen die Kathode bis nahezu Null ab, ebenso in dem kurzen dunkleren Intervall an der Anode. Unmittelbar an den Elektroden erreicht das Potentialgefälle natürlich seinen Höchstwert. Der Lichtbogen hat eine V-förmige Charakteristik. Der Sitz der Unstetig-

keiten im labilen Teil der Charakteristik dürfte lediglich die positive Elektrode sein. Die Entw. der Potentialverteilung während der Zündung des Lichtbogens wird eingehend studiert, speziell der Übergang der geschichteten Entladung in den Lichtbogen. (Ann. der Physik [4] 19. 217—48. 8/2. 1906. [12/11. 1905.] Prag. Deutsche techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

P. Walden, *Über den Zusammenhang zwischen Molekulargröße und Drehungsvermögen eines gelösten aktiven Körpers*. Replik gegen T. S. PATTERSON (cf. S. 307). Vf. verteidigt die in konz. Lsgg. erhaltenen Mol.-Gewichtsdaten, da die chemische Seite des Lösungsphänomens gerade in den konz. Lsgg. studiert werden muß. PATTERSON erklärt selbst gewisse Abweichungen durch konstitutive Einflüsse. Manche Angriffe PATTERSONS werden haltlos, wenn man den logischen Zusammenhang der Schlusfolgerungen des Vfs. wieder herstellt. PATTERSONS Material für den Beweis, daß zwischen Drehungsvermögen und molekularem Lösungsvolumen ein enger Zusammenhang besteht, genügt nicht. Die Behauptungen des Vfs. und PATTERSONS führen auf dasselbe hinaus, da Mol.-Gew. und molekulares Lösungsvolumen eng verknüpft sind.

Vf. gibt schließlic das vollständige Material für die strittigen Mol.-Gewichtsbestzt. und Drehungsvermögen an. Weinsäuredimethylester, Weinsäurediäthylester, Äpfelsäuredimethylester, Äpfelsäurediäthylester und Acetyläpfelsäuredimethylester in je 5—6 Lösungsmitteln. Abgesehen von den Benzollsgg. werden die Mol.-Geww. mit zunehmender Konzentration kleiner, so daß sie sogar unter den n. Wert sinken. In endlichen Konzentrationen gehen den Änderungen der Molekulargröße des gel. aktiven Stoffes gleichzeitig Änderungen der Drehungsgröße parallel. Doch können die Änderungen das gleiche oder das entgegengesetzte Vorzeichen haben. Extrapoliert man auf unendliche Verdünnung, so lassen sich die Werte für das Mol.-Gew. ihrer Größe nach in eine Reihe ordnen, die für alle 5 Ester konstant bleibt: Bzl. \rightarrow Essigester \rightarrow Methylalkohol \rightarrow Aceton (Chlf.). In dieselbe Reihenfolge ordnen sich auch die zugehörigen Drehungsgrößen ein. Der Zunahme des Mol.-Gew. steht also auch eine Zunahme der Rotation gegenüber. Beim Acetyläpfelsäuredimethylester geht der Zunahme des Mol.-Gew. eine Abnahme der $[\alpha]$ -Werte parallel. Die mit der Zunahme der Molekulargrößen verknüpfte Änderung der Rotationsgrößen vollzieht sich in allen Fällen in dem Sinne, daß die $[\alpha]$ -Werte in Lsg. sich denen für den ungel. Körper nähern. Dieser Zusammenhang zwischen Molekulargröße und Rotation ist qualitativer Natur; die Zahlenwerte für beide Eigenschaften sind nicht proportional. Chlf. als Lösungsmittel weist Disharmonien auf u. nimmt eine Sonderstellung ein. Vf. schließst, daß die behauptete Wechselbeziehung zwischen Molekulargröße und Drehungsvermögen sowohl in konz. wie in verd. Lsgg. sicherlich vorhanden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 658—76. 24/2. [8/2.] Riga. Polytechnikum.) W. A. ROTH-Berlin.

Gaiffe, *Über ein Verfahren zur Messung der Gesamtmenge von X-Strahlen, die in einer gegebenen Zeit ausgesandt werden*. Zur Dosierung von Röntgenstrahlen hat man bisher Pastillen benutzt, welche durch die Strahlen gefärbt wurden, u. hat sie nach deren Einw. mit einer empirischen Farbenskala verglichen. Diese Methode ist unbequem und ungenau. Zur Messung der Strahlen eignet sich besser die Tatsache, daß das Leuchtvermögen mancher fluoreszierender Stoffe, z. B. von Bariumplatincyanür, durch die Strahlen vermindert wird. Schaltet man zwischen die Strahlenquelle und einen solchen Stoff nur unvollkommen durchlässige Hüllen so ein, daß sie einen Teil desselben schützen, so wird die Leuchtkraft des nicht geschützten Teiles abnehmen. Andererseits wird der geschützte Teil infolge der Absorption der Strahlen weniger leuchten, so daß man unter geeigneten Umständen

gleichmäßige Helligkeit erhält. Durch Abstimmen dieser Hüllen kann man auf diesen Zustand gleichmäßiger Helligkeit einstellen und hat dann in der Durchlässigkeit und Dicke der Hüllen ein Maß für die Stärke der X-Strahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 447—48. [19/2.*]) SACKUR.

H. Geitel, *Über die spontane Ionisierung der Luft und anderer Gase*. Die Frage nach dem Zusammenhange zwischen der ständigen Ionisierung der Gase und den jeweiligen physikalischen Bedingungen, denen die Gase unterworfen sind, ist noch nicht völlig ausreichend beantwortet. Die Ionisierung der Luft wächst mit der Zeit langsam zu einem Grenzwert; das erinnert an die Wirkung radioaktiver Emanationen. Höhlenluft oder stagnierende Luft aus anderen unterirdischen Räumen von konstanter Temperatur zeigt Werte, die weit über den künstlich erhaltenen Grenzwerten liegen, namentlich Luft aus Poren. Dabei konnte Radioaktivität als Ursache der Ionisation deutlich nachgewiesen werden. Minimale Ra-Spuren sind auf der Erde allgemein verbreitet. Eine Emanation, die der der Thorpräparate identisch ist, ist ebenfalls oft gefunden, ohne daß ihr Ursprung aus Th selbst sicher festgestellt ist. Da die Emanationen von Th u. Aktinium sehr kurzlebig sind, sind sie bisher nur am Boden u. in der Bodenluft nachgewiesen. Die Frage wird ausführlich ventiliert, ob sich der Vorgang der Elektrizitätszerstreuung der Luft auf solche allgegenwärtige Strahlungen quantitativ zurückführen läßt. Die einschlägigen Unterss. werden kritisch durchgesprochen. Die Verss. von ELSTER und GETTEL im Salzbergwerk Hedwigsburg (Physikalische Ztschr. 6. 733; C. 1905. II. 1770) scheinen dafür zu sprechen. So ist Frau CURIES Annahme — eine den ganzen Weltraum durchdringende Strahlung als Energiequelle für die radioaktiven Erscheinungen — umgekehrt worden. Genaue Messungen werden erschwert durch die lange Nachwrgk. radioaktiver Präparate und einen eventuellen kleinen Gehalt der Instrumentmaterialien an Radioaktivität. Für die Existenz anderer als der schon bekannten aktiven Emanationen besteht bisher kein sicheres Anzeichen. Verschiedene Metalle ionisieren die Luft in ihrer Nähe verschieden, ob durch eigene Strahlung oder durch Beeinflussung vorhandener Strahlungen, ist unentschieden. Manche Beobachtungen (z. B. WOOD und CAMPBELL) sprechen für erstere Annahme. Die Ionisierung der Luft scheint eine lineare Funktion des Druckes zu sein. Beim Ersatz der Luft durch ein anderes Gas ist die Ionisierung im großen u. ganzen der D. proportional gefunden worden. Bis zum Eintritt der glübelektischen Erscheinungen (ca. 450°) scheint die n. Ionisierung der Luft keine Temperaturfunktion zu sein. — Bis jetzt kann man die spontane Ionisierung der Gase noch nicht vollständig in das Gebiet der Radioaktivität verweisen. Auf dem Gebiete der Eigenstrahlung der Materie werden noch immer neue Erscheinungen aufgefunden. Die zunehmende Verbreitung starker Ra-Präparate hindert eine genaue Messung der spontanen Ionisierung. (Ber. Dtsch. phys. Ges. 4. 23—38. 15/2. [26/1.*] Wolfenbüttel-Berlin.) W. A. ROTH-Berlin.

Anorganische Chemie.

N. A. Hesehus, *Über die Lichtempfindlichkeit des Selens*. Sechste Mitteilung. (Cf. S. 731.) Vf. weist nochmals auf die Übereinstimmung zwischen seiner Theorie und RÜHMERS Resultaten hin; er gibt ein einfaches Mittel an, weiches und hartes Se schnell zu unterscheiden (Best. der relativen Änderung der Leitfähigkeit bei 4—5 Lux). Starkes Licht verändert beide Modifikationen temporär. Die Lichtnachwrgkg. werden behandelt. Die Dauer der Rückkehr zum ursprünglichen Zustande hängt direkt von der Dauer der vorherigen Einw. ab. Die Erschütterung ist auf die Nachwrgk. von großem Einfluß. Die Lichteinwirkung wird durch das

Se selbst, nicht durch Selenide verursacht. Es handelt sich um eine allotropische Dissociation des Se. Wirkt eine grössere Lichtmenge auf das Se ein, so verbreitet sie sich in grössere Tiefen und verstärkt die Dissociation. Vf. versucht, die Verhältnisse mathematisch zu formulieren. (Physikalische Ztschr. 7. 163—68. 1/3. [6/1.] St. Petersburg, Technol. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

Arciero Bernini, *Über die spezifische Wärme und die latente Schmelzwärme des Kaliums und des Natriums*. Die spezifische Wärme des Li steigt mit der Temperatur schneller, als es beim Na und K der Fall ist, und ist oberhalb 100° grösser als die des W. Vf. arbeitet mit einem BUNSENSchen Eiskalorimeter, das keinen Gang zeigt, da er es in ein von Eis umgebenes Gefäss voll W. taucht. Vf. schmilzt die Metalle unter Vaselineöl und saugt es in lange von H₂ durchspülte, dünnwandige Glasgefässe, deren spezifische Wärme genau festgestellt wird. Sie steigt rasch mit der Temperatur. Vf. findet folgende Zahlen für folgende spezifische Wärmen:

K		Na	
0 — 22,3°	0,1876	0 — 20°	0,2970
22,3— 56,5°	0,1922	20 — 56,5°	0,3071
78 — 100°	0,2170	56,5— 78°	0,3191
100 — 157°	0,2245	100 — 157°	0,333.

Er berechnet:

56,5 — 62,04°	0,198	78 — 97,63°	0,329
62,04—78°	0,2137	97,63—100°	0,333.

Die latenten Schmelzwärmen betragen danach für K 13,61, für Na 17,75 Kal. (Physikalische Ztschr. 7. 168—72. 1/3. 1906. [14/11. 1905.] Bologna. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Fréd. Wallerant, *Polymorphismus und Isomorphismus der Alkalinitrate*. Vf. berichtet ausführlich über seine Kristallisationsverss. mit reinen und gemischten Alkalinitraten. Bezüglich der allgemeinen Schlussfolgerungen muss auf das Original verwiesen werden, über die wichtigeren Details ist bereits S. 727, 732 und 900 berichtet worden. (Bull. Soc. franç. Minéral. 28. 311—74. Dez. 1905.) HAZARD.

L. Stibing, *Mischkristalle von K₂SO₄ und K₂CrO₄*. Das Salzpaa wurde gewählt, weil es leicht und gut kristallisiert, und analoge Winkel dabei ziemlich grosse Verschiedenheiten zeigen. Die rhombisch-bipyramidale K₂SO₄-reichen Kristalle waren gut ausgebildet, gross und durchsichtig. Sie verschlechterten sich mit der Zunahme des K₂CrO₄-Gehaltes, waren bei 40 Mol.-% des letzteren klein, verzerrt und schon denen des K₂CrO₄ ähnlich, um dann wieder grösser und besser ausgebildet zu werden. Die Unterss. der Zus., D.D. und der topischen Parameter führten zu dem Ergebnis, dass kein konstantes Verhältnis zwischen Gehalt an K₂CrO₄ der Mischkristalle und der Grösse der topischen Achsen besteht, dass man daher die topischen Achsen von Mischkristallen aus den Endgliedern, wie die der D.D., nicht mit der einfachen Mischungsformel berechnen kann. (Z. f. Kristall. 41. 611—24. 23/2. St. Petersburg.) ETZOLD.

J. O. Rosenberg, *Über die Nitrososchwefeleisenverbindungen und ihr Verhalten zu den Nitroprussiden*. II. Serie. (Vergl. Vf. Bihang till K. Svenska Vet. Akad. handlingar 5. Nr. 2 (1877), auch Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 28; C. 1905. I. 1129.) Die von ROUSSIN aus „Binitrososulfure de fer“ dargestellten

Verbb. können in folgende 3 Reihen geordnet werden: Erste Reihe mit I. bezeichnet: Verbb. von NO, S u. Fe mit H, bezw. Alkalien oder Erdalkalien. H-Verb. schwarzbraun, unl. in W., l. in K_2S ohne Entw. von H_2S ; die Salze schwarz, in W. l., in Ätherdampf zerfließlich. — Zweite Reihe mit II. bezeichnet: Verbb. von NO, S u. Fe mit H oder Metallen überhaupt. H-Verb. rotbraun, fast unl. in W., l. in K_2S unter Entwicklung von H_2S , im NH_3 -Dampf zerfließlich. Verbb. mit Alkalimetallen rot, ll. in W., unl. in Ä., mit den übrigen Metallen braun oder schwarz. Hierher gehört das ROUSSINSche Nitrosulfure sulfuré de fer = H II., ferner ROUSSINS Nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium = Na II. u. PORZCZINSKYs nitroschwefel-eisensaures Schwefelkalium = K II. Am II. geht schnell in Am I. über. — Dritte Reihe (III.) Verbb. von NO, S, Fe und einem Metall. ROUSSINS „Nitrosulfure de fer et de sodium“, flache rote Tafeln, unterscheidet sich scharf von Na II. durch seine leichte Löslichkeit in W., A. u. Ä. Verbb. der Reihe III. sind seit ROUSSIN nicht mehr kristallisierbar erhalten worden. Bei der Darst. der ROUSSINSchen Salze — Vf. geht auf die Arbeiten der einzelnen Forscher näher ein — zeigte es sich, daß die geringsten Abweichungen in den Mengen u. dem Gehalte der betreffenden Lsgg., in der Temperatur, Zeit, Umschüttelung etc. verschiedene Resultate ergaben. Zur Verhinderung der Oxydation wurden alle betreffenden Lsgg. unter sog. Sternöl gehalten, das z. B. in einer Schicht von 10 ccm eine $FeCl_2$ -Lsg. 5 Jahre lang gegen Oxydation zu schützen vermochte. Die ROUSSINSchen Salze sind, wenn ganz rein und trocken, entgegen der Annahme von z. B. DEMEL u. PAWEL an offener Luft haltbar; die Salze der Reihe II. werden leichter zers.; H I. und H II. können nicht haltbar gewonnen werden.

Zur Darst. einer neuen unl. Verb., des Nitrososchwefeleisens (?), A I. vorläufig genannt, die vielleicht die Muttersubstanz der ROUSSINSchen Salze darstellt, bringt Vf. je 200 ccm einer $\frac{2}{5}$ -n. $FeCl_2$ -Lsg. in drei in einer Kältemischung stehende Kolben, von denen jeder mit einem zu einer feinen Spitze ausgezogenen Einleitungsrohr, einem Ableitungs- und Einfüllungsrohr versehen und vorher mit CO_2 gefüllt war. Bei -1° leitet man aus einem KIPPSchen App. in einem raschen Strome unter zeitweiligem Umschwenken gereinigtes NO-Gas in den ersten Kolben, dann nach eingetretener Sättigung in den zweiten und so fort, und das überschüssige NO in dem ersten Kolben wird durch einen CO_2 -Strom weggeführt. Die schwarzbraune Fl. wurde dann durch CO_2 in einen durch eine Kältemischung abgekühlten Becher hinausgepresst und auf den Boden desselben aus einer Bürette $\frac{1}{10}$ -n. K_2S_3 geleitet, bis statt der kupferbraunen Klumpen sich ein schwarzes, feinkörniges Pulver (FeS) abschied. Das angewandte Mengenverhältnis näherte sich der Formel $4(2FeCl_2 + NO) + 3K_2S_3$. Die Fällung A I. enthält im Mittel 29,4% Fe, ist im feuchten Zustande etwa 24 Stdn. haltbar, zieht sich dabei zu einer käseartigen M. zusammen; die zu harten Klumpen eingetrocknete M. ist ziemlich haltbar. Die frisch gefällte Verb. A I., unl. in k., wl. in sd. W., unl. in A., Ä., verd. SS., löst sich in Alkalien und NH_3 unter allmählicher Dunkelfärbung u. B. der entsprechenden ROUSSINSchen Salze K I., Na I. und Am I.; ähnlich verhält sie sich auch gegen K_2S , Na_2S und $(NH_4)_2S$; färbt sich mit KCN unter teilweiser Lsg. blauviolett. — Zur Darst. einer Verb. K I. A, eines Zwischenprod. bei der B. von K I., werden in einem kleinen Kolben genau abgemessene Mengen von $FeCl_2$ und KNO_3 gemischt, die Färbungen der Mischung infolge Umsetzung des Ferronitrits beobachtet, bis die Entw. von nitrosen Dämpfen durch Jodstärkepapier zu erkennen ist, alsdann eine genau abgemessene K_2S_3 -Lsg. zugesetzt, der Kolben stark geschüttelt, 1 Minute in ein sd. Wasserbad gestellt, wobei die Temperatur bis zu $+85^\circ$ steigt, und dann K I. A rasch von der schwarzbraunen Lsg. von K I. abfiltriert. Die angewandten Proportionen sind $9FeCl_2 + 7KNO_3 + 5K_2S_3$. — Frisch gefällt ist K I. A graugrün, getrocknet bildet es harte, schwarzbraune Klumpen, unl. in k., wl. in sd. W., und

enthält nun Fe, S, O und N. — Während die Fällungen von A I. und K I. A sich nicht ohne Beimischung von K I. darstellen ließen, konnte eine davon freie *Verb.* K I. B, wohl identisch mit K I. A, auf folgende Weise, etwa nach dem Schema: $10K_2S_3 + 28FeCl_2 + 22KNO_3$, gewonnen werden. Zu 100 ccm $\frac{2}{5}$ -n. $FeCl_2$ läßt man 39 ccm $\frac{2}{5}$ -n. KNO_3 einströmen, gibt nach genau $1\frac{1}{2}$ Min. 128 ccm $\frac{1}{10}$ -n. K_2S_3 unter Umschwenken des Kolbens und dann 30 ccm $\frac{1}{30}$ -n. K_2S_3 , schwenkt einige Male um und filtriert rasch ab. Frisch ausgefällt eine graubraune, körnige Masse, getrocknet braunschwarze Klumpen, enthaltend Fe, S, O und N, mit KCN sich violettblau färbend. — Schliesslich erhielt Vf. noch eine dem Körper A I. ähnliche *Verb.* B I., etwa nach der Formel: $10FeS + 8K_2S_3 + 26KNO_3 + 46HCl$, indem 5 ccm einer $\frac{2}{5}$ -n. $FeCl_2$ in einem vorher mit CO_2 gefüllten Kolben mit 2,5 ccm HCl, dann nach Umschwenken schnell mit 6,5 ccm $\frac{2}{5}$ -n. KNO_3 , 15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. K_2S_3 , 2 ccm HCl, 10 ccm K_2S_3 , 0,5 ccm HCl und schliesslich 5—7 ccm K_2S_3 versetzt wurde. Der so erhaltene schwarzbraune Körper wird sogleich abfiltriert. (Archiv für Kemi 2. Heft 1. 1—36. 4/3. 1905. [14/12.* 1904].) ROTH-Breslau.

G. D. Hinrichs, *Bestimmung des absoluten Atomgewichtes von Bismut.* Der Vf. hat schon über den Zusammenbruch des STASSchen Systems geschrieben (vgl. z. B. S. 525) u. auf die Fehler aufmerksam gemacht, welche durch die Anwendung falscher At.-Gewichtszahlen in die besten Neubest. immer wieder hineingetragen werden. (Vergl. z. B. C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 34—36; C. 1900. II. 238.) Er hat auch Wege angegeben, auf denen man aus diesem „Labyrinth von Irrtümern“ herausfinden soll (vergl. The absolute Atomic Weights, Saint-Louis, 1901). Als Beispiel dafür wird in vorliegender Arbeit das „absolute“ At.-Gew. des Bi unter Berücksichtigung der letzten Best. von BIRKENBACH und GUTBIER, welche das Verhältnis Metall: Metalloxyd bestimmten, ermittelt.

I. Nach der Methode von STAS werden die gefundenen Analysenwerte, welche kleine Abweichungen von ganzen Zahlen darstellen und meist sowohl nach oben als nach unten neigen, als exakt angesehen.

II. Nach dem Vf. sind die analytischen Verhältnisse für dieselbe chemische Operation nicht identisch, auch die Mittel sind keine wahren Werte, denn sie sind, je nach der Methode verschieden. Z. B. ist das Mittel der analytischen Verhältnisse, erhalten bei der Oxydation des Metalles, etwas geringer als das bei der Reduktion des Oxyds erhaltene. Es erscheint daher zweckmässig die astronomische Methode, allmählicher Annäherung oder die Variation der Konstanten anzuwenden, indem man die ganzen Zahlen als erste Annäherung setzt und sie als absolutes At.-Gew. oder „Eichwert“ (étalons) ansieht, wonach Bi 208 wird, u. dann versucht, die Abweichungen aufzufinden, welche man notwendig hinzufügen muß, um die wahren Werte zu erhalten. Vorläufig müssen die ganzen Zahlen als richtig angesehen werden, bis die chemische Analyse positiv die wahre Abweichung bewiesen hat. Über das weitere Verf. und die Beziehung der Verhältniszahl $Bi_2 : Bi_2O_3 \rightleftharpoons 0,89655$, bzw. ihrer Änderung mit der Änderung des At.-Gew. vgl. das Original. In einer Tabelle werden nun alle bisherigen Zahlen zusammengestellt, daraus das Verhältnis $Bi_2 : Bi_2O_3$ berechnet und mit dem Eichwert 0,89655 verglichen. Man sieht dann, daß die analytischen Abweichungen fast s. um den Wert 0 gelagert, u. daß die kleinen zahlreicher als die grossen sind. Daraus folgt, daß das wahre analytische Verhältnis identisch ist mit dem berechneten Atomverhältnis, und daß das At.-Gew. des Bi wirklich 200 ist.

Diese Beziehungen lassen sich, wie es der Vf. im Original getan hat, durch eine graphische Darst. deutlich veranschaulichen. (Mon. scient. [4] 20. I. 169—74. März.) MEUSSER.

Ph. A. Guye, *Atomgewicht des Stickstoffs*. Zu den Schlusfolgerungen HINRICHS (S. 525 und vorst. Referat) aus der At.-Gewichtsbest. des Vfs. vom N ist zunächst darauf zu verweisen, daß weiter nichts analytisch festgestellt wurde, als daß das At.-Gew. des N nahe 14,00 und nicht größer als 14,02 ist u. die möglichen Fehlerquellen ausführlich diskutiert worden sind (vergl. The Journ. of Physical Chem. 3. 562—82; C. 1904. II. 396). Im übrigen stützen sich die Berechnungen auf mehrere analytische Methoden, die auch von verschiedenen Forschern ausgeführt worden sind. Wenn man auch praktisch rund $N = 14$ setzen kann gegen den gefundenen Wert 14,01 (14,009), so hält Vf. doch noch nicht die Zeit für gekommen, um die allgemeine Frage nach den At.-Geww. im Sinne HINRICHS zu diskutieren. (Mon. scient. [4] 20. I. 240. März.)

MEUSSER.

P. Ewers, *Über die von Polonium und Radiotellur ausgesandten Strahlungen*. Die positive Ladung der α -Strahlen ist erst relativ spät nachgewiesen und ihre primäre Natur nicht unbestritten. Vf. beschreibt eine ziemlich komplizierte Versuchsanordnung: Eine mit Polonium überzogene Cu-Platte im höchsten Vakuum isoliert und elektrostatisch geschützt steht einer mit dem Quadrantelektrometer verbundenen Platte gegenüber; ein Magnetfeld drängt die langsam bewegten, negativen Elektronen fort, die sonst die Wrkg. der α -Strahlen teilweise neutralisieren. Daß die beiden Strahlungen ihre Ladungen erst im Gasraum erhalten, scheint bei der Versuchsanordnung sehr unwahrscheinlich. Aus dem Einfluß des Magnetfeldes und einer elektrischen Feldkraft berechnet sich für die negativen Teilchen eine Geschwindigkeit von $3,25 \cdot 10^9$ cm pro Sekunde u. das Verhältnis $\frac{e}{m}$ zu $1,48 \times 10^7$ abs. E., ein Wert, der mit dem sonst für Elektronen gefundenen gut übereinstimmt. 1 qcm des benutzten Poloniumpräparates sendet pro Sekunde $5,1 \times 10^7$ α -Teilchen nach allen Seiten aus. Vf. berechnet, daß die von 1 qcm in einem Jahr abgegebenen He-Menge kaum nachgewiesen werden kann. (Physikalische Ztschr. 7. 148—52. 1/3. 1906. [Dezbr. 1905.] München. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.)

W. A. ROTH-Berlin.

D. Tommasi, *Elektrolytische Darstellung von schwammigem Zinn*. (Z. f. Elektroch. 12. 145—46. 2/3. — C. 1906. I. 645.)

SACKUR.

A. Chilesotti, *Über die elektrolytische Reduktion der Molybdänsäure in saurer Lösung*. Die Verss. wurden in der Voraussicht angestellt, eine tiefere Oxydationsstufe des Molybdäns zu erhalten, besonders da der Vf. (Gaz. chim. ital. 34. II. 493; C. 1905. I. 597) wie J. BRAUN (Dissertation, Berlin 1904) komplexe dreiwertige Mo-Verbb. dargestellt hatten. Es wurde zunächst die Reduktion in salzsaurer Lsg. an Hg-Kathoden untersucht. Die Ausbeute wurde durch Vergleich der in einem Cu-Voltmeter abgeschiedenen Menge Cu u. des an der Kathode entwickelten Volumens H_2 bestimmt. Die Titration der reduzierten Lsg. mit $KMnO_4$ zeigte, daß innerhalb der nicht zu vermeidenden Versuchsfehler der zu wenig entwickelte H_2 nur auf Rechnung der reduzierten Molybdänsäure zu setzen ist. Anoden- u. Kathodenraum waren durch eine Tonzelle getrennt. Bei Stromstärken von 0,5—2 Amp. entstand stets eine rote Lsg. des Trichlorids, und zwar nahm die Gesamtausbeute mit abnehmender Stromdichte zu, ebenso mit wachsendem Molybdänsäuregehalt. Ein einfacher Zusammenhang mit der Konzentration der HCl (2—9 n.) scheint nicht zu bestehen, vielmehr scheint mit deren Veränderung eine Änderung des Reduktionsmechanismus einzutreten. Wahrscheinlich wird durch eine geringe HCl-Konzentration die Abscheidung von Mo-Amalgam begünstigt, welches seinerseits stark reduzierend wirkt; andererseits scheint in der verd. S. an der Kathode ein schwer löslicher Stoff, etwa ein Mo-Oxyd, zu entstehen, welches als Diaphragma wirkt und

daher die Stromausbeute herabsetzt. Temperaturerhöhung vermehrt die Gesamt- ausbeute, doch wird der Gang der Kurve Stromausbeute-Zeit merklich modifiziert, indem bei höherer Temperatur die Reduktion in der ersten Periode nicht so stark abnimmt wie bei der tieferen.

Außer Hg wurden Bleche aus platinierem und glattem Pt, aus Pb u. Sn als Kathoden verwendet. Bei allen ist die Reduktion stärker als am Hg, am höchsten am Pb, an welchem die Stromausbeute fast 100 % beträgt. Da Pt nur eine geringe Überspannung besitzt, so hätte es nach der HABERSchen Theorie die geringste reduzierende Wrkg. ausüben müssen. Auch TAFEL u. NEUMANN fanden (Z. f. physik. Ch. 50. 641; C. 1905. I. 791), daß Hg und Pb trotz gleicher Überspannung nicht gleichmäßig reduzieren. Pb und Sn vermögen auch ohne Anwendung des Stromes eine salzsaure Lsg. von Molybdänsäure zu reduzieren. An platinierem Pt geht die Reduktion nur bis zum fünfwertigen Mo, allerdings mit besserer Ausbeute als am blanken, vor sich. Offenbar tritt hier eine Rk. mit dem entladenen H₂ ein, die durch das platierte Pt katalytisch begünstigt wird. Eine entsprechende Reduktion wurde auch durch gasförmigen H₂ bei Ggw. von Pt-Schwarz erzielt.

In schwefelsaurer Lösung sind die Erscheinungen andere als in salzsaurer, wenigstens am Pb, das sich infolge der Unlöslichkeit des PbSO₄ wie eine unangreifbare Elektrode verhält. Die schwefelsauren Lsgg. färben sich während der Reduktion zuerst blau, dann braun und endlich tief olivengrün und werden an der Luft rasch braunrot. Ähnlich wie Schwefelsäure verhält sich auch Oxalsäure. Auffallend ist die Analogie der Stromausbeutekurven mit denen, die LÖB u. SCHMITT bei der Reduktion des m-Nitrotoluols erhalten hatten (Z. f. physik. Ch. 34. 641; C. 1900. II. 848). (Z. f. Elektroch. 12. 146—66. 2/3. Elektrochem. Lab. des Ro. Museo Industriale Italiano di Torino.) SACKUR.

A. Gutbier u. A. Krell, *Über Derivate des Palladosammins*. (Fortsetzung von S. 181.) Ebenso wie bei den alkylierten Anilinen ist die Neigung zur B. von Doppelsalzen zwischen Palladohalogeniden und Benzylamin, bzw. Dibenzylamin besonders groß. Benzylamin verhält sich aber gegen neutrale wss. Chloro- oder Bromopalladit-Lsg. wie ein aliphatisches Amin oder NH₃, indem sich ein schwach gefärbter, in überschüssigem Benzylamin l. Nd. bildet, aus dem die entsprechende S. das Palladosamminderivat fällt. — Pyridin u. α-Pikolin geben gelbe, im Überschuss l. Ndd., die durch SS. wieder abgeschieden werden können. Den von ROSENHEIM und MAASS beschriebenen himbeerroten Nd. konnten die Vff. nicht erhalten (Z. f. anorg. Ch. 18. 381; C. 99. I. 429).

Palladochlorid-benzylaminchlorhydrat, PdCl₂·2C₆H₅·CH₂·NH₂·HCl, Nadeln oder goldbraune Blättchen aus der Mischung der Komponenten u. Umkristallisieren aus verd. HCl oder A. — *Palladobromid-benzylaminbromhydrat*, PdBr₂·2C₆H₅·CH₂·NH₂·HBr, dunkelrote Nadeln oder Blättchen. — *Palladochlorid-dibenzylaminchlorhydrat*, PdCl₂·2(C₆H₅·CH₂)₂NH₂·HCl, je nach der Darst. dunkelrote Blättchen oder braune Nadeln. — *Palladobromid-dibenzylaminbromhydrat*, PdBr₂·2(C₆H₅·CH₂)₂NH₂·HBr, wie vorher rotbraune Nadeln oder Blättchen. — *Pallado-(di)-benzylaminchlorid*, Pd[C₆H₅·CH₂·NH₂]₂Cl₂, aus der neutralen wss. Lsg. des Chloropalladits mit überschüssiger Base auf Zusatz von HCl als gelbe Blättchen. — *Pallado-(di)-benzylaminbromid*, Pd[C₆H₅·CH₂·NH₂]₂Br₂, wie voriges in gelben Blättchen. — *Pallado-(di)-dibenzylaminchlorid*, Pd[(C₆H₅·CH₂)₂NH₂]₂Cl₂, goldgelbe Blättchen. — *Pallado-(di)-dibenzylaminbromid*, Pd[(C₆H₅·CH₂)₂NH₂]₂Br₂, goldgelbe Blättchen. — *Pallado-(di)-pyridinchlorid*, Pd[C₅H₄N]₂Cl₂, gelber mkr. Nd. — *Pallado-(di)-pyridinbromid*, Pd[C₅H₄N]₂Br₂, goldgelber Nd. — *Pallado-(di)-α-pikolinchlorid*, Pd[CH₃·C₆H₄N]₂Cl₂, gelbe Blättchen. — *Pallado-(di)-α-pikolinbromid*, Pd[CH₃·C₆H₄N]₂Br₂, gelbrote Blättchen. — *Pallado-(di)-chinolinchlorid*, Pd[C₉H₇N]₂Cl₂, gelber Niederschlag. — *Pallado-(di)-chinolinbromid*,

$\text{Pd}[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}]_2\text{Br}_2$, rotbraune mkr. Blättchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 616—21. 24/2. [29/1.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSEK.

K. Friedrich, *Das System Kupfer und Arsen*. Vf. entwarf für Legierungen von Kupfer (elektrolytisch dargestelltes, chemisch reines) und Arsen (mit 0,23% Glührückstand) mit Gehalten von 100—56% Cu herab — eine Legierung mit höherem As-Gehalt war beim Zusammenschmelzen nicht zu erreichen — das Schmelzdiagramm, wozu sich der von ihm angegebene Gasflamofen (Z. f. angew. Ch. **16**. 857. 1077; C. **1093**. II. 925. 1408) bestens bewährte. Das Diagramm zeigt neben einer Schmelzkurve vier Horizontale. Davon sind drei als eutektische Gemische anzusprechen. Sie liegen bei 683, 711, bezw. 603°. Für die vierte Horizontale (307°) mangelt es zur Zeit noch an einer Erklärung. Die Schmelzkurve hat ein sichtbares und ein verdecktes Maximum. Bei dem ersten scheidet sich die Verb. Cu_3As aus, der dem letzteren entsprechenden Verb. wurde die Formel Cu_5As_2 zugesprochen. Die Existenz dieser Verbb. ist also als gesichert zu betrachten, dagegen muß die B. von Cu_6As (in der Natur als Algodonit vorkommend), sowie von Cu_4As beim Zusammenschmelzen der beiden Elemente bestritten werden. Ebenso wenig kann sich beim Schmelzen die in der Natur als Whitneyit vorkommende Verb. Cu_6As ausscheiden; die Unterss. reichen nicht aus, um über die Existenz der Verb. Cu_3As_2 zu entscheiden. — Die mikroskopische Unters. der Schiffe bestätigt die aus dem Schmelzdiagramm gezogenen theoretischen Schlußfolgerungen.

In Cu-As-Legierungen ist das As verhältnismäßig locker gebunden, As-reiche Legierungen verlieren den weitaus größten Teil ihres As-Gehalts schon bei mehrstündigem Erhitzen der gepulverten Legierung auf ca. 300°. LIPPERTS Angabe, daß die Verb. Cu_5As_2 beim Glühen im H-Strome nur so viel As abgibt, daß die Verb. Cu_3As zurück bleibt, erscheint durch die Unterss. des Vfs. widerlegt. Letztere bestätigen vielmehr die bekannte Tatsache, daß die bei der trocknen Kobalt-Nickelprobe zurückbleibende As-Verb. des Cu in der Hitze mehr As abgibt als der Verb. Cu_3As entspricht. Beim Abschrecken As-reicher Legierungen (bis zu 73% Cu) in W. oder Öl scheidet sich nahezu reines As als brauner Schlamm aus.

Legierungen mit weniger als 70,88% Cu färben sich mit einer ammoniakal. Lsg. von Kupferammoniumchlorid in kurzer Zeit rot, Cu-reichere Legierungen bleiben ungefärbt. — Legierungen der Zus. Cu_3As lassen sich durch einen leichten Hammerschlag zertrümmern, solche mit höherem Gehalt an Cu sind weniger spröde, solche von über 85% Cu sind sehr zäh. (Metallurgie **2**. 477—95. 1905. Sep. vom Vf. Freiberg i. S. Metallograph. Lab. d. Bergakademie.) BLOCH.

K. Friedrich u. A. Leroux, *Blei und Schwefel* (II.). Es wurde für Legierungen von Pb und S (dargestellt durch Zusammenschmelzen von chemisch reinem Pb u. reinstem natürlichen Bleiglanz) mit einem S-Gehalt von 0,6—13,5% das Schmelzdiagramm ausgearbeitet nach der im vorsteh. Ref. angegebenen Methode. Das Diagramm zeigt neben einer bei ca. 327° liegenden Horizontalen nur ein einziges Kurvenstück. Auf diesem scheidet sich der Körper PbS ab, dessen Kristallisation bei 1103° beginnt. Der Ast, welcher der beginnenden Ausscheidung des Pb entspricht, konnte nicht aufgefunden werden. Soweit die Schmelzkurve festgelegt ist, zeigt sie nirgends ein Maximum; ebenso zeigt die Horizontale nirgends eine Unterbrechung. Es ist somit die Angabe von BREDBERG (LIEBIGS Ann. **9**. 274) widerlegt, daß sich beim Zusammenschmelzen von Pb und *Bleisulfid* die Verbb. Pb_3S und Pb_2S ausscheiden, und seine Ansicht, daß sich noch andere Verbb. bilden können, trifft nicht zu. Diese aus dem Schmelzdiagramm gezogenen Schlußfolgerungen finden in den Schlibbildern ihre volle Bestätigung. — Hervorgehoben sei noch die Bestätigung, daß sich PbS beim Schmelzen in hoher Temperatur als

solches verflüchtigt, und daß die bei Schmelzprozessen in Ggw. von Pb und PbS auftretenden Pb-Verluste durch Verflüchtigung hauptsächlich auf Rechnung des PbS zu setzen sind. (Metallurgie 2. 536—39. 1905. Freiberg i. S. Metallograph. Lab. d. Bergakademie.) BLOCH.

Organische Chemie.

James Campbell Brown, *Die kritische Temperatur und der Wert $\frac{M \cdot L}{\Theta}$ für einige Kohlenstoffverbindungen.* Vf. bestimmte die kritischen Temperaturen von einigen organischen Substanzen. Die mit der Fl. gefüllte Röhre aus Natronglas wurde in einem Luftbade erhitzt und die Temperatur abgelesen, bei der der Meniskus verschwand. Die Ergebnisse sind folgende:

Substanz:	Θ°	Substanz:	Θ°
<i>Isopropylalkohol</i>	243,47	<i>Propylisovaleriat</i>	335,93
<i>Isobutylalkohol</i>	277,63	<i>Isobutylisobutyryl</i>	328,74
<i>Sek. Butylalkohol</i>	265,19	<i>Isobutylbutyryl</i>	338,25
<i>Isoamylalkohol</i>	309,77	<i>Isoamylpropionat</i>	338,24
<i>Tert. Amylalkohol</i>	271,77	<i>Isobutylisovaleriat</i>	348,25
<i>n. Heptylalkohol</i>	365,3	<i>Isoamylbutyryl</i>	345,68
<i>n. Oktylalkohol</i>	385,46	<i>Äthylcaprylat</i>	385,56
<i>Sek. Oktylalkohol</i>	364,12	<i>Äthylenamylat</i>	400,81
<i>n. Buttersäure</i>	354,74	<i>o-Xylol</i>	362,95
<i>Isobuttersäure</i>	336,25	<i>m-Xylol</i>	349
<i>n. Valeriansäure</i>	378,87	<i>p-Xylol</i>	348,5
<i>Isovaleriansäure</i>	360,68	<i>Mesitylen</i>	370,5
<i>Äthylisovaleriat</i>	314,87	<i>Cymol</i>	385,15
<i>Isoamylacetat</i>	326,18		

Mit Hilfe dieser Zahlen wurden die Werte $\frac{M \cdot L}{\Theta}$ berechnet (cf. S. 807). (J. Chem. Soc. London 89. 311—15. Februar. Liverpool. Univ.) SACKUR.

H. Cousin, *Über die Fettsäuren des Gehirnlecithins.* Das zur Unters. benutzte Lecithin wurde aus bei niedriger Temperatur getrocknetem Ochsenhirn nach den Angaben von THUDICHUM dargestellt, mit der Abänderung, daß die Chlorkadmiumverb. des Lecithins in Bzl.-Lsg. 48 Stdn. mit frisch gefällttem Silberoxyd behandelt, das abgeschiedene AgCl u. CdO durch Filtration entfernt und das Lecithin durch Abddestillieren des Bzl. isoliert wurde. Bei der Verseifung des Lecithins durch alkoh. Natronlauge wurden Cholin, Glycerophosphorsäure u. ein Gemisch von Fettsäuren erhalten. Letzteres bestand aus einem Gemisch von 2 Thn. Palmitin- und 1 Teil Stearin-, Ölsäure und Fettsäuren einer noch ungesättigteren Fettsäurereihe, als der Ölsäurereihe, auf die Vf. später zurückkommen wird. Das Gehirnlecithin gleicht bis auf die letztgenannten ungesättigten Fettsäuren also völlig dem Eierlecithin. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 225—30. 1/3. [7/2.*]) DÜSTERBEHN.

R. Ischidzu u. T. Inouye, *Über die Zersetzung des Urotropins (Hexamethylentetramins).* Die Vf. studierten die quantitative Zers. des Urotropins, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, besonders durch SS. (kochende HCl und Essigsäure, verd. H_2SO_4 und HCl, verd. Essig-, Milch-, Bernstein- u. Salicylsäure u. durch japanischen Saké). Sie stellten fest, daß bei Zers. durch SS. die C-Atome hauptsächlich in Formaldehyd u. CO_2 übergehen, daß bei mäßiger Einw. von HCl oder Essigsäure bei einer gewissen

Zeitdauer je 2 Mol. NH_3 und Methylamin auf 1 Mol. Urotropin gebildet werden, daſs das Wesen der Rk. und die Menge der einzelnen Zersetzungsprodd. von der Menge der SS., ihrer Konzentration, der Einwirkungstemperatur u. der Einwirkungsdauer abhängig sind. Mit der Temperatur, der Zeitdauer u. der Konzentration der S. nimmt die B. von NH_3 zu, die B. von Methylamin ab. Die Menge des zu gewinnenden *Methylamins* ist so groſs, daſs eine praktische *Darst.* darauf gegründet werden kann. — Bei der Dest. des Urotropins mit verd. HCl oder H_2SO_4 findet sich im Destillat Formaldehyd (95 Tle. auf 100 Tle. Urotropin, theoretisch 128 : 100). — Bei Zers. mit *Saké* wirken in erster Linie die darin enthaltenen freien organ. SS., Bernsteinsäure, Milchsäure, Essigsäure, doch sind wohl noch andere Ursachen der Zers. vorhanden.

In alkal. Fl. ist Urotropin beständiger als in neutralen; schon beim Kochen mit W. spaltet es Formaldehyd ab. — Beim Aufbewahren des *Saké* unter Urotropinzusatz wird eine nicht unbedeutende Menge Formaldehyd gebildet; aus derartigem *Saké* destilliert eine noch gröſsere Menge Formaldehyd ab, als gewöhnlicher *Saké* enthält. (Journ. of the Pharmac. Soc. of Japan 1906. 1. Jan.) BLOCH.

Heinrich Goldschmidt und Einar Sunde, Über Esterbildung. In der vorliegenden Arbeit werden eine Reihe von Verss. besprochen, die über die Esterbildung mit A. bestimmter gleichartiger Beschaffenheit (gleichem geringen W.-Gehalt) ausgeführt worden sind, u. die ein Bild über die verschiedene Wrkg. von SS. als Katalysatoren geben. Der Einfluss des W. machte sich dahin bemerkbar, daſs in allen Reihen die Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender W.-Menge fallen. Zur Esterbildung sind *Essigsäure*, *Phenylelessigsäure*, *Dichloressigsäure* und *Trichloressigsäure*, u. als Katalysatoren HCl, *Pikrinsäure* u. die letzteren beiden SS. herangezogen worden, die ihre Wrkg. in derselben Reihenfolge ausüben.

Diskussion der Resultate. Alle Verss. zeigen, daſs die Esterbildung im wesentlichen eine solche erster Ordnung ist, die jedoch durch die W.-B. etwas geändert wird. Der verzögernde Einfluss des letzteren ist bei stärkerem Katalysator gröſser; der Abfall der Konstanten ist auch von der Natur der zu veresternenden S. abhängig u. bei der Esterifizierung der *Dichloressigsäure* stärker als bei den übrigen SS. Das Verhältnis der mit $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. von HCl und *Pikrinsäure* erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für Veresterung der *Phenylelessigsäure* ist $0,45 : 0,0508 = 8,8$, für die der *Essigsäure* $1,15 : 0,11 = 10,5$. Dieselben Verhältnisse für *Pikrinsäure* und Trichloressigsäure sind in alkoh. Lsg. $0,0508 : 0,00587 = 8,6$ und $0,11 : 0,011 = 10$, während die letztere S. in wss. Lsg. zu den starken gehört. Das gleiche Verhältnis für Tri- u. Dichloressigsäure bei Essigsäure ist 4,4. Die Vf. untersuchen nun, ob die Esterifizierungskonstanten, die unter der katalytischen Wrkg. verschiedener SS. erhalten werden, als Maſs der Ionenkonzentration und des Dissoziationsgrades dieser SS. in alkoh. Lsg. zu betrachten sind. Es stellt sich dabei allerdings heraus, daſs ein Zusammenhang besteht, daſs aber Proportionalität zwischen den Gröſsen nicht vorhanden ist. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten steigt schneller als das der Dissoziationsgrade. Die Konzentration des Katalysators macht sich im Falle der HCl und wahrscheinlich auch bei *Sulfosalicylsäure* dahin geltend, daſs zwischen ihr u. Rk.-Geschwindigkeit ziemlich Proportionalität besteht; daraus ergibt sich, daſs zwischen der letzteren Gröſse u. der Konzentration der H-Ionen keine Proportionalität besteht, insofern die *K.* bei alkoh. HCl sehr von der Konzentration abhängt. Bei den schwächeren SS. tritt die Proportionalität nicht mehr auf, auch wenn eine Beziehung nicht zu verkennen ist.

In Versuchsreihen mit Zusatz von Anilinsalzen der Katalysatoren, welche durch besondere Konstanz der *k*-Werte ausgezeichnet sind, erkennt man, daſs dieser Zusatz die Geschwindigkeit herabdrückt, u. daſs in Übereinstimmung mit der Theorie

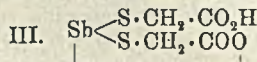
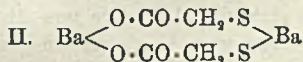
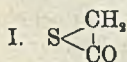
die Geschwindigkeit der Pikrinsäurewrkg. weniger als die der Trichloressigsäure beeinflusst wird. Im Gegensatz zu den Verss. ohne Salzzusatz bleibt das Verhältnis der Geschwindigkeitkonstanten hinter dem der Dissoziationsgrade zurück. Die Verss. bestätigen aber auch, daß eine Beziehung zwischen Esterifizierungsgeschwindigkeit und Konzentrationen der H-Ionen aber keine Proportionalität besteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 711—25. 24/2. [27/1.] Christiana. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Maurice François, *Über die Darstellung des Acetamids*. Das Verfahren von ROORDA SMIT (Bull. Soc. Chim. Paris 24. 539), Dest. des neutralen Ammoniumacetats unter n. Druck, liefert nur 28,1% Ausbeute an Acetamid, während 72,08% an NH_3 verloren gehen. Wie Vf. gefunden hat, verläuft die B. des Acetamids in 2 Phasen; zuerst spaltet sich das neutrale Ammoniumacetat in Diacetat und NH_3 , worauf das Diacetat unter Abspaltung von W. und Essigsäure in Acetamid übergeht. Geht man anstatt vom neutralen vom sauren Ammoniumacetat aus, so steigt die Ausbeute an Acetamid auf 45,3%; 54,77% des NH_3 gehen auch hier noch verloren. Vermeidet man jedoch die Dest. der ammoniumacetatreichen, sirupösen Flüssigkeiten durch Verwendung eines Rückfluskkühlers u. umgeht die Destillation des gebildeten Acetamids, so läßt sich eine Ausbeute von 91,7% erzielen bei einem Verlust von nur 9,26% NH_3 . — Das vom Verfasser ausgearbeitete Verfahren ist folgendes. Man löst in einem großen Kolben 1060 g grob pulverisiertes Ammoniumsesquicarbonat in 2000 g Eg, verschließt den Kolben mit einem dreifach durchbohrten Stopfen aus gebranntem Ton (Kautschuk wird von den Acetamidämpfen stark angegriffen), führt durch die eine Öffnung eine Sicherheitsröhre, durch die zweite ein Thermometer, durch die dritte ein im stumpfen Winkel gebogenes Trichterrohr und dichtet den Stopfen mittels Asbest und Gips. Die letztgenannte Trichterröhre wird mit einem schräg aufwärts gerichteten Kühler u. dieser wieder mit einem abwärts gerichteten verbunden, ebenfalls unter Vermeidung von Kautschuk. Der erstere Kühler hat die Form eines LIEBIGSchen Kühlers mit weitem Innenrohr und geringem äußeren Kühlraum, an dem das Wassereintrittsrohr fehlt, und dessen Kühlflüssigkeit nicht aus W., sondern zu Beginn der Dest. aus Eg, später aus Anilin besteht. Nachdem dieser ganz aus Glas hergestellte Rückfluskkühler zu $\frac{2}{3}$ mit Eg. gefüllt u. die Röhre, aus der für gewöhnlich das Kühlwasser abfließt, mit einem 60 cm langen Steigrohr verbunden ist, beginnt man den Kolbeninhalt zu erhitzen, u. zwar so lange, bis nichts mehr übergeht. Man wechselt jetzt den Rückfluskkühler durch einen anderen mit Anilin beschickten aus und setzt die Dest. fort, bis das Thermometer auf 220° gestiegen ist. Der Inhalt des Destillationskolbens besteht nunmehr aus reinem, kaum gelb gefärbten Acetamid. Das zwischen 140 u. 222° übergende Destillat ist nahezu reine Essigsäure, die zu einer neuen Operation benutzt werden kann. — Das nach dem neuen Verf. gewonnene Acetamid ist reiner als das destillierte, da das bei der Dest. in geringer Menge entstehende Acetonitril bei dem neuen Verf. in dem Maße, wie es entsteht, entfernt wird. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 230—37. 1/3. [7/2.*]) DÜSTERBEHN.

Peter Klason u. Tor Carlson, *Zur Kenntnis der Thioglykolsäure*. Entgegen BILMANN (LIEBIGS Ann. 339. 351; C. 1905. II. 25) zeigt die Reindarst. der Thioglykolsäure aus Chloressigsäure und KSH keine Schwierigkeit; man kann sie sogar in fast 100%iger Ausbeute erhalten, wenn man den sauren Charakter der durch KSH teilweise in KS-übergeführten SH-Gruppe durch starke Hydrolyse des SK-Komplexes stärker zur Geltung kommen läßt, besonders ein mehr verd. KSH anwendet und also verfährt: Man setzt eine Lsg. von 100 g Chloressigsäure in 500 ccm W. allmählich unter Umrühren zu einer etwa 15%ig. Lsg. von KSH (2 Mol.), erhitzt $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade, setzt eine konz. Lsg. von 1 Mol.-Gew. krist.

BaCl₂ u. danach etwa 1¼ Mol. 25%iges NH₃ zu, reibt, wenn nach einigen Stunden keine Kristallisation stattgefunden hat, mit dem Glasstab, schüttelt zugleich kräftig, wäscht das ausgeschiedene Ba-Salz mit W., behandelt es mit dem Dreifachen seines Gewichts 12%ig. HCl, äthert dreimal aus u. fraktioniert im Vakuum. — Kp₁₆. 107 bis 108°, D²⁰. 1,3253, Nadeln, F. 16,5°, Dissociationskonstante K. = 0,0291, kondensiert sich durch Wasserabspaltung (Vakuumdest.) zu verschiedenen Prodd., deren Zus. zwischen der von kondensierter Thioglykolsäure und von *Thioglykolid* (I.) liegt. Eigenschaften einzelner isolierter Kondensationsprodd. sind im Original beschrieben (wahrscheinlich verhält sich auch Glykolsäure bei der Kondensation gleich).

Ba-Salz, BaS·CH₂·COO + 3H₂O; glänzende, tafelförmige, monosymmetrische Kristalle; 100 Teile W. von 17° lösen 0,85 Tle.; kristallisiert trotz der Schwerlöslichkeit bisweilen nicht aus (vielleicht infolge anfänglicher B. von (II.), welches dann in das wl., laktonartige Salz BaS·CH₂·COO übergeht). — Die Unters. des Sb- und As-Salzes ergab ein etwas anderes Resultat als dasjenige von ROSENHEIM und DAVIDSOHN (Z. f. anorg. Ch. 41. 231; C. 1904. II. 1107). — Antimonsalz (III.)



entsteht aus Antimonchlorid (1 Mol.), gelöst in verd. HCl, u. Thioglykolsäure (3 Mol.) beim Konzentrieren im Vakuum oder durch Lösen von Sb₂O₃ in konz., wss. Lsg. von Thioglykolsäure; weiße, monosymmetrische Kristalle, wl. in k. W.; ll. in SS.; beim Versetzen der wss. Lsg. mit alkoh. KOH geht alles Sb in unl. Kaliumantimonit über; das Sb ist somit nur schwach komplex gebunden. Arsensalz, As(SCH₂·CO₂H)₃; aus einer Lsg. von As₂O₃ in HCl und reiner Thioglykolsäure; doppeltbrechende, rhombische(?) Kristalle, swl. in k. W., ll. in SS. — Platinsalz, Pt(SCH₂·CO₂H)₂, *Platothioglykolsäure*, aus K₂PtCl₄-Lsg. und Thioglykolsäure, rote, harte M., unl. in W. u. SS.; ll. in Alkalien; die meisten übrigen Salze dieser S. sind unl. — *Äthylester der Thioglykolsäure*, Kp₁₇. 55°, D¹⁵. 1,0964. — *Amid*; aus dem Äthylester u. konz. NH₃ im zugeschmolzenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur u. in einer N-Atmosphäre; weiße, schwach und unangenehm riechende Nadeln, F. 52°, ll. in W. u. A.; wird an der Luft bald zu Dithioglykolamid oxydiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 732—38. 24/2. [15/2.])

BLOCH.

Peter Klason u. Tor Carlson, *Über die volumetrische Bestimmung von organischen Sulphydraten und Thiosäuren*. Die Vff. zeigen, daß die Rk. zwischen organ. Sulphydraten (*Merkaptanen*, *Thiophenolen* und *Thiosäuren*) und Jodlg. unter gewissen Umständen quantitativ nach der Gleichung: 2R·SH + J₂ = R₂S₂ + 2HJ verläuft (nur *Rhodanwasserstoff* verhält sich indifferent gegen J), daß die Anwesenheit von Dicarbonat hierbei nicht nur überflüssig ist, sondern sogar Veranlassung geben kann zu einer mehr oder weniger weitergehenden höheren Oxydation (Thioglykolsäure, Thiocetsäure), und daß endlich die aromatischen Sulphydrate so starke SS. sind, daß sie mit Alkalien in alkoh. Lsg. neutrale Salze geben und infolge dessen mit Alkali und Phenolphthalein als Indikator titriert werden können; bei den aliphatischen Sulphydraten ist die Indikation undeutlich, und bei der Thioglykolsäure versagt die Titrierung der SH-Gruppe auch in alkoh. Lsg. — Zur Ausführung der Best. — bei aliphatischen Sulphydraten ist die Best. schwieriger als bei aromatischen, verläuft aber auch quantitativ — löst man nicht mehr als 2 g der Verb. in 100 ccm A. (es muß so viel A. anwesend sein, daß das entstandene Disulfid sich in Lsg. hält) und titriert direkt mit wss. ¼-n. Jodlg. bis zu schwacher Gelbfärbung. — *Thiocetsäure* ist noch stärker als Essigsäure u. gibt scharfe Indi-

kation mit Alkalien in alkoh. Lsg. Durch kombinierte jodometrische und alkali-metrische Best. kann ein, wie es scheint, sich immer vorfindender Gehalt an Essigsäure in ihr bestimmt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 738—42. 24/2. [15/5.])
BLOCH.

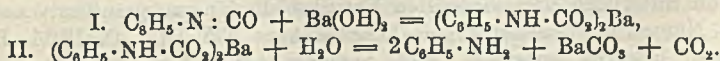
Percival Smith Barlow, *Der osmotische Druck von Zuckerlösungen in Mischungen von Äthylalkohol und Wasser.* (J. Chem. Soc. London 89. 162—66. Februar. Cavendish. Lab. Cambridge. — C. 1906. I. 455.)
SACKUR.

H. P. Barendrecht, *Enzymwirkung II.* Im Ref. S. 823 muß der Satz Zeile 31 von oben und folgende lauten: Auf Rohrzucker wirkt das Invertin der Milchezuckerhefe (strahlende Glucose allein) anders als das der gewöhnlichen Hefe (strahlende Glucose und Lävulose).
BLOCH.

Samuel Chadwick, John Edwin Ramsbottom u. David Leonard Chapman, *Die Wirkung von ultraviolettem Licht auf feuchtes und trockenes Kohlendioxyd.* (cf. S. 339.) Trockenes CO₂ wird durch ultraviolettes Licht teilweise in CO u. O zerlegt. Unter den gewählten Versuchsbedingungen liefs es sich nicht feststellen, ob der entwickelte O zum Teil aus Ozon besteht. Feuchtes CO₂ wird nicht zersetzt. Der Einfluß des W.-Dampfes scheint auf der Wrkg. zu beruhen, welche er auf die Schwingungen der Elektronen in den Atomen der Molekeln ausübt. Die von CHAPMAN u. BURGESS entdeckte Induktionsperiode einer Mischung von Cl und H bestätigt diese Hypothese. (Proceedings Chem. Soc. 22. 23. [18/1.*])
SACKUR.

Ezio Comanducci, *Über die Löslichkeit der Harnsäure in Kieselsäure, in Natriummetasilikat und in destilliertem Wasser.* Destilliertes W. löst im Verlaufe eines Tages größere Mengen von Harnsäure (Präparat von KAHLBAUM, Harngrües, Nierensteine) als W., das 0,076 % SiO₂ oder 0,120 % Na₄SiO₃ enthält. Die von V. GAUTHIER angegebene Löslichkeit der Harnsäure in dem Mangiatorellawasser (Calabria, Avanti! 1904. 15. September) ist möglicherweise durch die langsame Zers. der Harnsäure während des Vers. und der successiven Lösung der Spaltprodd. erklärbar. (Boll. Chim. Farm. 45. 108—11. Febr. 1906. [Dezbr. 1905.] Neapel Ist. Chim. Farm. R. Univ.)
RONA.

E. Mohr, *Zweite Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion.* (Vgl. J. f. pr. Chem. [2] 72. 297; C. 1905. II. 1534.) *Über die Einwirkung von kalten, verdünnten Alkali- und Erdalkalilaugen auf Phenylisocyanat.* VAN DAM und ABERSON (Rec. trav. chim. Pays-Bas 19. 318; C. 1901. I. 214) haben angegeben, daß Phenylisocyanat, C₆H₅·N : CO, bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkalien nur sehr langsam verseift wird. Diese Angabe gründet sich auf die Beobachtung, daß unter den angegebenen Verhältnissen keine oder nur spurenweise B. von Carbonat erfolgt. Nun hat aber der Vf. gefunden (J. f. pr. Chem. [2] 71. 147; C. 1905. I. 818), daß beim Schütteln von Phenylisocyanat mit überschüssiger eiskalter, sehr verd. Kalilauge der stechende Geruch des Phenylisocyanats im Verlaufe weniger Minuten vollständig verschwindet. Diese Sachlage wird jetzt vom Vf. aufgeklärt. Die Einw. der Alkalien auf Phenylisocyanat verläuft in zwei Phasen, z. B.:



Die erste Rk., B. von phenylcarbaminsäurem Salz, vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell, die zweite hingegen, die Verseifung des phenylcarbaminsäuren Salzes, viel langsamer; bei Siedetemperatur verläuft auch sie sehr schnell.

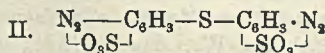
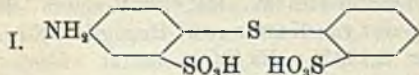
Eine frisch bereitete Lsg. von phenylcarbaminsäurem Salz gibt mit Chlorkalk keine Anilinrk., und die ältere Angabe des Vfs. über den positiven Ausfall dieser Rk. bezog sich auf Phenylcarbaminsäure, welche entweder schon mehrere Stunden alt oder angesäuert und wieder alkal. gemacht worden waren.

Das *phenylcarbaminsäure Barium*, bezüglich dessen Darst. u. Analyse auf das Original verwiesen sei, enthält mindestens 1 Mol. Kristallwasser; trocknet man das Salz bei 100—110°, so hinterbleibt fast reines Bariumcarbonat.

Bei der Einw. von SS., selbst CO₂, auf phenylcarbaminsäures Barium erfolgt Zerfall in Anilin und Kohlensäure; eine Rückbildung von Phenylisocyanat findet auch nicht spurenweise statt. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 177—91. 10/2. [8/1.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

PRAGER.

Otto Schmidt, *Die Sulfurierung des Thioanilins*. Das *Thioanilin* von MERZ und WEITH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 4. 389) (*p,p*₁-*Diaminophenylsulfid*) geht in schwefelsaurer Lsg. mit k. rauchender H₂SO₄ leicht in die *p,p*₁-*Diaminophenylsulfid-o,o*₁-*disulfosäure* (I), ein weißes Pulver, über. In Bezug auf die eintretenden SO₃H-Gruppen wird also auch hier die dirigierende Wirkung des S-Atomes durch die Wirkung der teilweise in m-Stellung, also nach demselben Platze, dirigierenden Aminogruppe verstärkt (vergleiche ARMSTRONG und BERRY, C. 1900. II. 371; HOLLEMAN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 206; C. 1901. II. 287). Die Säure entsteht auch, wenn man p-nitrochlorbenzol-o-sulfosaures Na mit einer Lsg. von kristallis. Na₂S behandelt und die Fl., welche p,p₁-Dinitrophenylsulfid-o,o₁-disulfosäure enthält, mit Zinkstaub und HCl reduziert, und geht mit Nitrit u. HCl in das *Dianhydrid der p,p*₁-*Bisdiazophenylsulfid-o,o*₁-*disulfosäure*, C₁₂H₈O₆N₄S₃ + 1/2 H₂O (II),



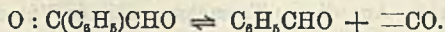
über; bronzefarbene, lichtempfindliche Blättchen, verpuffen bei 120—123°, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sehr beständig gegen W., A. und Methylalkohol; l. in konz. HNO₃ unter B. eines Diazoniumnitrats und unter Sprengung des Ringes des cyclischen Diazoniumsulfonats; beim Einlaufen dieser Lsg. in W. bildet sich das cyclische innere Diazoniumsalz zurück; wegen der großen Beständigkeit der Substanz ist zur *Best. des Diazostickstoffs* die Methode von TRÜGER u. EWERS (J. f. pr. Chem. [2] 62. 372; C. 1901. I. 173) etwas modifiziert worden (vgl. das Original). Behandelt man die Diazoverb. nach GATTERMANN mit schwefeliger S. und Cu-Pulver und schmilzt den trockenen organischen Rückstand mit KOH, so lassen sich Thiobrenzkatechin, o,o₁-Dioxyphenylsulfid und Brenzkatechin als Spaltprodd. nachweisen; sie dienen als Beleg für die Richtigkeit der angegebenen Formel der Disulfosäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 611—16. 24/2. [22/1.] Bonn. Chem. Ind. d. Univ.)

BLOCH.

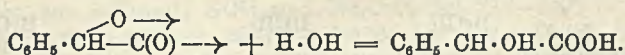
Wm. Lloyd Evans, *Über das Verhalten von Benzoylcarbinol gegen Alkalien und oxydierende Agenzien*. (Vgl. ZINCKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 635; LIEBIGS Ann. 216. 311.) Vf. hat das Verhalten des Benzoylcarbinols gegen oxydierende Agenzien unter den verschiedensten Versuchsbedingungen quantitativ untersucht und die NEF'schen Voraussetzungen (LIEBIGS Ann. 335. 247; C. 1904. II. 1284) vollkommen bestätigt gefunden. Von besonderer Wichtigkeit für die Erklärung des Reaktionsverlaufes ist das Verhalten des *Benzoylformaldehyds* gegen oxydierende Agenzien unter wechselnden Bedingungen. Bei der Unters. dieser Verb. wurden die folgenden Tatsachen ermittelt: A. Benzoylformaldehyd gibt mit frisch gefälltem HgO oder Ag₂O, allein oder bei Ggw. kaustischer Alkalien, nur Benzoesäure und

CO₂. Dafs bei dieser Oxydation die intermediäre B. von Mandel- und Benzoylameisensäure ausgeschlossen ist, zeigten besondere Verss. mit diesen SS. — B. Sowohl bei Einw. von CuO u. kaustischen Alkalien, als auch bei Einw. von Ferricyankalium u. KOH entsteht aus Benzoylformaldehyd praktisch nur r-Mandelsäure. — C. Mit wss. KMnO₄ gibt Benzoylformaldehyd in der Kälte praktisch nur Benzoesäure, bei Ggw. kaustischer Alkalien entstehen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen annähernd gleiche Mengen Benzoylameisensäure, Benzoesäure u. CO₂. Es steht fest, dafs Benzoylformaldehyd zunächst durch eine Benzilumlagerung in r-Mandelsäure übergeht, und dafs aus dieser Benzoylameisensäure gebildet wird. Eine direkte Oxydation des Benzylformaldehyds zur Säure findet nicht statt. Die Menge der gebildeten Benzoylameisensäure ist von der Konzentration des angewandten Alkalis abhängig (r-Mandelsäure wird durch überschüssige alkal. KMnO₄-Lsg. quantitativ in Benzoylameisensäure übergeführt. Dies ist die beste Methode zur Darst. dieser S.).

Die einzig mögliche Interpretation dieser Resultate ist die folgende: Benzoylformaldehyd wird teilweise in CO und Benzaldehyd dissociiert:



Die Dissociationsprodd. in ihrer aktiven molekularen Form vereinigen zu dem Additionsprod. $C_6H_5\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}:O$, das durch Hydrolyse in r-Mandelsäure übergeht:

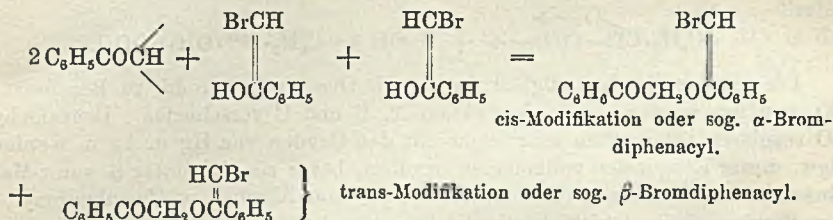


Die relative Geschwindigkeit, in der die Dissociationsprodd. zu Benzoesäure u. CO₂ oxydiert werden, ist in den Fällen A, B und C verschieden. Benzaldehyd u. CO reagieren bekanntlich sehr leicht mit den Oxyden von Hg u. Ag u. werden bei Ggw. dieser Reagenzien vollkommen oxydiert, bevor sie sich unter B. von r-Mandelsäure vereinigen können (Fall A). Bei Ggw. von Alkalien u. Cuprihydroxyd oder von Ferricyankalium tritt, da diese sehr schwache Oxydationsmittel sind, nur eine Benzilumlagerung, d. h. die B. von r-Mandelsäure ein (Fall B). Wird KMnO₄ ohne Alkalien angewendet, so tritt keine Umlagerung zu r-Mandelsäure ein. Bei Ggw. von Alkalien aber (Fall C) werden ca. 50% der Dissociationsprodd. des Benzoylformaldehyds oxydiert und ca. 50% in r-Mandelsäure umgewandelt.

Von dem im experimentellen Teil beschriebenen Verss. sei nur die Darst. von *Benzoylcarbinol* erwähnt. Infolge der grossen Empfindlichkeit dieser Verb. gegen alkal. Agenzien werden nach den bekannten Methoden nur sehr geringe Ausbeuten erhalten. Vf. benutzte deshalb die folgende Methode. Rohes Bromacetophenon wird durch Erhitzen mit Eg. und geschmolzenem Natriumacetat in Benzoylcarbinolacetat übergeführt u. die zwischen 145 u. 155° (10—15 mm) übergehenden Anteile des rohen Acetats (80% der Theorie) werden durch 12-stündiges Kochen mit 17 Tln. W. verseift. Aus 89 g Acetat wurden so 49 g reines Benzoylcarbinol (F. 85—86°) erhalten.

II. Teil. *Über das Verhalten des Benzoylcarbinols gegen Alkalien. Eine Nachprüfung der Unters. von Paal und Schulze über die α- und β-Halogendiphenacyle.* Nach PAAL und SCHULZE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2386. 2405. 2415. 2425; C. 1908. II. 496. 499. 501. 502) entstehen aus Monohalogenacetophenonen bei Einw. verschiedener Reagenzien, besonders bei Einw. von alkoh. KOH oder Natriumäthylat grosse Mengen der sogenannten raumisomeren α- u. β-Halogendiphenacyle. Da es möglich erschien, dafs aus Oxyacetophenon (Benzoylcarbinol) analog raumisomere α- und β-Oxydiphenacyle entstehen, versuchte Vf., diese Verb. zunächst direkt aus den α- u. β-Bromdiphenacylen zu synthetisieren. Da diese Verb. von

dem wirklichen γ -Bromdiphenacyl, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, durchaus verschieden sind, u. bei den Jodderivaten auch noch ein viertes Isomeres, das sogenannte δ -Joddiphenacyl isoliert wurde, erteilen PAAL und SCHULZE ihrer α - und β -Verb. die Diénolformel $C_6H_5 \cdot C(OH) : CBr : CH : C(OH) \cdot C_6H_5$, bei der 4 verschiedene Raumisomere möglich sind. Gegen diese Formel spricht, daß in den α -, β - u. δ -Verb. 1. niemals die Ggw. von OH-Gruppen nachgewiesen werden konnte, 2. daß die Verb. durch Austritt von W. nicht in Furfuranderivate übergehen, und daß 3. die α - und β -Verb. nicht in das wirkliche γ -Bromdiphenacyl oder umgekehrt, noch auch in eines der raumisomeren Dibenzoyläthylene umgewandelt werden konnten. Des weiteren fand Vf., daß ein starker Geruch nach Bromacetophenon auftritt, wenn trockener Halogenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur auf essigsäure Lsgg. von α - und β -Bromdiphenyl einwirkt, und daß α - u. β -Bromdiphenacyl bei Einw. von geschmolzenem Natriumacetat in Eg. bei 100° Benzoylcarbinolacetat u. zwar 66—68% der für 2 Mol. berechneten Menge geben. Auch die isomeren α - und β -Acetoxydiphenacyle, sowie β -Oxydiphenacyl, geben bei gleicher Behandlung große Mengen Benzoylacetat, während γ -Bromdiphenacyl quantitativ in trans-Dibenzoyläthylene übergeht. Aus diesen Tatsachen schließt Vf., daß die Rk. zwischen Bromacetophenon u. Natriumäthylat in der folgenden Weise zu erklären ist: Durch Dissociation von Bromacetophenon wird Benzoylmethylen gebildet. Mit diesem reagiert unverändertes Bromacetophenon, und zwar in der Enolform. Dadurch entstehen zwei raumisomere α -Phenacyloxy- ω -bromstyrole:



(Vf. behält vorläufig die alte Nomenklatur bei.) Für die alten Formeln spricht nur die Umwandlung von α - u. β -Bromdiphenacyl in Diphenacyl durch Reduktion mit Zinkstaub u. A. Vf. fand bei Wiederholung des Vers., daß nur ca. 10% Diphenacyl gebildet werden und annähernd die gleiche Menge Acetophenon. Das Hauptprod. der Reduktion ist ein nicht flüchtiges Öl, das wahrscheinlich α -Phenacyloxystyrol, $CH_2 : C(C_6H_5)OCH_2COC_6H_5$, darstellt. Die B. kleiner Mengen Diphenacyl aus α -Phenacyloxystyrol ist leicht zu erklären, da auch das analoge O-Äthylacetophenon, $CH_3 : C(C_6H_5)OC_2H_5$ (CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2931; C. 97. I. 285), sich beim Erhitzen in C-Äthylacetophenon umlagert. Sodann fand Vf., daß ein Gemisch von Bromacetophenon u. Acetophenon beim Erhitzen mit 10% ig. NaOH im Rohr auf 100° unter anderen Prodd. ziemliche Mengen Diphenacyl gibt. Die Existenz des sogenannten δ -Joddiphenacyls von PAAL und SCHULZE hält Vf. für äußerst zweifelhaft. Es ist wahrscheinlich reine β -Verb., da es genau die gleichen Rkk. und Derivate gibt, wie diese und praktisch die gleiche Kristallform besitzt.

Vf. beabsichtigt, diese Verb. noch weiter zu untersuchen und die Unters. auf die entsprechenden Verb. der aliphatischen Reihe auszudehnen.

Experimentelles. β -Acetoxydiphenacyl (F. 98%), das nach PAAL u. SCHULZE durch Einw. von Silberacetat und Essigsäure auf β -Bromdiphenyl entsteht, kann am leichtesten durch 3-stündiges Erhitzen eines Gemisches aus 4 g β -Bromdiphenacyl, 3,82 g Kaliumacetat und 40 ccm absol. A. im Rohr auf 100° erhalten werden. Nach PAAL und SCHULZE gibt α -Bromdiphenacyl kein entsprechendes α -Acet-

oxyderivat. Beim Erhitzen mit Silberacetat und Eg. entstehen vielmehr zwei isomere, hochschm. Verbb. $(C_6H_5O)_4$, die Bisanhydrooxydiphenacyl oder Tetrabenzoyltetramethylen genannt wurden. Die B. einer solchen Verb. aus cis- α -Phenacyloxy- ω -bromstyrol (Formel siehe oben) durch Abspaltung von HBr ist leicht zu erklären. Vf. sieht hauptsächlich aus diesem Grunde das α -Bromdiphenacyl als cis-Modifikation an. Bei Einw. von alkoh. Kaliumacetat auf α -Bromdiphenacyl erhielt Vf. ein vollkommen abweichendes Resultat. Als Reaktionsprod. entsteht ein dickes, gelbes, nicht kristallisierbares Öl, das als rohes α -Acetoxydiphenacyl anzusehen ist, da es beim Erhitzen mit Natriumacetat u. Essigsäure auf 120—130° analog wie die β -Verb. beträchtliche Mengen Benzoylcarbinolacetat gibt. — β -Oxydiphenacyl, $C_{16}H_{14}O_3$, kann in kristallisierter Form erhalten werden aus β -Bromdiphenacyl (in schlechterer Ausbeute auch aus der α -Verb.) durch Erhitzen mit einer methylalkoh. Lsg. von 1,5 Mol. Kaliumformat auf 100°. Mkr. Nadeln (aus h. Bzl.), F. 175—178°, swl. in k. Bzl. u. Ä. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130° geht es in β -Acetoxydiphenacyl über. — Durch Einw. kaustischer Alkalien auf Oxyacetophenon konnte β -Oxydiphenacyl nicht erhalten werden. (Amer. Chem. J. 35. 115—44. Febr. Univ. of Chicago. Kent Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Chr. Rudolph, *Über die Darstellung von Salicylsäure aus o-Kresol und ein neues Verfahren zur Herstellung von Aurin*. Beim Eintragen von $KClO_3$ in eine 220° h. Lsg. von o-Kresol in sehr konz. KOH bei Ggw. von Cu entsteht Salicylsäure, ebenso aus o-Kresol, KOH und Na_2CrO_4 bei 210—240°. — Erhitzen von o-Kresol mit Na_2CrO_4 in konz. NaOH auf 170—190° unter Druck führt zu einem der Rosolsäure ähnlichen Farbstoff. Wahrscheinlich entsteht zunächst aus dem o-Kresol Salicylaldehyd, der sich mit 2 Mol. o-Kresol zu einem Trioxytriphenylmethan kondensiert; diese Leukoverb. wird durch das Na_2CrO_4 zu dem mit dem Aurin isomeren Farbstoff oxydiert. — Analog entsteht aus 1 Mol. p-Kresol u. 2 Mol. Phenol mit Na_2CrO_4 in 32%ig. NaOH bei 180° unter Druck Aurin. (Z. f. angew. Ch. 19. 384—85. 2/3. [10/1.] Offenbach.)

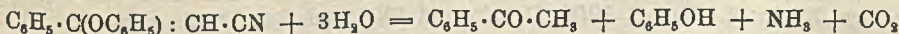
BLOCH.

Paul Gaubert, *Künstliche Färbung der Phtalsäurekristalle*. Ausführliche Schilderung der S. 930 beschriebenen Verss. (Bull. Soc. franç. Minéral. 28. 286 bis 304. Dez. 1905.)

HAZARD.

Ch. Moureu u. I. Lazennec, *Kondensation der Acetylnitrile mit den Phenolen*. Allgemeine Methode zur Synthese der β -substituierten β -Oxyphenylakrylsäurenitrile. (Vgl. S. 651 u. 912). Die Acetylnitrile, $R \cdot C : C \cdot CN$, bilden, wie mit den Alkoholen, so auch mit den Phenolen analoge Additionsprodd. Man löst 1 Atom Na in einem Überschufs (40—50 Tln.) des betreffenden Phenols h. auf, erhitzt die Fl. auf 120°, setzt 1 Mol. Acetylnitril hinzu, erhält das Gemisch einige Stunden auf etwa 140°, destilliert das überschüssige Phenol im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in Bzl. auf, wäscht die Lsg. mit verd. Natronlauge und verarbeitet sie in üblicher Weise. Dargestellt wurden folgende Verbb.: β -Amyl- β -phenoxyakrylsäurenitril, $C_6H_{11} \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CN$, Kp_{15} . 175—178°. — β -Hexyl- β -o-kresoxyakrylsäurenitril, $C_6H_{13} \cdot C(OC_2H_5 \cdot CH_3) : CH \cdot CN$, Kp_{15} . 195—196°. — β -Phenyl- β -phenoxyakrylsäurenitril, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CN$, F. 85—86°. — β -Phenyl- β -o-kresoxyakrylsäurenitril, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5 \cdot CH_3) : CH \cdot CN$, F. 104—105°. — β -Phenyl- β -thymoxyakrylsäurenitril, $C_6H_5 \cdot C[OC_2H_5(CH_2)(C_3H_7)] : CH \cdot CN$, Kp_{11} . 226—229°. — β -Phenyl- β -guajakoxyakrylsäurenitril, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5 \cdot OCH_3) : CH \cdot CN$, F. 90—91°.

Die Konstitution dieser Verbb. ergibt sich aus ihrer Hydrolyse. β -Phenyl- β -phenoxyakrylsäurenitril, z. B., wird durch sd. alkoh. Kalilauge gemäß der Gleichung:



in Acetophenon und Phenol gespalten, wobei es größtenteils zuvor in β -Phenyl- β -äthoxyakrylsäurenitril übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 450—51. [19/2.*])

DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Synthesen von tertiären Alkoholen, ausgehend vom p-Methylcyklohexan*. Das Methylcyklohexanon-1,4 reagiert energisch mit den Organomagnesiumverbind. RMgBr unter B. von tertiären Alkoholen der allgemeinen Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} < (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2 > \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{R}$. — Jodmethyl führt zum *Dimethyl-1,4-cyklohexanol-4*, F. 50° , Kp. 170° (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 21; C. 1905. II. 482). Durch Einw. von ZnCl_2 auf diesen A. entsteht ein *Dimethyl-1,4-cyklohexen-4*, bewegliche Fl. vom Geruch des Cyklohexens, Kp. 125° (korr.), D_4^0 . 0,8207, D^{14} . 0,8111, $n_D^{14} = 1,451$, Mol.-Refr. = 36,5 (ber. 36,4). — Aus Jodäthyl erhält man in guter Ausbeute *Methyl-1-äthyl-4-cyklohexanol-4*, angenehm riechende Fl., Kp.₂₀. 89° , D_4^0 . 0,9225, D^{14} . 0,9130, $n_D^{16} = 1,460$, Mol.-Refr. = 42,6 (ber. 42,9). *Acetat*, Kp. 197° , Geruch fruchtartig. *Phenylurethan*, Nadeln, F. 123° . *Äthylen-KW-stoff*, erhalten durch Einw. von ZnCl_2 auf den A., Kp. 149° (korr.), D_4^0 . 0,8278, D^{14} . 0,8169, $n_D^{16} = 1,453$, Mol.-Refr. = 41,0 (ber. 41,0). Durch Hydrierung in Ggw. von Ni bei 180° geht dieser KW-stoff in *Methyläthylcyklohexan-1,4*, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 147° (korr.), D^{14} . 0,7884, $n_D^{15} = 1,435$, Mol.-Refr. = 41,7 (ber. 41,4), über. — Propyljodid gibt bereits Veranlassung zu einer Nebenrk. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 298; C. 1905. II. 751), bestehend in der B. von Propylen u. p-Methylcyklohexanol. *Methyl-1-propyl-4-cyklohexanol-4*, farblose, kampferartig riechende Fl., Kp.₂₀. 97° , bildet sich dagegen nur in mäßiger Ausbeute. Durch Einw. von ZnCl_2 entsteht der *Äthylen-KW-stoff* $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, Kp. 168 — 170° (korr.), D_4^0 . 0,8387, D^{14} . 0,8270, $n_D^{16} = 1,455$, Mol.-Refr. = 45,3 (ber. 45,6). — Isopropyljodid liefert gleichfalls nur eine geringe Menge des n. Reaktionsprod., des *Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexanol-4*, Kp.₂₀. 94° . Der aus diesem A. durch Einw. von ZnCl_2 entstehende Äthylen-KW-stoff $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, Kp. 166 — 167° , scheint mit *Menthen* identisch zu sein. — Isobutylbromid bildet fast ausschließlich Butylen und Methylcyklohexanol. — Beim Isoamylbromid ist die Ausbeute an n. Reaktionsprodukt eine wesentlich bessere. *Methyl-1-isoamyl-4-cyklohexanol-4*, farblose, angenehm riechende Fl., Kp.₈. 125° , D_4^0 . 0,9043, D^{14} . 0,8937, $n_D^{16} = 1,4615$, Mol.-Refr. = 56,5 (ber. 56,7). Bildet bei der Einw. von ZnCl_2 den *Äthylen-KW-stoff* $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$, wenig angenehm riechende Fl., Kp. 210° (korr.), D_4^0 . 0,8333, D^{14} . 0,8213, $n_D^{15} = 1,458$, Mol.-Refr. = 55,1 (ber. 54,8). — Sek. Oktyljodid liefert neben Okten vom Kp. 122° u. Methylcyklohexanol nur 25% des *Methyl-1-oktyl-4-cyklohexanol-4*, farblose, wenig angenehm riechende Fl., Kp.₈. 150° unter geringer Wasserabspaltung, D_4^0 . 0,8543. — Brombenzol reagiert glatt unter B. von *Methyl-1-phenyl-4-cyklohexanol-4*, angenehm aromatisch riechende Prismen, F. 64° , Kp.₈. 145° unter geringer Zers. *Phenylurethan*, Prismen, F. 135° . *Methyl-1-phenyl-4-cyklohexen-4*, farblose Fl., Kp.₂₃. 147° , D_4^0 . 0,9846, D^{14} . 0,9716, $n_D^{14} = 1,555$, Mol.-Refr. = 56,7 (ber. 56,2). — Benzylchlorid endlich liefert ebenfalls in guter Ausbeute *Methyl-1-benzyl-4-cyklohexanol-4*, aromatisch riechende Fl., Kp.₆. 159° unter geringer Zers. *Phenylurethan*, Nadeln, F. 135° . *Äthylen-KW-stoff* $\text{C}_{14}\text{H}_{26}$, angenehm riechende Fl., Kp.₂₀. 160° , D_4^0 . 0,9687, D^{14} . 0,9567, $n_D^{16} = 1,542$, Mol.-Refr. = 61,2 (ber. 60,7). (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 438—40. [19/2.*])

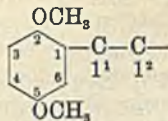
DÜSTERBEHN.

F. Rochussen, *Terpene und ätherische Öle*. Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. 30. 185—89. 3/3.)

BLOCH.

Hugo Kauffmann, *Über fluorogene Gruppen*. Ein Beitrag zur Theorie der Partialvalenzen. Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind zum Teil bereits nach Chem. Ztschr. 4. 289; C. 1905. II. 965 und 1308 und Ber. Dtsch. chem. Ges. 38.

789; C. 1905. I. 864—66 referiert worden. Nachzutragen sind noch folgende theoretische Ergebnisse: Phenyl in 1¹-Stellung (s. nebenstehende Formel) schwächt oder verhindert die Fluoreszenz, Phenyl in 1²-Stellung begünstigt sie dagegen. Es zeigt sich ferner, daß sowohl Carbonyl, als auch die Äthylenbindung um so stärkere fluorogene Eigenschaften äußert, je mehr Partialvalenz zu ihrer Bindung an das Luminophor verbraucht ist, und daß überhaupt die stärkere Beanspruchung der Partialvalenz eines luminophoren Benzolringes die Bedingung für den fluorogenen Charakter eines Chromophors ist.



Experimenteller Teil. (Bearbeitet von Adolf Grombach.) (Vgl. I. c.) *Phenylhydrazon des 2-Methoxy-5-oxylbenzophenons*, (CH₃O)(OH)·C₆H₄·C(=N₂HC₆H₅)·C₆H₅. Farblose Nadeln aus A. F. 144°. — *2,5-Dimethoxybenzophenonoxim*, (CH₃O)₂C₆H₃·C(=NOH)·C₆H₅. Aus dem Keton mit alkal. Hydroxylaminlsg. Es entstehen zwei offenbar *geometrisch isomere Oxime*. Kristalle aus A., unl. in k., 10% ig. Natronlauge. F. 136° (liefert mit H₂SO₄ Dimethylgentisinsäure) u. Kristalle, l. in 1% ig. Natronlauge. F. 117°. (Liefert mit H₂SO₄ Benzoesäure.) — *2,5-Dimethoxybenzophenonchlorid (2,5-Dimethoxydiphenyldichlormethan)*, (CH₃O)₂C₆H₃·CCl₂·C₆H₅. Aus 24 g Keton und 22 g PCl₅ beim Erwärmen. Farblose Säulen aus A. Zers. sich an der Luft allmählich, langsam mit k., schnell mit h. W. — *2,5-Dimethoxybenzophenonphenylimin*, (CH₃O)₂C₆H₃·C(=NC₆H₅)·C₆H₅. Aus vorstehendem Chlorid beim Mischen mit Anilin. Citronengelbe Nadeln aus A., wl. in k. A., zll. in Bzl. F. 146°. Wird durch verd. HCl schon in der Kälte gespalten. — *2,5-Dimethoxy-4'-dimethylaminotriphenylmethan*, (CH₃O)₂·C₆H₃·CH(C₆H₅)·C₆H₄N(CH₃)₂. Aus dem Dimethoxybenzophenonchlorid (10 g) und Dimethylanilin (16 g) beim Erhitzen. Farblose Kristalle aus A. F. 112°. — *2,5-Dimethoxybenzophenonpinakon*, [(CH₃O)₂·C₆H₃·C(OH)(C₆H₅)]₂. Aus Dimethoxybenzophenon (10 g) durch Reduktion mit Zinkstaub (30 g) und Eg. (60 g). Nadeln aus A. F. 162°.

Methyl-2,5-dimethoxydiphenylcarbinol, (CH₃O)₂C₆H₃·C(C₆H₅)(CH₃)OH. Aus Dimethoxybenzophenon und Magnesiumjodmethyl. Kristalle vom F. 65°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, zwl. in Lg. H₂SO₄ gibt Blaufärbung. Spaltet mit HCl W. ab und liefert *1-Phenyl-2,5-dimethoxystyrol*, (CH₃O)₂C₆H₃·C(C₆H₅)=CH₂. Hellgelbes Öl. Kp₃₁. 207°. Addiert 1 Mol. Brom. Das Prod. spaltet leicht HBr ab. — *Äthyläther des 2,5-Dimethoxytriphenylcarbinols*, (CH₃O)₂C₆H₃·C(C₆H₅)₂OC₂H₅. Aus dem entsprechenden Carbinolchlorid mit Natriumalkoholat. Weiße Kristalle aus A. F. 85—86°, l. in H₂SO₄ mit smaragdgrüner Farbe. Wird durch alkoh. HCl allmählich reduziert zu *2,5-Dimethoxytriphenylmethan*, (CH₃O)₂C₆H₃·CH(C₆H₅)₂. Weiße Nadeln. F. 104°. Aus sehr konz., überkalteter, alkoh. Lsg. kristallisiert eine *zweite Modifikation* in Blättchen vom F. 84°.

Phenylacetylhydrochinondimethyläther (2,5-Dimethoxydesoxybenzoin), (CH₃O)₂C₆H₃·CO·CH₂·C₆H₅. Aus 10 g Hydrochinondimethyläther und 10 g Phenylessigsäurechlorid in 10 g CS₂ mit 10 g AlCl₃ unter Kühlung. Hellgelbe Kristalle aus Lg. F. 49°. Kp₁₆. 226—227°. Fluoresziert namentlich in Butylalkohol sehr schön blauviolett, ll. in Bzl., Ä., Chlf. u. Eg. In diesen Lösungsmitteln fluoresziert es nicht. Liefert mit Magnesiumbrombenzol das vorher beschriebene Dimethoxydiphenylbenzylcarbinol. Analog entsteht mit Magnesiumbenzylchlorid *2,5-Dimethoxyphenyldibenzylcarbinol* (Öl), das ohne weiteres in Ä. mit HCl in *2,5-Dimethoxy-1'-benzylstilben*, (CH₃O)₂C₆H₃·C(CH₂·C₆H₅)=CHC₆H₅, übergeführt wurde. Hellgelbes, dickes Öl. Kp₁₅. 278°. Fluoresziert in den gewöhnlichen Lösungsmitteln violett bis blau. — *Palmitylhydrochinondimethyläther*, (CH₃O)₂C₆H₃·CO·C₁₅H₃₁. Aus 8,5 g Hydrochinondimethyläther und 15 g Palmitinsäurechlorid in 10 g CS₂ mit 8 g AlCl₃. Kristalle aus A. F. 44°, ll. in Bzl., Ä., Chlf. Fluoresziert nur in alkoh. Lösungs-

mitteln. — *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_{10}N_2O_2$. Weiße Kristalle aus A. F. 64° . — *2,5-Dimethoxyphenylglyoxylsäureester*, $(CH_3O)_2C_6H_3CO \cdot COOC_2H_5$. Aus 12 g Hydrochinondimethyläther, 10 g Äthoxalylechlorid, 12 g CS_2 und 12 g $AlCl_3$. Hellgelbe Blättchen aus Lg. F. 38° . Kp_{11} . 200° , ll. in den meisten Lösungsmitteln.

Dimethylgentisinsäureamid, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CONH_2$. Aus 36 g Hydrochinondimethyläther, 20 g Harnstoffchlorid, 36 g CS_2 und 36 g $AlCl_3$. Nadeln aus W. F. 140° , ll. in sd., wl. in k. W., ll. in Bzl. und Chlf., zwl. in A. und Ä. Die Lsg. in Alkoholen, W. u. Eg. fluoresziert. — *Dimethylgentisinsäurenitril*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CN$. Aus dem Amid (5 g) mit PCl_5 (8 g). Weiße Nadeln aus A. F. 82° , ll. in Bzl., Chlf., zwl. in A., swl. in Lg. Die Lsg. in Alkoholen und Eg. fluoresziert. — *Dicyanhydrochinondimethyläther*, $C_{10}H_8O_2N_2$. Aus Dicyanhydrochinon durch Methylierung mit Methylsulfat. Hellgelbe Nadeln aus Eg. oder A. F. $280-281^\circ$, wl. in den meisten Lösungsmitteln. Zeigt starke Fluoreszenz und Lumineszenz. — *Dimethylgentisinsäure (Dimethylhydrochinoncarbonsäure)*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot COOH$. Aus dem Amid durch Erwärmen mit 20% ig. Kalilauge. Weiße Nadeln. F. 76° , l. in A. und Eg., wl. in W. Fluoresziert stark. — *Äthylester*, $C_{11}H_{14}O_4$. Fl. Kp . 285° , Kp_{14} . $167-168^\circ$, D_{20}^{26} . 1,1443. Fluoresziert in A. und Eg. stark. Liefert mit Magnesiumbrombenzol das schon beschriebene 2,5-Dimethoxytriphenylcarbinol. — *2,5,2',5'-Tetramethoxybenzophenon*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$. Aus Dimethylgentisinsäurechlorid und Hydrochinondimethyläther in CS_2 mit $AlCl_3$. Hellgelbe Kristalle aus A. F. 109° , ll. in Bzl. und Chlf., zwl. in Ä., A., Eg. Fluoresziert nicht. — *Phenylhydrazon*, $C_9H_8N_2O$. Weiße Kristalle. F. 170° , wl. in A. u. Ä. — *Oxim*, $C_{17}H_{16}O_3N$. Farblose Kristalle. F. $134,5^\circ$. Liefert durch Umlagerung mit PCl_5 in Ä. *Dimethylgentisinsäure-2,5-dimethoxyphenylamid*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$. Nadeln aus A. F. 120° . Fluoresziert nicht. — *Äthyl-2,5,2',5'-tetramethoxydiphenylcarbinol*, $[(CH_3O)_2C_6H_3-]_2C(C_2H_5)OH$. Aus Tetramethoxybenzophenon mit Magnesiumbromäthyl. Kristalle aus Lg. F. 120° , ll. in Bzl., Chlf., Eg., wl. in A. und Ä. Liefert in Bzl. mit HCl unter Wasserabspaltung *2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenylpropen*, $[(CH_3O)_2C_6H_3-]_2C=CH \cdot CH_3$. Kristalle aus Lg. F. 87° , wl. in A. und Lg. Gibt mit H_2SO_4 Blaufärbung. Addiert leicht Brom. Das Prod. spaltet aber leicht HBr ab. (LIEBIGS Ann. 344. 30—77. 14/2. 1906. [6/11. 1905.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. allg. Chem.) POSNER.

G. Goldschmiedt, *Über den Einfluss von Alkoxygruppen auf die Reaktionsfähigkeit α -ständiger Halogenatome in aromatischen Verbindungen*. Die unter ähnlichem Titel erschienene Abhandlung von WERNER (S. 673) veranlasst den Vf., an die vor kurzem (Monatshefte f. Chemie 26. 227; C. 1905. I. 935) veröffentlichte Mitteilung seines Schülers HERTZKA über die *Kondensation von Dibenzylketon mit Aldehyden* zu erinnern. Die in dieser Arbeit beschriebenen Ketone $CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ und $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CHCl \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ tauschen unter der Einw. von sd. Alkoholen das Halogen leicht gegen OCH_3 , bezw. OC_2H_5 aus, während andere o-Substituenten, z. B. NO_2 , Cl oder OH , eine derartige reaktionserleichternde Wrkg. nicht ausüben (vgl. auch das folgende Ref.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 651—52. 24/2. [10/2.] Prag. Chem. Lab. d. Dtsch. Univ.) STELZNER.

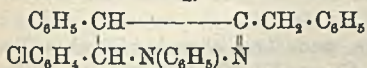
Leopold Schimetschek, *Über die Kondensation von Diphenylaceton mit p-Nitrobenzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd*. Auf Veranlassung von G. Goldschmiedt, der konstatiert, daß die von WERNER angegebene Beweglichkeit des Halogens unter dem Einfluss von Oxyalkylgruppen das einzige bekannte vollständige Analogon der von HERTZKA (Monatshefte f. Chemie 26. 227; C. 1905. I. 935) festgestellten Tatsachen ist (vgl. auch voransteh. Ref.), untersuchte Vf., ob die bei den Kondensationsprodd. des Diphenylacetons mit Anis-

aldehyd oder Piperonal und HCl konstatierte Labilität des Cl bedingt sei durch die Methoxy-, bzw. Methylendioxygruppe, oder ob auch Kondensationsprodd. mit anders substituierten Aldehyden dieses Verhalten zeigen. Keines der aus obengenannten Komponenten erhältlichen Kondensationsprodd. zeigt die von HERTZKA beobachtete Beweglichkeit; alle blieben beim Kochen mit Alkoholen unverändert, nur das Prod. aus p-Oxybenzaldehyd spaltete HCl ab. Für die Ermöglichung des Eintritts von —OR an Stelle von Cl scheinen also —OCH₃ in p-Stellung, resp. —O₂—CH₃ in p,m-Stellung erforderlich zu sein; ob ein ähnlicher Einfluss auch durch Substitution in o-Stellung ausgeübt wird, liefs sich nicht entscheiden, da es nicht gelang, ein Kondensationsprod. aus Dibenzylketon und Methylsalicylaldehyd zu erhalten. — Sämtliche Kondensationsprodd. spalteten beim Erhitzen im Vakuum auf 20—30° über ihren F. HCl ab unter B. eines ungesättigten Ketons.

Experimenteller Teil. *p-Nitrochlorbenzylidibenzylketon* (1,3-Diphenyl-4-p-nitrophenyl-4-chlorbutan-2-on), C₂₂H₁₈O₃NCl = C₆H₅ · CH(CO · CH₂ · C₆H₄) · CHCl · C₆H₄NO₂, entsteht aus 3 g Dibenzylketon beim Eintragen in eine kalt gesättigte benzolische Lsg. von 3 g p-Nitrobenzaldehyd und Einleiten von etwas mehr als 1 Mol. HCl unter Eiskühlung; weifsglänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 143°, ll. in Ä. und Bzl., wl. in A. und Methylalkohol. — *Phenylhydrazon*, C₂₈H₂₄O₂N₂Cl, aus dem Keton, gelöst in h. A., Phenylhydrazin und 50%ig. Eg.; rotgelbe Prismen, F. 168°, wl. in Alkohol, Methylalkohol und Äther. — *p-Nitrobenzaldibenzylketon* (1,3-Diphenyl-4-p-nitrophenylbuten-2-on), C₂₂H₁₇O₃N = C₆H₅ · C(CO · CH₂ · C₆H₄) : CH · C₆H₄ · NO₂; man erhitzt p-Nitrochlorbenzylidibenzylketon bei 14 mm Druck auf 165°, bis keine Gasentw. mehr zu beobachten ist; farblose Nadeln (aus A.), F. 104°. — *p-Oxybenzaldehyd*; gibt mit HCl eine kristallinische Verb. — *p-Oxychlorbenzylidibenzylketon* (1,3-Diphenyl-4-p-oxyphenyl-4-chlorbutan-2-on), C₂₂H₁₉O₂Cl = C₆H₅ · CH(CO · CH₂ · C₆H₄) · COCl · C₆H₄OH; man mischt 3 g Dibenzylketon mit einer Lsg. von 2 g p-Oxybenzaldehyd in möglichst wenig Eg. und leitet 1 Mol. trockene HCl ein. — Weifse Plättchen (aus Ä.), zers. sich bei 100°, erstarren u. schm. zum zweiten Male bei 138° (F. des HCl-Abspaltungsprod.); wl. in k. Ä., Methylalkohol und A., Bzl. und Toluol. — *p-Oxybenzaldibenzylketon* (1,3-Diphenyl-4-p-oxyphenylbuten-2-on), C₂₂H₁₈O₂ = C₆H₅ · C(CO · CH₂ · C₆H₄) : CH · C₆H₄OH; man erhitzt p-Oxychlorbenzylidibenzylketon im Vakuum bei 145—150° bis zum Aufhören der Gasentw. oder kocht mit A. oder Methylalkohol; Nadeln (aus Ä.), F. 139°, zll. in A. und Methylalkohol, wl. in Bzl., Toluol und Lg.

p-Chlorchlorbenzylidibenzylketon (1,3-Diphenyl-4-p-chlorphenyl-4-chlorbutan-2-on), C₂₂H₁₈OCl₂ = C₆H₅ · CH(CO · CH₂ · C₆H₄) · CHCl · C₆H₄Cl; man leitet in das Gemisch von 3 g Diphenylaceton und 2 g p-Chlorbenzaldehyd in Eisessiglg. HCl unter Wasserkühlung. — Weifse Plättchen (aus Bzl.), F. 169°; gibt in alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin und 50%ig. Essigsäure

I.

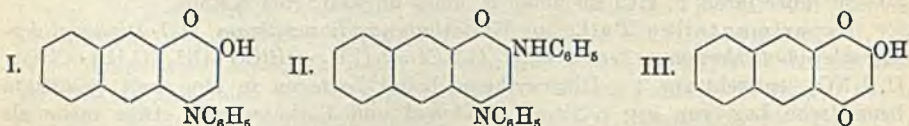


1,4-Phenyl-3-benzyl-5-p-chlorphenylpyrazolin, C₂₈H₂₃N₂Cl (I); weifse Prismen (aus verd. A.), F. 120—122°; die Lsg. in konz. H₂SO₄ ist rosa gefärbt und zeigt die KNORRSche Pyrazolinrk. — *p-Chlorbenzaldibenzylketon* (1,3-Diphenyl-4-p-chlorphenylbuten-2-on), C₂₂H₁₇OCl = C₆H₅ ·

C(CO · CH₂ · C₆H₄) : CH · C₆H₄Cl; aus p-Chlorchlorbenzylidibenzylketon durch Erhitzen bei 190° unter vermindertem Druck; weifse Nadeln (aus A.), F. 128°. — *o-Nitrochlorbenzylidibenzylketon* (1,3-Diphenyl-4-o-nitrophenyl-4-chlorbutan-2-on), C₂₂H₁₈O₃NCl; beim Einleiten von HCl in eine Eisessiglg. von Diphenylaceton und o-Nitrobenzaldehyd; hellgelbe Nadeln (aus Bzl. oder A.), F. 176°, wl. in k. Ä., Bzl., Xylol und A.; verhält sich wie das p-Derivat; spaltet bei ca. 200° im Vakuum HCl ab unter Übergang in *o-Nitrobenzaldibenzylketon* (1,3-Diphenyl-4-o-nitrophenylbuten-2-on), C₂₁H₁₇O₃N. — *Phenylhydrazon des o-Nitrochlorbenzylidibenzylketons*, C₂₈H₂₄O₂N₂Cl =

$C_6H_5 \cdot CH(CHCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; dunkelgelbe Prismen, zers. sich bei 142° . (Monatshefte f. Chemie 27. 1—12. 30/1. 1906. [7/12.* 1905.] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

K. Lagodzinski, *Anilinverbindungen des 1,2-Anthrachinons und ein neues Oxyanthrachinon*. Vf. hat vor kurzem (LIEBIGS Ann. 342. 59; C. 1905. II. 1593) die Darst. des 1,2-Anthrachinons beschrieben. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Anilinverb. dieses Chinons, deren eine ein neues Oxyanthrachinon lieferte. 1,2-Anthrachinon reagiert analog, aber viel energischer mit Anilin als 1,2-Naphtochinon. In der Wärme entsteht leicht ein Anilidoanil, in der Kälte ein Anil. 2-Oxyanthrachinon-1,4-anil-4, $C_{30}H_{15}O_3N$ (I). Aus 5 g 1,2-Anthrachinon und 30 g



Anilin bei gewöhnlicher Temperatur. Rote Nadelchen (+ 1 Mol. C_6H_6) aus Bzl. Zers. sich bei 255° , I. in konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe, II. in warmer, verd. Lauge. Die Alkalisalze sind orangegelb. Verbindet sich leicht mit Eg. zu einer lockeren Verb. $C_{30}H_{15}O_3N + CH_3COOH$. Ziegelrote Nadeln, zll. in sd. Eg. F. über 250° . — 2-Methoxyanthrachinon-1,4-anil-4, $C_{21}H_{15}O_3N$. Aus 2 g 2-Oxyanthrachinon-1,4-anil in 40 ccm A. + 10 ccm 30% ig. Kalilauge und 10 g Dimethylsulfat in der Wärme. Goldgelbe Nadeln aus A. F. 175° , I. in H_2SO_4 mit braunroter Farbe, unl. in Alkali. — 2-Anilidoanthrachinon-1,4-anil-4, $C_{34}H_{18}ON_2$. Aus Oxyanthrachinonanil beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin (10 Teile). Rote Nadeln aus Bzl. F. 230° . Entsteht direkt aus Anthrachinon bei längerem Erwärmen mit überschüssigem Anilin, II. in sd. Bzl., wl. in k. Bzl., I. in Eg., unl. in Alkali. Wird durch Eg. und Zinkstaub zu einer grüngelben Leukoverb. reduziert. — 2-Oxyanthrachinon-1,4, $C_{14}H_8O_3$ (III), entsteht aus dem 2-Oxyanthrachinon-1,4-anil (2 g) durch Lösen in A. (40 ccm) mit 30% ig. Kalilauge (10 ccm), Wiederausfällen mit verd. HCl u. Erhitzen des Nd. mit 10 ccm konz. HCl + 10 ccm W. im Rohr auf $140-150^\circ$. Dunkelgelbe Nadeln aus A. Bräunt sich bei ca. 230 u. zers. sich bei 235° . Sublimiert leicht, I. in Alkalien und Alkalicarbonaten. Die Alkalisalze sind orangegelb, I. in H_2SO_4 mit himbeerroter Farbe. Die ammoniakalische Lsg. gibt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ orangegelbe Ndd., mit $AgNO_3$ rotgelben Nd. Das Silbersalz scheidet beim Erwärmen mit NH_3 Ag-Spiegel ab. — 2-Acetyloxyanthrachinon-1,4, $C_{18}H_{10}O_2$. Entsteht aus dem Oxyanthrachinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Hellgelbe Blättchen oder Nadeln aus A. F. 188° , unl. in Alkalicarbonaten. (LIEBIGS Ann. 344. 78—92. 14/2. 1906. [16/11. 1905.] Warschau. Chem. Lab. d. Polytechn. Inst.) POSNER.

O. Hesse, *Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile*. X. Mitteilung. (Vergl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] 70. 449. 561; C. 1905. I. 257. 260.) Bezüglich der *Chrysocetrarsäure*, $C_{19}H_{16}O_8$ (vgl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] 57. 307; C. 98. I. 1301) betont Vf. gegenüber ZOPF (LIEBIGS Ann. 338. 48. Anm.; C. 1905. I. 449), dass er zuerst diese S. rein dargestellt. Die *Pinastrinsäure* ZOPFS (LIEBIGS Ann. 284. 107) war dagegen ein Gemenge mit schwankenden Mengen Chrysocetrarsäure. — Die *Rhizocarpsäure* von ZOPF (LIEBIGS Ann. 284. 114) erhielt Vf. außer aus Rhizocarpon geographicum (J. f. pr. Chem. [2] 58. 510. 526; C. 99. I. 433) noch aus Acolium tigillare, Gasparrinia medians und einmal aus G. elegans. Entgegen ZOPF (l. c) kann diese S. keine Verb. von

Äthylpulvinsäure und Pulvinsäureanhydrid sein, da sonst beim Kochen mit KOH Pulvinsäure entstehen müßte. Statt dessen wird sie, ebenso mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, zur *Norrhizocarpssäure*, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_7$, verseift. Erst wenn sie längere Zeit mit überschüssigem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ im geschlossenen Rohr auf 120° erhitzt wird, zers. sie sich in α -*Tolylsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. Mit viel überschüssigem Acetanhydrid liefert die Rhizocarpssäure zuerst *Acetylrhizocarpssäure*, dann *Pulvinsäureanhydrid*, ohne den von ZOPF erwähnten Körper, F. 88° . — *Usnea longissima* Ach. (Vergl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] 57. 237; C. 98. I. 1301.) Eine in Amani (Deutschostafrika) gesammelte Flechte ergab: a) *Ramalinsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$, oder $n\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$ (vergl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] 68. 25; C. 1903. II. 510). Diese S., vom Vf. bereits 1861 (vergl. LIEBIGS Ann. 117. 344) in *Usneaarten* bemerkt, wird von einem weißen, nicht näher untersuchten Körper begleitet; sie ist entgegen ZOPF (LIEBIGS Ann. 340. 306; C. 1905. II. 898) nicht identisch mit *Protocetrarsäure* und schm., in Berichtigung früherer Angaben, je nach dem Erhitzen, schon gegen 230° , n. zwischen 240 – 245° , zu einer verkohlten, schlackigen M., b) *d-Usninsäure*, F. 196° , $[\alpha]_D = +495,4$ und c) *Dirhizoninsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7 = \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6(\text{OCH}_3)_2$, ein Kondensationsprod. von 2 Mol. Rhizoninsäure. Denn bei der Behandlung mit HJ nach ZEISEL hinterbleibt *Betorcinol*, F. 162° . Kleine, weiße, wasserfreie Nadeln, F. 189° unter Zers., ll. in A., Ä., Eg. u. Aceton, besonders in der Wärme, aus diesen Lsgg. durch h. W. ausfällbar, l. in w. Chlf. u. Bzl., swl. in CCl_4 , unl. in W. oder Lg. Die optisch-inaktive saure, alkoh. Lsg. neutralisiert Alkalien, gibt mit wenig FeCl_3 eine blaue Färbung. Bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH wurde das Mol.-Gew. zu 362, bzw. 366, ber. 374, ermittelt. Bei etwa $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen der S. mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (4-fache Menge in W. gel.) entsteht das entsprechende Ba-Salz, bei 6-stdg. BaCO_3 u. *Betorcinolmethyläther*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{OOCH}_3$, kleine Nadeln, sl. in W., sich mit Vanillinsalzsäure, wie *Betorcinol* (J. f. pr. Chem. [2] 70. 500; C. 1905. I. 260) rot färbend. Zur Trennung der *Barbatinsäure* von der *Dirhizoninsäure* neutralisiert man das Gemisch mit w., $\frac{1}{10}$ -n. KOH, wobei nur das barbatinsäure Salz auskristallisiert. Salze der *Dirhizoninsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$. Weiße Nadeln, sl. in W. u. A., unl. in Ä. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$. Kleine, weiße, gestreckte Blättchen, sl. in h., wl. in k. W. $(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_7)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Mikroskopische Nadeln, wl. in h., fast unl. in k. W. $(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_7)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$, kleine, weiße Nadeln. Cu-Salz (bei 100°), $(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_7)_2\text{Cu}$. Aus der h., wss. Lsg. des Na-Salzes durch eine wss. CuSO_4 -Lsg. zunächst ockerfarbene Flocken, dann blaugrüne, wasserfreie Blättchen, kaum l. in k. W.

Usnea barbata var. *hirta* (L.) Fr. Das vom Vf. (J. f. pr. Chem. [2] 65. 539; 68. 12; C. 1902. II. 379; 1903. II. 510) in dieser Flechte früher angenommene *Usnarin* ist identisch mit dem *Atranorin* von ZOPF. Die von diesem (LIEBIGS Ann. 327. 327; C. 1903. II. 508) in der gleichen Flechte angenommene *Hirtinsäure* ist wohl aus dem Substrat (Bretterzaun) in die Flechte gelangt. Eine Flechte von San Thomé, einer afrikanischen Insel, ergab neben *d-Uninsäure*, *Usnarsäure* und einer nicht näher untersuchten amorphen Säure die (nach der Abstammung der Flechte genannte) *Santhomsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$, wohl ein Homologes der *Orsellinsäure*, aus A. und Aceton durch h. W. farblose, glänzende Prismen, F. 166° unter Gasentw., ll. in Ä., zl. in h. W. Die alkoh., sauer reagierende Lsg. der S. färbt sich mit wenig FeCl_3 schwarzblau und mit wenig Chlorkalklg. blauviolett. Aus einer gleichen Flechte von Sothupara, einer Cinchonaplantage auf der Ostküste von Madras, gewann Vf. *Usninsäure*, *Usnarsäure*, geringe Menge eines nicht näher untersuchten farblosen Körpers, ferner *Barbatinsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_7$, Nadeln, F. 184° , *Usnarinsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$, oder $n\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$, farbloses oder schwach gelbliches Pulver, u. *Hirtensäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6 = \text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{OCH}_3$. Die *Usnarinsäure*, bei 200° sich bräunend und bei 240° verkohlend, ll. in h. A. oder Eg., zl. in h. Chlf., wl. in CCl_4 , Bzl. u. Ä., unl. in Lg., färbt sich mit einem Tropfen mäfsig konz. KOH sogleich gelb,

dann rot unter B. eines dunkelroten Magmas, ähnlich wie die *Bryopogonsäure* (J. f. pr. Chem. [2] 63. 529; C. 1901. II. 489). Die alkoh., sauer reagierende und bitter schmeckende Lsg. gibt mit wenig FeCl_3 eine dunkelbraunrote Färbung. Die w., wss., dunkelrote Lsg. trübt sich beim Erkalten, nach weiterem Zusatz von W. scheidet HCl amorphe Flocken ab. In NH_3 quillt die S. zu gelblichen, gelatinösen MM. auf, die beim Erwärmen sich lösen. Ähnlich verhält sich die S. gegen Alkalicarbonate. Konz. H_2SO_4 löst die S. mit gelber, beim Erwärmen dunkelroter Farbe auf; beim Eintragen der Lsg. in das 20-fache Vol. k. W. scheiden sich amorphe rote Flocken ab. — Zur Trennung der d-Usninsäure von der Barbatinsäure wird die alkoh. Lsg. verdunsten gelassen und der Rückstand mit CCl_4 bei 50–60° behandelt, wobei die Barbatinsäure ungel. bleibt und mit A. aufgenommen wird. — Die durch fraktionierte Kristallisation von der Barbatinsäure getrennte *Hirtasäure*, aus A. oder Aceton farblose, in M. schwach gelbliche, rhombische Blättchen, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$, gegen 130° stark sinternd, bei 136–137° schm., ll. in Ä., A., Aceton u. Eg., wl. in Chlf. und Bzl., gibt in alkoh., stark saurer Lsg. mit wenig FeCl_3 eine tiefbraunrote Färbung. Ihre zunächst farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 wird bald gelb u. beim Erwärmen rötlich. Gibt mit w., konz. HNO_3 anscheinend ein *Nitroderivat* unter Entw. roter Dämpfe und mit sd., konz. HJ unter lebhaftem Schäumen CH_3J und *Norhirtasäure*, kleine, weiße Nadeln. K-Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{K}$. B. Beim Erkalten der in der Wärme unter Zusatz von wenig A. mit $\frac{1}{2}$ -n. KOH gesättigten S. Gallerte, nach dem Trocknen zu einer hornartigen M. zusammenschrumpfend, zll. in W. Die wss. Lsgg. geben mit BaCl_2 , CaCl_2 und AgNO_3 gelatinöse, in W. zll. Ndd. — Die ebenfalls auf den Chinarinden von Sothuspapa sich findende *Usnea barbarta* var. *florida* (Hoffm.) enthielt sehr geringe Mengen *Usnarsäure* und *d-Usninsäure* neben sehr bedeutenden Mengen *Barbatinsäure*. — *Alectoria implexa* (Hoffm.) enthielt das bisher in Alectorien noch nicht aufgefundene *Atranorin*, das wohl die Hauptursache der Gelbfärbung ist, die diese Flechte beim Betupfen mit KOH annimmt. Außerdem fand Vf. in dieser bei Görz (Küstenland) gesammelten Flechte eine neue, noch nicht rein erhaltene *Säure*, aus A. kleine Warzen, F. gegen 178° unter Zers., in verd. KOH mit gelber Farbe l. Dagegen ist die in der Flechte vom Mendelpafs von ZOPF angenommene *Salazinsäure* als identisch mit der vom Vf. (J. f. pr. Chem. [2] 63. 528; C. 1901. II. 489) in derselben Flechte nachgewiesenen *Bryopogonsäure*.

Cornicularia aculeata (Körber). Die in dieser Flechte vorhandene S. hat Vf. (J. f. pr. Chem. [2] 65. 550; C. 1902. II. 379) durch Kristallform, F., Löslichkeit und K-Salz, aus der wss. Lsg. der S. durch K_2CO_3 fällbar, als *Rangiformsäure* genügend charakterisiert, entgegen der Annahme von ZOPF (LIEBIGS Ann. 336. 65; C. 1904. II. 1324). — *Roccella phycopsis* (Ach.). Aus dieser Flechte wurden bedeutende Mengen *i-Erythrit*, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$, *Erythrinsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$, bei 100° wasserfrei und dann bei 146–148° schm., und *Oxyroccellsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_5$, und *Oxalsäure* isoliert. Das V. von Kalkoxalat in dieser Flechte läßt sich übrigens direkt u. Mk. erkennen. Die von RONCERAY beobachtete Rotfärbung bei Einw. von Vanillinschwefelsäure auf Flechtenquerschnitte u. Mk. ist nach Vf. keinesfalls durch Erythrit bedingt. — *Roccella peruensis* (Krempelhuber) = *R. frutescens* (Laurer) = *R. cacticola* (Darbishire). Diese kalifornische Orseilleflechte (vergl. Vf., LIEBIGS Ann. 199. 338; J. f. pr. Chem. [2] 57. 261; C. 89. I. 1301) enthält, entgegen RONCERAY, kein Orcin, wie überhaupt Vf. in keiner Flechte bisher freies Orcin beobachten konnte. In dem *Chromogen*, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$, dieser Roccellarten liegen 2 Formeln vor, die in äth. Lsg. entweder mit KHCO_3 reagieren (*Erythroleanorsäure* oder kürzer *Erythrinsäure* genannt), oder es nicht tun (*Le-canorsäureerythritester* oder *Erythrin*). Die letztere, in Ä. swl. Form, ist in R. Montagnei, R. fuciformis, R. peruensis und R. phycopsis enthalten, die

andere leichter l. in *Aspicilia calcarea farinosa*. Zwischen beiden Formen herrscht Tautomerie, das *Erythrin*, vielleicht $C_4H_8(OH)_3OCOC_6(CH_3)_2(OH)OCOC_6(CH_3)_2(OH)_2$, und die *Erythrina*, wohl $C_4H_8(OH)_3OC_6(CH_3)_2(OH)COOC_6(CH_3)_2(OH)COOH$, gehen leicht ineinander über, so daß schliesslich an beiden Körpern ein und derselbe F., 146—148°, der eigentlich dem *Erythrin* zukommt, beobachtet werden kann.

Cetraria islandica (L.). Aus einer Flechte vom Cavalljoch (Vorarlberg) wurden in der früher (J. f. pr. Chem. [2] 70. 455; C. 1905. I. 257) beschriebenen Weise 0,62% der *Proto- α -lichesterinsäure*, $C_{18}H_{30}O_6$, F. 106—107°, isoliert. Dieselbe wird, in verd. KOH-Lsg., durch einen langsamen CO_2 -Strom vollständig ausgefällt. Auf diese Weise gelang Vf. die Trennung der in einer *Cetraria* aus dem Stubaital (Tirol) sich zu gleichen Teilen findenden *Proto- α -lichesterinsäure* von der *Proto-lichesterinsäure*, $C_{18}H_{30}O_4$, die erst bei weiterem Einleiten von CO_2 in das Filtrat der α -Säure ausfällt. Ba-Salz, $(C_{18}H_{30}O_4)_2Ba$, weißer, voluminöser Nd. Beim Überhitzen mit A. oder bei Behandlung mit Acetanhydrid geht die S. in die isomere *Lichesterinsäure*, F. 123°, über. Die früher (J. f. pr. Chem. [2] 70. 455; C. 1905. I. 257) nicht ganz analysenrein erhaltene *Triäthylprotocetrarsäure* (*Cetrarsäure*) konnte jetzt durch mehrstündiges Kochen von Fumarprotocetrarsäure (und analog auch aus der mit Ä. erschöpften Flechte) mit $KHCO_3$ u. 97% ig. A. am Rückflusskühler in Form kleiner, weißer Nadeln, $C_{64}H_{98}O_{24}(OC_2H_5)_3$, bei 210° sich bräunend und gegen 230° sich schwärzend, gewonnen werden. Liefert beim mehrstündigen Erhitzen mit 97% ig., mit etwas konz. H_2SO_4 versetztem A. im Einschmelzrohr auf 100° neben CO_2 *Triäthylcetröl*, aus der alkoh. Lsg. durch W. amorphe, grünlichblaue Flocken, getrocknet blauschwarze Brocken. Die B. von *Polytriäthylcetröl* wurde nicht bemerkt. — *Parmelia tinctorum* (Despreaux). Diese aus Amani (Deutsch-Ostafrika) stammende Flechte ergab, wie früher (J. f. pr. Chem. [2] 62. 456; 68. 45; C. 1901. I. 185; 1903. II. 510), *Atranorin* und 21,5% *Lecanorsäure*. — *Parmelia conspersa* (Ehrh.). Gegenüber ZOPF (LIEBIGS' Ann. 340. 298; C. 1905. II. 898) betont Vf. die Verschiedenheit der *Conspersasäure* (vergl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] 68. 40; C. 1903. II. 510) von der Salazinsäure ZOPFs (LIEBIGS' Ann. 297. 282). So färbt sich die *Conspersasäure* beim Betupfen mit konz. KOH gelb, die Salazinsäure blutrot; auf Zusatz von 2 Tropfen W. scheidet sich im ersten Falle allmählich *conspersasaures Kalium*, farblose Kristalle, swl. in $KHCO_3$ -Lsg., ab, im anderen Falle dagegen ein blutroter Brei mikroskopischer Kriställchen eines *Zersetzungsprod.* der Salazinsäure. Das salazinsäure Kalium bildet meist kugelig aggregierte Blättchen, sich in rote Kristallaggregate umsetzend.

Xanthoria lichnea (Ach.). Das in dieser Flechte vorhandene (vgl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] 57. 439; C. 98. I. 1301) *Physcion* hat Vf. entgegen der Annahme von ZOPF (LIEBIGS' Ann. 336. 67; C. 1904. II. 1324) schon 1894 (LIEBIGS' Ann. 284. 177) näher beschrieben. — *Gasparria elegans* (Lk.) Tornab. Bereits vor ZOPF (LIEBIGS' Ann. 336. 69; C. 1904. II. 1324) hat Vf. die Identität des *Parietins* von THOMPSON in dieser Flechte mit dem *Physcion* aus *Xanthoria parietina* festgestellt. Die letztere Bezeichnung ist auch dem von ZOPF wieder aufgenommenen Namen *Parietin* vorzuziehen, da der reine Farbkörper sich dem Anthrachinon ähnlich verhält und ein Diketon ist. Wie Rhein, Emodin etc. liefert auch das *Physcion* unter bestimmten Bedingungen die einbasische *Rheinsäure*, $C_8H_8O_4$. Eine bei Feuerbach auf dem Sonnenberg gesammelte Flechte enthielt, abweichend von anderen VV., neben *Physcion* noch Spuren von *Rhizocarpsäure*. — *Ochrolechia pallescens* γ -*parella* (Mass) = *Lecanora parella* (L.). Diese Flechte enthält eine der *Variolarsäure* von ZOPF (LIEBIGS' Ann. 321. 41; C. 1902. I. 940) ähnelnde neue S., *Ochrolechiasäure*, $C_{22}H_{14}O_8$ (bei 100° getrocknet), neben (allerdings nicht isolierter) *Parellsäure*. Die *Ochrolechiasäure* kristallisiert aus verd.

h. A. oder beim Füllen der h. Eg.-Lsg. mit h. W. in kristallwasserhaltigen Nadeln, bei 275° sich verfärbend und gegen 282° schm. Die saure alkoh. Lsg. färbt sich mit wenig FeCl_3 purpurn; die frisch bereitete ammoniakal. Lsg. gibt mit BaCl_2 und CaCl_2 Ndd. Das aus der S. durch wenig konz. KOH gewonnene K-Salz, farblose Nadeln, löst sich unter Zers. Auf sofortigen Zusatz von HCl zu der Lsg. der S. in verd. KOH fällt die Ochrolechiasäure unzers. aus, bereits nach 10 Minuten aber erhält man durch überschüssige HCl bei darauffolgendem Ausäthern und Eindunsten die *Ochrightsäure*, aus Ä. kurze Prismen, F. 230° unter CO_2 -Entw., sl. in A. und h. Eg., zl. in Ä., ll. in verd. KOH und daraus durch HCl flockig ausfällbar; mit w. konz. H_2SO_4 sich zers. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit wenig FeCl_3 violett und mit wenig Chlorkalklsg. gelb. — *Pertusaria lactea*, Nyl. Diese Flechte enthält *Lecanorsäure* und nach ZOPF (LIEBIGS Ann. 321. 41; C. 1902. I. 940) noch geringe Mengen *Variolarsäure*, die in Bestätigung der Annahme von ZOPF (LIEBIGS Ann. 338. 58; C. 1905. I. 449) identisch mit der *Ochrolechiasäure* zu sein scheint, eine damit ähnliche *Säure*, F. 289°, und etwas *Parellsäure*, F. 263—265°. Auch SCHUNCK hat wohl statt der eigentlichen *Lecanora parella* die *Pertusaria lactea* vorgelegen, die überhaupt wohl mit Unrecht als eine besondere Form der *Lecanora* (*Ochrolechia*) *parella* angesehen wird.

Hämatomma coccineum var.? Aus dieser Flechte isolierte Vf. *Coccinsäure*, *Atranorin*, F. 187—189°, *Zeorin*, $\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{O}_4$ (vgl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] 58. 482; C. 99. I. 433), F. 228—230°, bei raschem Erhitzen 236°, ein *Additionsprodukt* von *Zeorin* und *Atranorin*, $\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{O}_4$, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8$, F. 145°, und *Hydrohämatommin*, wohl $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{O}_4$, aus Essigsäure weisse Nadeln, F. 101°, ll. in A., Ä., Chlf., Eg., unl. in KOH, Na_2CO_3 und W.; konz. H_2SO_4 färbt bei 15—20° rot, beim Erwärmen tritt Lsg. unter Tiefbraunfärbung ein. Beim Schütteln der Chlf.-Lsg. mit konz. H_2SO_4 färbt sich dieselbe allmählich bräunlich, die Chlf.-Lsg. rot. — *Pulveraria chlorina* Ach. = *Lepraria* (*Lepra*) *chlorina* Ach. In Bestätigung der früheren Angaben (vgl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] 58. 540; C. 99. I. 433) enthält diese Flechte entgegen ZOPF (LIEBIGS Ann. 284. 120; 338. 41; C. 1905. I. 449) sehr geringe Mengen *Leprarsäure*. Mit dem Calcium chlorinum Stenhammar hat diese Flechte nichts zu tun. Eine andere sterile gelbe Flechte ergab das in *Xanthoria*-arten vorhandene *Physson*, weshalb Vf. für sie den Namen *Lepraria xanthina* vorschlägt. Sie färbt sich mit alkoh. KOH rot, was die *L. chlorina* nicht tut. — *Lepraria latebrarum* Ach. Entgegen ZOPF (LIEBIGS Ann. 340. 290; C. 1905. II. 898) sind in dieser Flechte *Usninsäure* und *Talebrarsäure* vorhanden. In einer anderen Flechte dieser Art fehlten diese SS., dagegen fanden sich aufser grossen Mengen *Leprariasäure* im wesentlichen *Oxyroccellsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_5$, F. 128°, eine neue, etwas höher schm. *Säure*, *Neobrarsäure* genannt, *Atranorin* und ein zweiter in zarten Nadeln kristallisierender indifferenten *Körper*. — *Parellsäure*. V. in *Roccella tinctoria*, *Rhizocarpon geographicum* var. *lecanorinum*, *geronticum* und *contiguum*, *Darbshirella gracillima*, *Cladonia pyxidata*, *Placodium circinatum* (var. *radiosum*?), *Lecanora sordida* var. *glaucoma* — bezüglich letzterer Flechte hatte ZOPF (LIEBIGS Ann. 327. 345; C. 1903. II. 508) Zweifel —, *Pulveraria latebrarum*, *Usnea ceratina*, aber kaum, wie ZOPF (LIEBIGS Ann. 288. 58) annimmt, in den *Stereocaulon*-arten. Aus verd. KOH-Lsg. fällt HCl die S. unverändert wieder aus, bei längerem Stehen in überschüssiger KOH entsteht *Parinsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8 = \text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{OCH}_3$. Darst. aus der Lsg. der *Parellsäure* in überschüssiger, mäsig konz. KOH durch Übersättigen mit HCl nach etwa einer halben Stunde und Ausschütteln mit Ä. Aus verd. A. oder Aceton farblose Prismen, F. gegen 230° unter Zers., ll. in A., Ä., Aceton, wl. in Chlf., zl. in Essigsäure, l. in KOH oder Barytwasser. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit wenig FeCl_3 blau und mit wenig Chlorkalklsg. gelb. Zers. sich bei $\frac{1}{2}$ -stdg.

Kochen mit überschüssigem Ba(OH)_2 unter Abspaltung von CO_2 und CH_2OH in die einbasische *Parininsäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{COOH}$, aus Aceton weisse Nadeln, $3\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, bezw. nach dem Trocknen bei 100° $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6$, vermutlich ganz unverwittert $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$; wasserfrei beginnt sie bei 215° sich zu bräunen und gegen 225° sich unter Verkohlung zers.; ll. in Ä., A., Aceton und Eg., besonders in der Wärme, wl. in Chlf. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit wenig FeCl_3 blau und mit wenig Chlorkalklg. gelb. Mit NH_3 quillt die S. zu gelatinösen MM. auf, die sich zum Teil in Nadeln umsetzen. Die wss. Lsg. des NH_4 -Salzes gibt mit AgNO_3 einen gelblichen, flockigen Nd., swl. in W. Ba-Salz, $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$. Aus der w. wss. mäsig konz. Lsg. des NH_4 -Salzes durch etwas überschüssiges BaCl_2 Kleine, gelbliche Nadeln, l. in h. W. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 113—76. 10/2. 1906. [20/11. 1905.] Feuerbach.) ROTH-Breslau.

E. E. Blaise und H. Gault, *Untersuchungen in der Pyranreihe*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 137; C. 1904. II. 602.) In der Absicht, Homologe der Pyrandicarbonsäure darzustellen, haben Vf. den Oxalessigester mit verschiedenen Aldehyden kondensiert. Die cyklischen Aldehyde (Benz-, Anis-, o- und m-Nitrobenz- u. p-Oxybenzaldehyd) geben nur *Ketoarylparakonsäureester*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{OOC}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{R}$, infolge Austritts von 1 Mol. A. aus je 1 Mol. Aldehyd und Oxalessigester. Salicylaldehyd liefert *Salicylidenmonoxalessigester*. — Die aliphatischen Aldehyde, wie Äthanal, Propanal, Heptanal, reagieren mit dem Oxalessigester wie der Formaldehyd, d. h. bei der Kondensation mit Hilfe von Piperidin oder Diäthylamin entstehen wasserhaltige *Alkylidenbisoxalessigester*. Unter dem Einfluss von k. konz. H_2SO_4 erleiden die letztgenannten Ester gleichzeitig eine Verseifung u. Wasserabspaltung unter B. der *Dianhydride* $\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH(R)}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}$. Diese Dianhydride gehen durch Kochen mit W. in die korrespondierenden *Diketopimelinsäuren* über, deren Dioxime durch sd. W. in die *Dinitrile der β -Alkylglutarsäuren* zers. werden. Letztere Rk. ist ein gangbarer Weg zur Synthese der β -Alkylglutarsäuren, wertvoll in den Fällen, wo es sich um eine schwere Alkylgruppe handelt, die Methode von KNOEVENAGEL also nicht zum Ziel führt.

Die Homologen der Diketopimelinsäure gehen wie diese selbst unter dem Einfluss von konz. H_2SO_4 in die Homologen der *Pyrandicarbonsäure*, $\text{COOH}\cdot\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH(R)}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})\cdot\text{O}$, über. Das Pyran-Sauerstoffatom zeigt SS. und Schwermetallsalzen gegenüber keinerlei basischen Charakter, dagegen vereinigt es sich mit Brom zu Dibromiden, $\text{COOH}\cdot\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH(R)}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})\cdot\text{O}:\text{Br}_2$, welche aus Jodiden augenblicklich Jod frei machen. Diese Dibromide sind nicht imstande, HBr unter B. von Pyrylsalzen abzuspalten. Die Fähigkeit zur B. von Pyrylsalzen scheint also dem einfachen Pyrankern zu fehlen und nur den komplexen Pyrankernen, z. B. dem Dinaphtopyran, eigen zu sein. Die B. des Pyrylsalzes im letzteren Falle kann daher nicht, wie FOSSE annimmt, durch Substitution erfolgen, sondern muss auf die B. eines sehr unbeständigen, sogleich ein Mol. HBr abspaltenden Bromids zurückgeführt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 452—54. [19/2.*]) DÜSTERBEHN.

A. Peratoner, *Untersuchungen über das γ -Oxyppyrone und einige seiner Derivate*. (Gaz. chim. ital. 36. I. 1—6. — C. 1905. II. 678.) ROTH-Breslau.

A. Peratoner u. F. C. Palazzo, *Über die Konstitution der Komensäure*. (Gaz. chim. ital. 36. I. 7—13. — C. 1905. II. 678.) ROTH-Breslau.

A. Peratoner und R. Spallino, *Über einige Alkyläther der Pyromekonsäure.* (Gaz. chim. ital. 36. I. 14—20. — C. 1905. II. 678.) ROTH-Breslau.

A. Peratoner und V. Castellana, *Über die Konstitution der Oxykomensäure (Dioxyppyronecarbonsäure).* (Gaz. chim. ital. 36. I. 21—33. — C. 1905. II. 679.) ROTH-Breslau.

A. Peratoner und A. Tamburello, *Über die Konstitution des Maltols.* (Gaz. chim. ital. 36. I. 33—50. — C. 1905. II. 680.) ROTH-Breslau.

A. Peratoner u. A. Tamburello, *Über einige Pyridone aus Pyromekonsäure und Maltol.* (Gaz. chim. ital. 36. I. 50—57. — C. 1905. II. 680.) ROTH-Breslau.

Physiologische Chemie.

J. Sack, *Untersuchung des Wachses auf der Rinde von Jatropha curcas.* Das auf der Rinde von Jatropha curcas gefundene Wachs ist ein Gemisch von Melissylalkohol und seinem Melissinsäureester. (Inspectie van den Landbouw in West-Indie. Bulletin Nr. 5. 8—9. Jan.) LEIMBACH.

J. Sack, *Untersuchungen über das Fett in den Palmfrüchten von Surinam.* Die Macasubapalme „Kaumakka“ (Acrocomia sclerocarpa, Mart.) enthält in den Kernen bis zu 24,8% Fett, im Fruchtfleisch 0,4%. Das bei 32,5° schm. Kernfett besteht aus den Glyceriden der Öl- und Laurinsäure. Neben 17,5% Triolein wurden 82,5% des bei 44° schm. Trilaurins, $C_3H_5(OC_{13}H_{25}O)_3$, nachgewiesen. — Die Kerne von dem in Surinam unter dem Namen Keeskeesimakka (Affendorf) bekannten Bactris Plumeriana Mart. enthalten 34,8% eines bei 32° schm. Fettes, das aus 13,6% Triolein und 86,4% Trilaurin besteht. (Inspectie van den Landbouw in West-Indie. Bulletin Nr. 5. 9—11. Jan.) LEIMBACH.

J. Sack, *Untersuchung auf gerbstoffhaltige Produkte.* a) Mangrove (Rhizophora Mangle) zeigt in älteren Bäumen einen höheren Gerbstoffgehalt als in jüngeren. Gefunden wurde bis zu 24,5% des Trockengewichts des Mangrovebastes. Der Bast wurde fein gemahlen, öfters mit k. W. ausgezogen, zu der filtrierten, dunkelroten Fl. Pb-Acetat gesetzt, bis der Nd. weiß wurde, dann wieder filtriert und zu dem Filtrat weiter Pb-Acetat gesetzt. Der jetzt erhaltene weiße Nd. wird in A. suspendiert und durch H_2S von Pb befreit. Das Filtrat des PbS-Nd. wird vorsichtig unter möglichstem Abschluss der Luft eingedampft und enthält den rotbraunen, wenig hygroskopischen, in W. und A. ll., in Ä. unl. Gerbstoff $C_{24}H_{26}O_{12}$, der mit Eisenchlorid einen braungrünen Nd. liefert und FEHLINGSche Lag. reduziert. Sein Monoacetat, $C_{36}H_{78}O_{11} = C_{24}H_{23}O_{11} \cdot C_2H_5O$, durch Erhitzen mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid erhalten, scheidet sich aus h. A. beim Abkühlen in hellgelben, etwas hygroskopischen u. bei 205° schm. Kristallen ab. Es ist wohl so entstanden, daß der Gerbstoff zuerst W. abspaltet unter B. des Anhydrids $C_{24}H_{24}O_{11}$, u. daß dieses Anhydrid dann mit der Essigsäure unter Austritt eines zweiten H_2O reagiert. Durch Behandeln des Gerbstoffs mit HCl-haltigem W. wurde das Gerbstoffrot nach folgender Rk. erhalten: $2C_{24}H_{26}O_{12} - 3H_2O = C_{48}H_{46}O_{21}$. — b) Manbarklak (Lecythis amara, Aubl.) aus Surinam enthält in den 16% in W. l. Teilen seines Bastes nur einige % Gerbstoff, außerdem aber einen weissen Stoff, der die Rkk. auf Saponinen angibt. — c) Ömabarklak (Bigonia inaequalis, D. C.) enthält in 21% l. Teilen des Bastes 14% Gerbstoff und ebenfalls Saponinen. — d) Der Bast von Krappa (Carapa guyanensis) in 11% l. Teilen 5% Gerbstoff. — e) Der Bast von Cassia

florida, Vahl enthält 54,8% W., 3,4% Asche, 6,6% in W. l. Teile, davon 2,5% Gerbstoff, auf Trockengewicht berechnet 5,5%. Die trockenen Schoten enthielten 10% Gerbstoff, die Samen bei 19,2% W. und 5,4% Asche 44,7% Öl. An der Innenseite des Bastes und noch mehr an der Wurzel hat sich ein Gemisch von anthrachinonartigen Körpern abgeschieden. Verd. w. A. löst daraus eine gelbe Substanz, während ein dunkelrotes Prod. hinterbleibt. Beide Körper sind in konz. H_2SO_4 l. und lassen sich daraus wieder abscheiden, ebenso sind sie l. in Ammoniak und Sodalsg., aber unl. in W. und verd. SS. Ihr F. liegt höher als 250°. — Beim Durchschneiden einer *Bacoven-* oder *Bananenpflanze* tritt ein Saft aus, der aus 95,7% W., 0,4% anorganischem und 3,9% organ. festem Stoff besteht. Nennenswerte Mengen Gerbstoff wurden nicht gefunden, wohl aber Kautschuk, wenn auch nicht in solchen Mengen, daß seine kaufmännische Verwertung sich lohnte. (Inspectie van den Landbouw in West-Indie. Bulletin Nr. 5. 1—8. Jan.) LEIMBACH.

W. G. Boersma, *Bestandteile von niederländisch-indischen Fruchtarten*. Vf. hat eine große Anzahl Früchte auf ihren Gehalt an W., Eiweiß, Zellstoff, Asche, Glucose und Rohrzucker untersucht und die erhaltenen Werte in Tabellen zusammengestellt. (Abdruck aus dem Jahrbuch der Vereinigung „Ooftteelt“ 6. 1—8. 1904—1905. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

G. Patein, *Über die Gegenwart von Glucose in der Hydroceleflüssigkeit*. Während MÉHU von dem V. von Glucose in der Hydrocelefl. nichts meldet, fand Vf. in dieser Fl. häufig beträchtliche Mengen (0,60—1,50 pro l) von Glucose. In den Fällen, wo der Glucosenachweis negativ ausfiel, war der Zucker in der Fl. nicht etwa durch nachträgliche Glykolyse verschwunden, sondern in der Fl. überhaupt nicht enthalten gewesen. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 239—41. 1/3. [7/2*].) DÜSTERB.

R. Schoepp, *Die größte, bis heutzutage in der Magenwand einer Menschenleiche gefundene Menge Arsenik, nach Anleitung einer Mitteilung von Prof. Dr. R. Kobert in Rostock*. Während nach KOBERT (Ärztl. Sachverständigen-Ztg. 1903. 369) die größte Menge As, die je in der Magenwand nachgewiesen wurde, 251 mg As_2O_3 entspricht, fand Vf. in einem Fall 1,2582 g As_2O_3 . (Apoth.-Ztg. 21. 168—69. 3/3. Maastricht.) DÜSTERBEHN.

Hans u. Astrid Euler, *Enzymologische Notizen*. (Vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 1; C. 1905. II. 836.) Da die Eigenschaften der *Katalase* aus *Boletus scaber* direkt im verd. Pflsaft studiert wurden, untersuchten Vf. zur Beurteilung der Funktion der Katalasen und Oxydasen im lebenden Pilz die übrigen Bestandteile und Eigenschaften des Boletussaftes. Der Pflsaft enthält eine Oxygenase, die alkoh. Guajaklsg. stark blau färbt und bei Luftabschluß in Lsg. erheblich beständiger ist als die Boletuskatalase. Ferner finden sich im Saft *Diastase*, *Mannit*, *Trehalose*, humus-, bzw. harzartige Oxydationsprodd., ein vielleicht aus Trehalose entstandener reduzierender Zucker u. organische SS., besonders *Fumarsäure*. — An der Mannitbildung, bzw. intramolekularen Atmung sind wahrscheinlich die Oxygenasen beteiligt; die Boletuskatalase hängt vielleicht mit dem Fettgehalt der Pilze zusammen.

Darmalz enthält im Gegensatz zur keimenden Gerste keine Oxygenase, sondern nur Katalase und Peroxydase neben Diastase, proteolytischen, eiweißkoagulierenden u. anderen Enzymen. Aus dem wss. Extrakt wird *Katalase* sehr viel früher durch A. entfernt als *Diastase*, die sich noch bei Zusatz von 7 Vol. Alkohol in Lsg. hält. (Arkiv för Kemi 1. 365—69. [9/11.* 1904].) BLOCH.

H. Beitzke und C. Neuberg, *Zur Kenntnis der Antifermente*. In Ergänzung

der früheren Mitteilung (Verh. d. Dtsch. Pathol. Ges. 1905. 160; C. 1905. I. 943) ist folgendes zu bemerken: Das Osazon des unter dem Einfluss von „Antiemulsin serum“ aus Glucose und Galaktose gebildeten Disaccharids hat die Zus. $C_{14}H_{24}N_4O_9$, F. 192—194°; in h. W. l.

Durch „Antilipaseserum“, das nach Immunisierung von Kaninchen mit Steapsin erhalten war, konnte weder in neutraler, noch alkal. Lsg. eine Fettsynthese aus Glycerin und Ölsäure erzielt werden. (VIRCHOWS Arch. 183. 169—79. 2/2. Berlin. Patholog. Inst. der Univ.)
NEUBERG.

P. Bergman, *Studien über die Digestion der Pflanzenfresser*. Vf. stellte Unterss. über die Darmfermente der Pflanzenfresser (Huhn, Gans, Meerschweinchen, Kaninchen, Schaf, Rind und Pferd) mit besonderer Berücksichtigung des Blinddarms an. Ein proteolytisches Enzym scheint vom Darne der Pflanzenfresser ebensowenig wie vom Darne der Fleischfresser produziert zu werden; Lipase konnte bei den untersuchten Tierarten auch nicht gefunden werden, ebensowenig ein Ferment, das Xylase invertiert. Die Resultate über das V. von diastatischen Enzymen, von Invertin, von Erepsin sind in Tabellen niedergelegt. Sie weisen auf eine Übereinstimmung zwischen dem Bau des Darmkanals und der physiologischen Funktion desselben hin. Erepsin ist, wenn auch nur in geringer Menge, in der Magenschleimhaut der untersuchten Tiere nachgewiesen worden. Ferner zeigen die Unterss., daß in der Darmschleimhaut des Pferdes unter Umständen eine Substanz (Glykogen?) vorkommt, aus der bei der Selbstdigestion eine reduktionsfähige Zuckerart gebildet wird. — In vielen Fällen, jedoch nur spurenweise, konnte Pepton in der Darmschleimhaut der untersuchten Pflanzenfresser nachgewiesen werden. — Um die Frage zu beantworten, ob die in den Pflanzen vorkommenden Enzyme die Ausnutzung der vegetabilischen Nahrung beeinflussen, wurde erwachsenen Kaninchen Wiesenheu, bezw. Haferstroh als Futter verabreicht. Zur Vernichtung der Fermente wurde ein Teil des Heues, bezw. des Strohes im Autoklaven in feuchter Wärme während einer halben Stunde auf 120° erhitzt. Jede Versuchsreihe dauerte 8 Tage. Die Verss. mit Wiesenheu ergaben, daß durch die Erhitzung die Ausnutzung der Proteinstoffe und der N-freien Extraktstoffe nicht unbedeutend (um 7—20, bezw. 11—16%) vermindert, die Ausnutzung der Pentosane und der Rohfaser dagegen um 4—12, bezw. 9—22% gesteigert wurde. Übereinstimmend hiermit war bei Fütterung mit Haferstroh die Ausnutzung der Protein- und der N-freien Extraktstoffe um 11,5—29, bezw. 12% vermindert, die Verdauung der Pentosane und Rohfaser dagegen um 2—9,5, bezw. 9—11% gesteigert. Die Ursache der schlechteren Ausnutzung der Eiweißstoffe dürfte zum Teil in der durch die Erhitzung herabgesetzten Verdaulichkeit derselben, zum Teil in der Vernichtung der proteolytischen Enzyme liegen. Daß die „N-freien Extraktstoffe“ weniger verdaut werden, dürfte von der Vernichtung der Cytasen abhängen. In Übereinstimmung mit den Fütterungsverss. ergaben auch Digestionsverss. in vitro, daß im Heu und Stroh proteolytische und zuckerbildende Enzyme vorhanden sind, die eine kräftige Wrkg. ausüben können, ferner, daß die Eiweißkörper dieser Futterstoffe durch die Erhitzung für Pepsin-HCl schwerer verdaulich geworden sind. (Skand. Arch. Phys. 18. 119 bis 162. 27/2. [4/1.] Lund. Physiolog.-chem. Lab. der Univ.)
RONA.

Achille Tagliarini, *Beitrag zum chemisch-toxikologischen Studium des Veronals*. $\frac{1}{3}$ g Veronal einem Kaninchen per os eingeführt, verursachte Schwäche in den Beinen; nach 1 g blieb das Tier ca. 12 Stdn. unbeweglich mit erschwertem Atem, erholte sich aber vollständig; 3 g rief nach 2 Stdn. den Tod herbei. — Das Veronal ist swl. in k. W., besser l. in sd. W., l. in A., Ä., swl. in PAe., Bzl., Chlf., besitzt saure Rk., ist in verd. NaOH oder NH_3 ll., beim Kochen der wss. Lsg. mit NaOH

entweicht NH_3 . Nach Zusatz von konz. S. zu der alkal. Lsg. fällt das Veronal kristallinisch aus; es wird beim längeren Kochen mit verd. SS. nicht zersetzt. Gibt mit Mercurinitrat einen grauen in Salpetersäure l. Nd. Wird durch Kaliumpermanganat bei Ggw. von H_2SO_4 wie durch Kaliumdichromat u. H_2SO_4 oxydiert. — Aus dem Harn des mit Veronal gefütterten Kaninchens konnte Vf. durch Eindampfen des Urins zur Trockne u. Lösen des Rückstandes in 95% A., dann in Ä. Kristalle erhalten, die die erwähnten Rkk. des Veronals zeigten. Aus den Eingeweiden des Tieres, wie auch aus dem Blut und Gehirn konnte ebenfalls nach Extraktion der bei 100° getrockneten Organe mit sd. A. und Ä. das Veronal kristallinisch erhalten werden, identifiziert durch seine Rkk. u. die Kristallform: aus Ä. in rechteckigen Tafeln, aus verd. Lsgg. in Prismen, aus PAe. u. W. in langen, feinen, prismatischen Nadeln. (Boll. Chim. Farm. 45. 105—7. Febr.)

RONA.

Pharmazeutische Chemie.

F. Flury, *Pharmazeutische Chemie*. Jahresbericht über Neuerungen und Fortschritte im Jahre 1905. (Z. f. angew. Ch. 19. 321—27. 23/2. 377—84. 2/3. 1906. [20/12. 1905].)

BLOCH.

C. Mai, *Pharmazeutisch-chemische Präparate*. Bericht über Neuerungen in der Darst. im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. 30. 169—73. 28/2.)

BLOCH.

J. Kochs, *Die wichtigsten neuen Arzneimittel aus dem Jahre 1905*. Über die Mehrzahl der im vorliegenden Bericht genannten Präparate ist im C. bereits unter: „Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten“, referiert worden. Nachzutragen sind folgende 5 Mittel. *Lysargin* ist ein kolloidales, in W. l. Silbersalz, das nach einem Verf. von C. PAAL mit Hilfe von Protalbin- und Lysalbinsäure dargestellt wird; stahlblau glänzende Blättchen, ll. in w. W. — *Parisol* ist ein Kondensationsprod. von Formaldehyd mit Naphtochinonen, dem besonders grose Desinfektionskraft nachgerühmt wird. — *Amylenol* ist eine in Frankreich gebräuchliche Bezeichnung für Salicylsäureamylester; farblose, lichtbrechende, nach Salol und Mandarinen riechende Fl. — *Mukogen*, ein französisches Präparat, ist die Chlorverb. des Dimethylphenyl-p-ammonium- β -oxynaphtoxazins, blaue Kristalle, kaum l. in W., ll. in alkal. Fl., soll im Darm reichliche Schleimabsonderung erzeugen und dadurch abführend wirken. — *Cerolin* ist ein aus der Bierhefe nach Angaben von ROOS und HINSBERG dargestelltes Präparat, welches eine mild abführende Wrkg. besitzt. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 46—57. [1/2.*] Steglitz.)

DÜSTERBEHN.

Albin Strickrodt, *Formaldehyd. Eine Monographie vom chemisch-pharmazeutischen Gesichtspunkte unter besonderer Berücksichtigung der neuesten Errungenschaften*. Geschichte, Fabrikation, chemische Eigenschaften, Rolle bei der Assimilation der Pflanzen u. der B. der Alkaloide, Verwendung, Nachweis etc. des Formaldehyds. Ein wirksames Gegengift bei Formalinvergiftungen ist Ammoniumacetat, das mit Formaldehyd unter B. von Hexamethylentetramin reagiert. Am Schlusse sind von den bis jetzt veröffentlichten 26 quantitativen Bestimmungsmethoden des Formaldehyds in Tabellenform zusammengestellt: Jahr u. Ort der Veröffentlichung, Angabe der Art, bezw. kurze Beschreibung der Methode, Kritiken und Literaturangaben. Die Methoden von LEGLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 1333), SCHIFF-WÄLLNITZ (Deutsche Gerberztg. 1903) und ROMJIN (Z. f. anal. Ch. 1897. 21) hat Verfasser nachgeprüft. Bei der LEGLERSchen Methode ist der Neutralisationspunkt nicht scharf genug zu erkennen; bei der SCHIFF-WÄLLNITZschen ist er etwas

enger begrenzt, doch führen hier die geringsten Ungenauigkeiten leicht zu erheblichen Differenzen. Die ROMIJNSche Methode verläuft glatt und gibt gut übereinstimmende Befunde. (Pharm. Centr.-H. 47. 57—61. 77—82. 97—107. 25/1. 1/2. 8/2.)

BLOCH.

W. Gössling, *Der Formaldehyd in der Arzneimittelsynthese*. Präparate, welche den Formaldehyd nur mechanisch beigemischt enthalten, sind, wie das Antiseptiform, Holzlin, Holzlinol, Glykoformal, Lysoform, Sapoform, Septoforma, Manuform, Aquinol, Dermalin, in der Regel nur äußerlich anwendbare Antiseptika und Desinfektionsmittel. Wichtiger als diese Gemenge sind die Verbb., welche durch Kondensation von Formaldehyd mit anderen Körpern entstehen, den Formaldehyd also chemisch gebunden enthalten. Hierhin gehören das Glutol oder Glutoform, Formaldehydkasein, Amyloform, Dextroform, Amylojodoform, Ekajodoform, Almatein, Salubrol, Ictoform, Polyformin, Naphtoformin, Thymoloform u. Empyroform, sämtlich Wund- und Streupulver. Als innerliche Arzneimittel kommen in Betracht: Hexamethylentetramin und seine Abkömmlinge, wie Chiniform, Saliformin, Bromalin, Hetralin, Urogosan, Urystamin; Jodoformin ist dagegen für den äußerlichen Gebrauch bestimmt. Als Kondensationsprodd. des Formaldehyds mit Tannin und ähnlichen Verbb. nennt Vf. das Tannoform, Rexotan, den Methylentanninthioharnstoff, das Methylentanninurethan, Tannobromin, Tannopin (Tannon), Galloformin und Tannocasum. Zu den unter Austritt von W. entstandenen Methylenverbb. schliesslich gehören das Citarin, Neu-Urotropin, Protosol, Indoform, Hippol, Methylenoxyvitinsäure, Formicin, Forman, Formopyrin, Geoform (Guajaforn), Kreoform, Euguform, Fortoin, Aloinformal und Protogen. (Apoth.-Ztg. 21. 132—33. 17/2. 152—53. 24/2.)

DÜSTERBEHN.

Ch. Gallois, *Über eine Verfälschung des Lycopodiums*. Vf. berichtet über ein „Ersatzmittel“ des Lycopodiums, welches in der Zeit, wo Lycopodium 10—12 Fr. pro kg kostete, zu 4—4,50 Fr. angeboten wurde. Es war bei oberflächlicher Unters. kaum von Lycopodium zu unterscheiden, löste sich aber zum Teil in A., Chlf. und Ä. und hinterliess beim Verbrennen einen braunroten Rückstand, der nahezu ausschliesslich aus Fe_2O_3 bestand. Das Prod. soll durch Einw. von NH_3 -Gas auf österreichisches Fichtenharz, welches zuvor bei einer seinem F. möglichst nahe liegenden Temperatur getrocknet worden war, gewonnen worden sein. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 242—44. 1/3.)

DÜSTERBEHN.

Prosper H. Marsden, *Duodenalispulver*. Duodenum ruft eine Sekretion auf dem Pankreas hervor und ist wirksam gegen Diabetes Mellitus. Vf. hat versucht, ein haltbares Präparat herzustellen, indem er den oberen Teil des Zwölffingerdarms des Schweines reinigte, die schleimige Haut davon abschabte und bei 70—80° trocknete. Mit $\frac{1}{3}$ Ca-Phosphat gemischt, läßt man es durch Sieb 60 laufen und kann es in verschlossener Flasche lange aufbewahren, ohne daß es seine Kraft verliert. Zweckmäfsig ist es vielleicht, das Pulver im Vakuum oder in einer H_2 -Atmosphäre darzustellen, um es vor Oxydation zu bewahren. Die Wrkg. rührt wahrscheinlich von einem aus Enzym entstandenen Preenzym her, das in Berührung mit der HCl, die sich im Magen des Patienten befindet, wieder in das Enzym zurückverwandelt wird. (Pharmaceutical Journal [4] 22. 166. 17/2. [8/2.*] Liverpool. Univ.)

LEIMBACH.

G. Siboni, *Eisenphosphate*. Vf. gibt einen Überblick über die Eisenphosphate unter besonderer Berücksichtigung der in der Therapie verwandten Eisenphosphatpräparate. (Boll. Chim. Farm. 45. 5—17. Januar.)

ROTH-Breslau.

C. Mannich, *Über ein mit p-Chloracetanilid verfälschtes Phenacetin*. Ein den

Anforderungen des D. A. B. bis auf den F. — 119—120° anstatt 134—135° — entsprechendes Phenacetin, nach dessen Darreichung schwere Vergiftungserscheinungen aufgetreten waren, enthielt, wie die vom Vf. ausgeführte Unters. ergab, 28% *p*-Chloracetanilid. Kocht man einige Kristalle des *p*-Chloracetanilids mit konz. H_2SO_4 , so tritt, wie THOMS gefunden hat, eine violettblaue Farbe auf, während reines Phenacetin sich unter den gleichen Bedingungen schmutzig rotbraun färbt. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 57—60. [1/2.*] Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.) DÜSTERBEHN.

Alexander Mc Cutcheon, *Unverträglichkeit von zusammengesetzter Cardamomentinktur*: a) mit Alkaloidsalzen, b) mit Wismutmischungen, c) mit Natriumbromid.

a) Eine Mischung Tinct. Digitalis, T. Strophanthi, Liqu. Strychniae Hydrochlor., T. Cardam. Co., Aq. Chloroformi gab beim Stehen einen Nd., der sich als ein Prod. der Rk. zwischen der ein Bestandteil der Cardamomentinktur bildenden Zimtrinde und dem Strychninhydrochlorid erwies. b) Wenn eine Mischung Bismuthi Carb., Potass. Bicarb., Sp. Ammon. Aromat., Tinct. Cardam. Co. und Aq. Calceis farblos wird, so rührt dies nicht vom Zusatz des Ammoniumcarbonats her, wie die „Art of Dispensing“ angibt, sondern von der Unverträglichkeit der Cardamomentinktur mit dem Bi-Oxycarbonat. Ausser hiermit löst sich die Cardamomentinktur aber auch mit dem Bi-Oxyd und Subnitrat und mit den Oxyden und Carbonaten der Schwermetalle und alkal. Erden nicht vereinigen. c) Auch in der Mischung Sodii Bromidi, Ammon. Carb., Tinct. Chloroform. Co., Aquam ist die Ursache der Entfärbung nicht das Ammoniumcarbonat; vielmehr ist sie im NaBr zu suchen, das auch ohne Ammoniumcarbonat die tiefrote Farbe der Lsg. in Bräunlich umschlagen löst. (Pharmaceutical Journal [4] 22. 218—20. 24/2. [21/2.*] Edinburgh.)

LEIMBACH.

W. B. Cowie u. William Dickson, *Der Prozentgehalt an Asche und ihre Zusammensetzung in Euonymin, Iridin, Leptandrin und Podophyllin*. Im Euonymin des Handels sind 5,52% Feuchtigkeit (bei 100°), und 66,29% Asche (ber. auf das bei 100° getrocknete Material) mit 95,2% SiO_2 , 4,34% Al_2O_3 u. 0,46% Fe_2O_3 , sowie 28,154% in A. l. Bestandteile. Kieselgur des Handels enthielt 6,7% Feuchtigkeit bei 100°. nach dem Trocknen 3,97% organische Substanz und 96,03% Asche mit 95,12% SiO_2 , 3,95% Al_2O_3 und 0,93% Fe_2O_3 . Nach einer Berechnung der Vff. enthält das vorliegende Euonyminmuster 66,22% mineralische und organische Substanz aus Kieselgur und 33,78% bei 100° getrockneten Euonyminextrakt, der unverfälscht in einer Ausbeute von 22,66% aus Euonymin atropurpureus mit 60% ig. A. gewonnen wird und 4,58% Asche mit Ca, Mg, Al und Spuren K, Na und Fe hinterlässt. Ausser Kieselgur war im Handelsprod. zur Verfälschung auch Lycopodium und Süßholz verwendet worden. — *Iridin* des Handels enthielt 13,20% Feuchtigkeit (bei 100°), 24,77% in 90% ig. A. l. Teile und nach dem Trocknen bei 100° 10,84% Asche mit 47,16% Al_2O_3 , 5,39% Fe_2O_3 , 2,12% SiO_2 , 1,38% CaO, 3,17% MgO, 0,95% CuO, 39,83% K_2SO_4 . U. Mk. ließen sich süßholzähnliche Fasern und SiO_2 -Stückchen erkennen. Nach der Berechnung der Vff. ist das Präparat hergestellt aus 12,4% Mineralsubstanz, 58,0% unl. organischem Pulver und 29,6% Extrakt von Iris versicolor, das unverfälscht in einer Ausbeute von 21,74% aus der Wurzel der Iris gewonnen wird und 5,5% Asche mit Al, Ca, K, Na und Spuren Fe hinterlässt. Der hohe Gehalt an organischer Substanz und der hohe K-Gehalt der Handelsware weist auf Verfälschung hin. — *Leptandrin* enthält 9,23% Feuchtigkeit, 71,23% in 90% ig. A. l. Substanz und nach dem Trocknen 17,55% Asche mit 68,18% $Ca_3(PO_4)_2$, 12,90% $Mg_3P_2O_7$, 1,15% $Fe_2(PO_4)_3$, 1,65% $Al_2(PO_4)_3$, 1,76% SiO_2 , 14,36% K_2SO_4 u. scheint zusammengesetzt worden zu sein aus 17,86% mineralischer Substanz, 9,47% unl. organischem Pulver und 72,67% Extrakt von Veronica virginica, der aus der Pflanze mit 22,3% Ausbeute durch 90% ig. A.

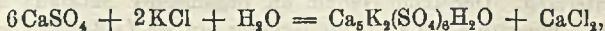
extrahiert wurde und 1,44% Asche mit Ca, Mg, Al, K und Spuren Fe liefert. Es war wohl verfälscht mit Ca-Phosphat zum Trocknen, mit K_2SO_4 , um es fein pulvern zu können, und mit organischem Pulver. Wechselnde Mengen Fe_2O_3 (bis zu 8%) sind wahrscheinlich des Aussehens wegen zugesetzt. — *Podophyllin* des Handels enthielt 3,64% Feuchtigkeit, nach dem Trocknen 91,74% in 90%ig. A. l. Substanz, 1,31% Asche mit 5,33% SiO_2 , 6,53% Fe_2O_3 , 50,80% Al_2O_3 , 3,60% MgO u. 33,74% Na_2SO_4 , enthielt vielleicht einen geringen Zusatz von Na-Alaun, entsprach aber sonst ziemlich genau einem unverfälschten Extrakt von Podophyllum peltatum, der mit 90%ig. A. in einer Ausbeute von 4,35% fast ohne Aschegehalt gewonnen wurde. (Pharmaceutical Journal [4] 22. 220—21. 24/2. [21/2.*] Edinburgh.) LEIMBACH.

J. Rutherford Hill, *Bemerkung über eine Strychninmischung*. Aus einer Mischung von Pfefferminzwasser und Strychninhydrochloridlg. B. P. 1898, die 0,450 grain Strychnin, 0,049 grain HCl und 0,209 grain Mg-Hydratocarbonat enthielt, so daß 0,144 grain Mg-Salz mehr vorhanden als zur Neutralisation der HCl nötig war, schieden sich nach 24 Stdn. Strychninkristalle aus, die beim Gebrauch der Arznei eine große Gefahr bedeuten müßten, während die entsprechende Mischung mit Strychninhydrochloridlg. B. P. 1885 mit 0,5625 grain Strychnin, 0,0614 grain gebundener 0,0274 grain freier HCl und 0,2090 grain also einem Überschuss über die HCl von 0,092 grain Mg-Hydratocarbonat völlig klar blieb. Die Erklärung für dies verschiedene Verhalten der ähnlichen Lsgg. glaubt Vf. in der Wrkg. der CO_2 gefunden zu haben, die freigemacht in der Mischung zurückbleibt und mit dem $3(MgCO_3)$, $Mg(OH)_2$, $4H_2O$ saures Mg-Carbonat $MgH_2(CO_3)_2$ bildet. (Pharmaceutical Journal [4] 22. 224—25. 24/2. [21/2.*] Edinburgh.) LEIMBACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Osmond und G. Cartaud, *Druck- und Schlagfiguren auf kristallisierten weichen Metallen*. Etwas erweiterte, um einige Winke für die Praxis vermehrte Wiedergabe des Inhaltes von C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 122—24; C. 1905. II. 644. (Bull. Soc. franç. Minéral. 28. 305—11. Dez. 1905.) HAZARD.

J. H. Van't Hoff, P. Farup u. J. d'Ans, *Untersuchung über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. XLVI. Anhydrit, Syngenit, Glauberit und Pentasalz bei 83° und das Entstehen von Chlorcalcium und Tachhydrit*. Die Grenze zwischen Anhydrit und Glauberit, die bei 25° im Mg-Sulfatheptahydrat lag, liegt bei 83° in dessen Entwässerungsprod. Kieserit. Für die Zus. der Lsg. ergab sich: 1000 H_2O , 17,9 Na_2Cl_2 , 47,3 $MgCl_2$, 13,7 $MgSO_4$, 0,28 $CaSO_4$. Die Grenze zwischen Glauberit u. Syngenit, die bei 25° im Thenardit liegt, hat sich für 83° in das Gebiet des Glaserits verschoben bei folgender Zus. der Lsg.: 1000 H_2O , 40,7 Na_2Cl_2 , 33,4 K_2Cl_2 , 6,7 Na_2SO_4 . Die Grenze zwischen Syngenit und Pentasalz wurde mit folgender Lsg. erreicht: 1000 H_2O , 40,5 Na_2Cl_2 , 38,3 K_2Cl_2 , 2 Na_2SO_4 , 0,18 $CaSO_4$, die Grenze zwischen Pentasalz und Anhydrit mit 1000 H_2O , 32,2 Na_2Cl_2 , 30,8 K_2Cl_2 , 20,6 $CaCl_2$, 0,07 $CaSO_4$. Bei der Best. dieser letzten Grenze wurde die doppelte Umsetzung von Anhydrit und Chlorkalium nach folgender Gleichung beobachtet:



was besonders wichtig ist, weil es eine Möglichkeit bedeutet, das Tachhydritgebiet mit den Lsgg. zu erreichen, die in einem Punkte unter Ausscheidung von Tachhydrit eintrocknen. Die Ggw. des Mg in diesen Lsgg. würde zwar die B. von Krugit und Polyhalit statt Pentasalz veranlassen; die doppelte Umsetzung unter B. von $CaCl_2$ dürfte dadurch aber nur begünstigt werden.

Die früher ausgesprochene Vermutung, daß Tachhydrit als letztes Prod. der primären Meeresausscheidung aufzufassen sei, läßt Vf. fallen: die Einengung gibt keine Gelegenheit zur Überschreitung der roten Linie (vgl. S. 75.)

Des weiteren gibt Vf. eine ihm zugegangene Mitteilung bekannt, in der PRECHT u. a. über das V. von Lsgg. mit bis zu 27 Mol. CaCl_2 auf 1000 H_2O berichtet: An der Grenze von Anhydrit und Salzion in einer Tiefe von 300 m, wo der Carnallit in sekundären Kainit übergeht, sind seit mehr als 10 Jahren geringe Mengen Lsgg. mit ca. 7% CaCl_2 beobachtet worden. Ein Laugenausfluß vom Mai bis Nov. 1904 zeigt zunehmenden CaCl_2 -Gehalt, am 25/6. 5,9%, am 28/9. 12,5%, der Gehalt an Chloralkalien blieb mit zunehmendem CaCl_2 -Gehalt fast konstant KCl ca. 2,5%, NaCl ca. 6%, der MgCl_2 -Gehalt sank von 10,3 auf 4,0%. Die B. des CaCl_2 erfolgte wohl vorzugsweise in den oberen Schichten, wo der Kainit in ein Polyhalit-Krugitkonglomerat übergeht. Syngenit ist da noch nicht gefunden worden. Wo der Anhydrit auf der Erdoberfläche angetroffen wird, ist er in Gips übergegangen, in Leopoldshall z. B. auf einer Tiefe von etwa 30 m, und konnte so durch Eindringen der gesättigten Gipslg. in tiefere Schichten zur Kainitbildung beitragen. Bei der Umwandlung des Carnallits in Kainit mußte MgCl_2 u. der größte Teil des Kristallwassers ausgelaugt werden unter Volumenverminderung um 50% u. H_2SO_4 mußte als Mg- oder Ca-Sulfat aus den oberen Schichten zugeführt werden. Geologische Beobachtungen ergeben, daß sich das Kali im Kainit in ursprünglicher Lagerstätte befindet, daß von dem MgSO_4 aber ein großer Teil in Lsg. zugeführt ist. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1906. 218—24. [8/2.*])

LEIMBACH.

Fr. Reichert, *Die argentinischen Borkalklager*. Vf. teilt die Lagerstätten in nierenflötartige reichere und in bankartige ärmere. Der Gehalt an B_2O_3 schwankt zwischen 30—40%. Der schlechten Transportverhältnisse wegen dürfte ein Konzentrationsverf. unumgänglich sein. Am aussichtreichsten in dieser Beziehung dürfte die Umsetzung mit der vielerorts in dem Trockengebiet des nordwestlichen Argentiniens ausblühenden Soda erfolgen. (Chem.-Ztg. 30. 150—52. 21/2. Buenos Aires.)

ETZOLD.

O. Stutzer, *Die Eisenerzlagerstätten bei Kiruna*. Vf. beschreibt kurz den dortigen Augitsyenit, den liegenden, im allgemeinen basischeren und den hangenden, gewöhnlich sauren Porphyry, sowie die Erzmasse (Magnetit und Apatit, Eisengehalt 67—71%). Den jetzt in intensiven Abbau genommenen Erzkörper denkt er sich auf epigenetisch-magmatischem Wege als nach oben gewanderte magmatische Ausscheidung entstanden. Letztere verursachte auf ihrem Wege die Entstehung der wenig mächtigen Imprägnationszonen. (Z. f. prakt. Geologie 14. 65—71. 24/2. Freiberg.)

ETZOLD.

G. Linck, *Die Bildung der Oolithe und Rogensteine*. Auf Grund der MEIGENSCHEN Rk. erwiesen sich alle fossilen Oolithe, bezw. Rogensteine als aus Kalkspat, die rezenten hingegen als aus Aragonit bestehend. Calciumcarbonat kann sich aus Seewasser abscheiden: 1. infolge Übersättigung an durch Flüsse zugeführtem CaCO_3 , sei es durch Anreicherung des zugeführten Monocarbonats, sei es durch Überführung des Bicarbonats in Monocarbonat; 2. infolge Fällung des Carbonats aus dem Sulfat durch Na- oder NH_4 -Carbonat. Auf diese Prozesse hin wurde Seewasser bestimmter Zus. untersucht. Dabei ergab sich: 1. Die maximale Lösungsfähigkeit zu 0,0191% CaCO_3 . — 2. Das aus dem Bicarbonat im Seewasser sich etwa bildende Carbonat wird bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenze in gemäßigten Klimaten stets Kalkspat, in den Tropen je nach der Jahreszeit, bezw. Temperatur auch Aragonit. Dabei findet keine Sphärolithbildung statt. — 3. Das aus Ca-Sulfat mit Na- oder

(NH₄)-Carbonat niedergeschlagene Ca-Carbonat ist in wärmeren wie kühleren Klimaten stets Aragonit und besitzt meist Sphärolithform. — 4. Aus sonst salzfreien Ca-Bicarbonatlsgg. schlägt sich das Ca-Carbonat in gemäßigten Klimaten stets als Kalkspat, in den Tropen meist als Aragonit nieder. — 5. Aus sonst salzfreien Ca-Sulfatlsgg. wird durch Na-, bezw. NH₄-Carbonat das Ca in Wärme (40°) und Kälte (18°) als Kalkspat gefällt. — 6. Dies beweist die grössere Löslichkeit in salzarmen oder -freien Lsgg. als in salzreichen, in kälteren als in wärmeren Lsgg. Kalkspat verhält sich umgekehrt. — Das Verschwinden des dem Meere durch die Flüsse zugeführten Ca-Carbonats ist zunächst auf die Tätigkeit der Organismen zurückzuführen. Bei Übersättigung an Ca-Carbonat müßte sich auf anorganischem Wege in kälterem Klima stets Kalkspat, in wärmerem Kalkspat und Aragonit bilden. Solch direkte Abscheidung geht aber nur lokal vor sich. Scheinbar anorganogene Kalksteinbildung findet in größerem Mafse statt, wo Na- und NH₄-Carbonat, die aber wiederum organischen Ursprungs sind, auf das Ca-Sulfat des Seewassers einwirken. So entstandenes Ca-Carbonat ist stets Aragonit und besitzt in Ggw. reichlicher Alkalicarbonate Sphärolithform. So sollen also alle Oolithe und Rogensteine anorgane BB., organische Reste oder Körner darin nur Einschlüsse oder Anheftungspunkte sein. Beim Fossilwerden gehen die Aragonite in Kalkspat über. Fortführung von Substanz führt z. B. zur B. von Schaumkalken. Direkte Abscheidung von Ca-Carbonat als Kalkspat findet nur als Abscheidung aus Dicarbonat lokal bei litoralen BB. in der Nähe von Flußmündungen und an geschützten Stellen statt. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilage-Band 16. 495—513; Z. f. Kristall. 41. 633—34. 23/2. Jena. Ref. KAISER.)

ETZOLD.

K. Petrasch, *Beiträge zur experimentellen Petrographie*. Die Arbeit enthält Verss. über die Ausscheidungsmöglichkeiten bei verschiedenen Temperaturen und über die Reihenfolge der Mineralausscheidungen, sowie Vergleiche zwischen dem Verhalten von Gesteinspulvern und den entsprechenden chemischen Mischungen. Um ein Beispiel anzuführen, wurden 6 g chemische Mischung des Granits von Reifnigg mit je 25 g Lithiumchlorid u. molybdänsaurem Na über 900° geschmolzen und ergaben ein sehr poröses Prod. mit wenig glasiger Grundmasse von hellgrünlichgelber Farbe mit Oligoklas u. Albit in kleinen Körnern, Augit, sowie Magnetit. Neu gebildet wurden bei den Verss.: Feldspäte (Orthoklas u. mehrere Plagioklase), Leucit, Magnetit, Augit, Hornblende(?), Olivin, Nephelin, Eisenglanz, Tridymit(?). Der Leucit bildet sich sehr wahrscheinlich nur bei relativ hoher Temperatur; je mehr sich Feldspäte bilden, um so mehr tritt der Leucit zurück. Die Ausscheidung des Magnetits durch Umsetzung eisenreicher Mineralien erfolgte stets früh wie bei den natürlichen Gesteinen. Nephelin bildete sich gleichzeitig mit dem Leucit, sowie bei Ggw. von Fluoriden. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 17. 498—515; Z. f. Kristall. 41. 636—38. 23/2. Graz. Ref. KAISER.)

ETZOLD.

F. Dienert und **E. Bouquet**, *Über die Radioaktivität der Trinkwasserquellen*. Die Vff. benutzen ein Elektroskop nach ELSTER u. GEITEL in der von ENGLER u. SIEVEKING angegebenen Form (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 20. 159; C. 1905. II. 942). Der App. wird zuerst mit 2 l dest. W., dann mit 2 l Quellwasser gefüllt u. aus der Differenz der Entladungsgeschwindigkeit der Sättigungsstrom in Ampère berechnet. Die für 4 Quellen erhaltenen Werte schwanken zwischen 1,40 und $2,55 \cdot 10^{-13}$ Ampère und beweisen eine, wenn auch geringe, so doch nachweisbare Radioaktivität. Die aktivste Quelle ist am bakterienreinsten. Die Quellen enthalten Emanation, welche sie aus dem Boden herauslösen. Dementsprechend ist die Luft in der Nähe der Quellen emanationsreicher als z. B. im Laboratorium. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 449—50. [19/2.*])

SACKUR.

Analytische Chemie.

Edward Keller, *Arbeitsparende Vorrichtungen in dem Laboratorium*. Vf. hat das Laboratorium der Anaconda Copper Mining Company in Baltimore, in dem vor allem Cu, Ag und Au im Rohkupfer bestimmt werden, eingerichtet und beschreibt an der Hand von Abbildungen einige App., die sich für die Massenbest. dieser Metalle als wertvoll erwiesen haben, einen Teller zur Aufnahme von 9 Bechergläsern, einen Cylinder zum bequemen Abmessen der S., eine Rührmaschine für 10 Analysen, ebenso eine Filtriermaschine, ferner einen App., durch den die Bechergläser von Spuren AgCl und AuCl₃ befreit werden sollen. Das Becherglas wird selbsttätig in Rotation um eine vertikale Achse versetzt, während ein mit Filtrierpapier umwickelter Rührer nur lose hineingestellt infolge seines Gewichtes am Platze bleibt und Boden u. Wandungen des Glases abreibt. Schliesslich beschreibt Vf. noch einige Werkzeuge für die Arbeiten am Versuchsofen, die ebenfalls für die Massenanalyse in Betracht kommen. (Journ. Franklin Inst. 161. 101—13. Febr. 1906. [9/11.* 1905.] Baltimore.)

LEIMBACH.

Gustav Mossler, *Über die Bestimmung kleiner Mengen Natriumsulfat in Magnesiumsulfat*. Na₂SO₄ lässt sich in MgSO₄ durch Kochen mit überschüssigem BaCO₃ nicht nachweisen, da sich auch bei chemisch reinem MgSO₄ im Filtrat Mg als doppelt oder 1½-fach kohlen-saures Salz gelöst findet, das sich beim Eindampfen nicht völlig zers., sondern beim Befeuchten u. Prüfen auf alkal. Rk. wieder in Lsg. geht. Die Flammenfärbung ist für den Na-Nachweis zu empfindlich. — Durch Einhaltung bestimmter Bedingungen gelingt es, die nach Umsetzung von chemisch reinem MgSO₄ mit BaCO₃ zu BaSO₄ und MgCO₃ durch CO₂ in Lsg. gehaltene Menge MgCO₃ und damit die Alkalinität des Filtrats in sehr engen Grenzen konstant zu halten; doch ist die Zunahme der Alkalinität bei Ggw. von Na₂SO₄ nicht zur quant. Best. des letzteren verwendbar, da ein Gehalt bis 1% Na₂SO₄ durch Titration überhaupt nicht erkennbar ist, und bei höherem Gehalt die Zunahme der Alkalinität nur ein geringer Bruchteil der erwarteten ist. — Auch bei der Fällung des Mg mit h. Ba(OH)₂ wird durch Auskochen nicht entfernbare Alkali im Nd. zurückgehalten. Die Ursache dieser Zurückhaltung ist keine mechanische Wrkg. des voluminösen Mg(OH)₂-Nd., da bei konstantem Na₂SO₄-Gehalt das zurückgehaltene Alkali mit der Vergrößerung des Nd. durch größere Mengen MgSO₄ nicht entsprechend zunimmt; dies schließt auch die Annahme einer festen Lsg. aus. Wahrscheinlich bildet sich eine leicht zu Mg(OH)₂ u. NaOH hydrolysierbare Magnesiumoxydnatronverb., was mit der festgestellten Abhängigkeit des zurückgehaltenen Alkalis von der Wassermenge und dem Gehalt an gelöstem Körper übereinstimmt.

Brauchbar ist folgende Methode: Man löst 12,5 g kristallisierte MgSO₄ in einem 250 ccm-Messkolben mit 30—40 ccm W., setzt 125 ccm SCHAFFGOTScher Lsg. [230 g (NH₄)₂CO₃ u. 360 ccm NH₃ von der D. 0,96 mit W. zu 1 l gelöst] zu, füllt auf, bis noch 3—4 ccm zur Marke fehlen, u. lässt 12—14 Stdn. stehen, wobei unter geringer Volumenvergrößerung das Mg bis auf einen konstanten, in Lsg. bleibenden Rest von MgSO₄ als körniges Magnesiumammoniumcarbonat ausfällt. Dann füllt man bis zur Marke auf, filtriert, dampft 200 ccm des Filtrates in einer gewogenen Pt-Schale ein, verjagt die Ammoniumsalze u. glüht. Der Rückstand besteht aus einer konstanten Menge MgSO₄ (0,029 g) und dem eventuell vorhandenen Na₂SO₄. — Der mit SCHAFFGOTScher Lösung erhaltene Nd. enthält kein Na; K wird jedoch zum Teil als Magnesiumkaliumcarbonat mitgerissen, weshalb die Methode nur dann direkt anwendbar ist, wenn nur Na vorliegt. Bei Anwesenheit von K wird der Magnesiumniederschlag nach dem Auswaschen mit SCHAFFGOTScher Lsg. getrocknet

u. geglüht und das K_2CO_3 ausgelaugt. (Z. Österr. Apoth.-V. 44. 53—54. 27/1. 67 bis 69. 3/2. Chem.-pharm. Lab. d. Allg. österr. Apoth.-Vereins.) BLOCH.

L. Grimbert, *Über die Reaktion von Schlagdenhauffen*. Der Nachweis des Mg durch Natriumhypochlorid nach SCHLAGDENHAUFFEN ist insofern unbequem, als man genötigt ist, das Reagens, eine goldgelbe Lsg. von Jod in 2%ig. Natronlauge, stets frisch zu bereiten. Besser verfährt man in der Weise, daßs man 10 ccm der zu prüfenden Fl. mit 5 ccm einer 10%ig. KJ-Lsg. und 2—3 Tropfen einer konz. Natriumhypochloritlsg. versetzt; bei Ggw. von Mg erhält man einen rötlichbraunen, flockigen, an Eisensesquioxid erinnernden Nd. Die Rk. ist bei einer Verdünnung von 1 : 2000 noch sehr deutlich wahrnehmbar; die Fl. muß neutral, bezw. darf nur sehr schwach alkal., jedoch niemals sauer sein. Der Nd. selbst ist ein sehr unbeständiger Körper. — Die Rk. von SCHLAGDENHAUFFEN tritt weder mit Erdalkali-, noch mit Lithiumsalzen ein, sie ist jedoch weniger empfindlich, als die Ammoniummagnesiumphosphatfällung. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 237—39. 1/3. [2/2.*]) DÜSTERB.

Carl Goldschmidt, *Quantitative Bestimmung von Silber und Gold*. Silber fällt metallisch quantitativ aus, wenn man die Ag-Lsgg. mit Kobaltblech kocht, u. läßt sich als schwarzes Pulver zur Wägung bringen. Gold fällt quantitativ aus, wenn man Nickelblech in sd. Goldlsgg. taucht, und kann als braunes Pulver bestimmt werden. — Ni und Co dienen als Katalysatoren für Au und Ag. (Z. f. anal. Ch. 45. 87.) BLOCH.

Ernst Murmann, *Über die Bestimmung des Kupfers als Rhodanür*. Vf. empfiehlt die Best. des Cu als Rhodanür neben jener als Sulfür für einzelne Cu-Best., bei welchen weder Elektrolyse, noch Titration angewendet werden können. Bei der Fällung hat man einen Überschufs von SO_2 und von Rhodanid zu vermeiden; das Auswaschen geschieht am besten mit einer Lsg. von K-Rhodanid in wss. SO_2 , schliesslich mit etwas A. Die Methode liefert auch bei Ggw. von Pb und Zn gute Resultate. (Österr. Chem. Ztg. [2] 9. 67. 1/3. Pilsen.) BLOCH.

Julius Donau, *Über eine neue Methode zur Bestimmung von Metallen (besonders Gold und Palladium) durch Leitfähigkeitsmessungen*. Vf. fand, daßs zwischen Leitfähigkeitszunahme und Goldgehalt einer Lsg., in der Goldchloridchlorwasserstofflsg. durch CO reduziert ist, ein zur Ermittlung des Goldgehalts verwertbarer Zusammenhang besteht. Beim Pd ist die Leitfähigkeit dem Metallgehalt der Lsg. innerhalb gewisser Grenzen proportional.

Zur Bestimmung des Goldes wurde die Lsg. von z. B. Goldchloridchlorwasserstoffsäure im U-förmigen Leitfähigkeitsgefäß durch Einleiten von CO direkt reduziert u. durch kontrollierendes Messen das Maximum der Wrkg. des CO ermittelt. Die Leitfähigkeitszunahme ist von der Menge der anwesenden freien S. etwas abhängig, was sich durch die folgende Interpolationsformel ausdrücken läßt:

$$d = 0,000476 + 0,277 l + 10^7 \dots$$

(d Leitfähigkeitszunahme, l anfängliches Leitvermögen).

Aus dem Versuchsmaterial ergibt sich, daßs jedem Goldgehalt (z) mit bestimmten Anfangsleitvermögen (y), das je nach dem Gehalt an HCl (auch bei gleichem Goldgehalt) verschieden ist, eine bestimmte Leitfähigkeitszunahme entspricht. Da die x , y , z bindende Funktion nicht bekannt ist, so wurde eine empirische Funktion angenommen u. mit Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate die Gleichung: $z = 1,76 x - 0,0237 x y + 0,0138 x^2 - 0,0011 x^2 y + 0,000738 x y^2$ abgeleitet. Hierbei ist z die Anzahl mg Au in 100 ccm, x u. y sind die mit 10^4 multiplizierten

üblichen Leitfähigkeitseinheiten. Die hiermit berechneten Zahlen stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit den gefundenen. Die Ermittlung des Goldgehalts kann, wie Vf. im Original zeigt, auch graphisch geschehen. Es lassen sich bei Anwendung von 10 ccm Fl. 50 μ mit hinlänglicher Genauigkeit u. einem mittleren Fehler von +1% feststellen.

Die Bestimmung des Pd gestaltet sich insofern einfacher, als die Leitfähigkeitszunahme vom Gehalt an freier S. ganz unbedeutend abhängig, und dem Pd-Gehalt nahezu proportional ist. Der aus zahlreichen Verss. hervorgegangene mittlere Proportionalitätsfaktor ist 121·10⁸. Durch Multiplikation desselben mit dem Leitfähigkeitszuwachs erhält man die Anzahl mg Pd in 100 ccm. Der mittlere Fehler beträgt +0,3%. (Monatshefte f. Chemie 27. 59—70. 30/1. 1906. [7/12. 1905.] MEUSSER.

Leopold Schneider, *Beiträge zum Goldprobierverfahren*. Die Probe besteht im wesentlichen: 1. aus der Läuterung des Goldes durch oxydierendes Schmelzen mit Blei unter Zugabe von Silber, wobei die entstehenden feurigflüssigen Oxyde der unedlen Metalle von einer porösen Unterlage aufgesaugt werden, und 2. der Goldabscheidung aus der Legierung der geläuterten Edelmetalle durch Kochen mit HNO₃. Die Ausführung der Probe geschieht nach einem Übereinkommen der Münzdirektoren der Wiener Münzkonferenz vom Jahre 1857. Vf. bespricht eingehend die unvermeidlichen, bezw. möglichen Fehlerquellen der einzelnen Phasen des Probiervers. bei der Probenahme, dem Ein- und Auswägen der Proben, dem Bleischweren und der Quartierung, der Kupellation, dem Abtreiben, ferner die Größe des Goldverlustes beim Abtreiben, die Beschaffenheit des Kornes, das Luminieren und Solvieren. Nur wenn man alle die in Betracht kommenden Faktoren, bezüglich deren auf das Original erwiesen sei, berücksichtigt, kann die für die Kontrolle der Münzerzeugung erforderliche Genauigkeit erzielt werden. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 54. 81—84. 17/2. u. 96—100. 24/2. Generalprobieramt.) ROTH-Breslau.

P. Carles, *Zur technischen Weinsäurebestimmung*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 171—74. 5/3.; Chem. News 93. 107—8. 9/3. — C. 1906. I. 967.) HAEN.

Utz, *Beiträge zur Untersuchung von Harzöl*. 10 ccm Harzöl lösen sich, selbst mit 10% Mineralöl gemischt, in 6 ccm Aceton klar auf; bei Ggw. von 20% Mineralöl bleibt das Gemisch in 0,5—0,6 ccm Aceton klar, trübt sich bei etwas mehr Aceton und wird erst nach Zusatz von 8,5—10,7 ccm Aceton wieder klar. Eine Mischung gleicher Teile Harzöl und Mineralöl ist selbst nach Zusatz von 22,5 ccm Aceton noch opalisierend. Das Verf. von MORAWSKI u. DEMSKI (DINGL. Pol. J. 258. 39) ist daher zum Nachweis geringer Zusätze von Mineralöl (5—10%) zum Harzöl ungeeignet. Besser ist die Methode von FINKENER (Z. f. anal. Ch. 1887. 652) mittels eines Gemisches von 10 Vol. A. + 1 Vol. Chlf.; einzelne Harzöle gebrauchen nach Vf. bis zu 17 ccm dieser Mischung (vgl. WIEDERHOLD, J. f. pr. Chem. 93. 394); immer bleibt aber etwa zugesetztes Mineralöl ungel. In CCl₄ l. sich Harzöl wie Mineralöl. Im Anschluß an die Unterss. von HOLDE (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin 19. 39; C. 1901. II. 563) und von WALKER u. ROBERTSHAW (The Analyst 27. 238; C. 1902. II. 828) fand Vf., daß Harzöle verschiedene Mengen A. zur Lsg. benötigen; was bei dem Verf. von HOLDE (l. c.) unter Heranziehung des Brechungsindex von Harzöl — derselbe wird durch Mineralöl erniedrigt — zu beachten ist. Verss. mit HNO₃ oder HCl lieferten keine befriedigenden Resultate, dagegen scheint die Behandlung mit konz. H₂SO₄, bezw. rauchender in dem von HERZFELD zur Unters. von Terpentinöl angegebenen Apparat zur Erkennung von Mineralöl in Harzöl dienen zu können. Man schichtet in der Bürette über 20 bis 30 ccm rauchender H₂SO₄, 10 ccm des betreffenden Harzöles, mischt vorsichtig,

schüttelt nach dem Abkühlen kräftig durcheinander, liest nach 24 Stdn. die Menge des unangegriffenen Öles ab und bestimmt dessen Refraktion. (Chem. Rev. Fett-u. Harz-Ind. 13. 48—50. März. Würzburg. Hyg.-chem. Unters.-Stat.) ROTH-Breslau.

Friedrich Sperling, *Die Isonitrosoreaktion des Phenylmethylpyrazolons und seiner wichtigsten Abkömmlinge*. Nach dem deutschen Arzneibuch werden 2 ccm der wss. Lsg. (1 : 100) von Antipyrin durch 2 Tropfen rauchender HNO_3 grün und durch einen nach dem Erhitzen zum Sieden zugesetzten weiteren Tropfen dieser S. rot gefärbt. Vf. zeigt, daß die auf der B. von Nitrophenylmethylpyrazolon beruhende Rotfärbung mit überschüssiger h. HNO_3 nicht immer scharf eintritt; unter Umständen tritt eine mehr bräunliche Verfärbung auf, die durch Nebenrkk. (B. von neuem Nitrosokörper, NO_2) hervorgerufen wird. ZweckmäÙig ersetzt man die Kochprobe durch folgende Rk.: Man versetzt 2—3 ccm einer wss. Lsg. von *Phenylmethylpyrazolon* (1 : 100) mit 2 Tropfen rauchender HNO_3 und unterschichtet nach dem Eintritt der Grünfärbung vorsichtig mit ca. 5 ccm konz. H_2SO_4 ; an der Berührungszone entsteht ein kirschrot gefärbter Ring, dessen Farbe sich beim Schütteln der ganzen Fl. mitteilt. Die Rk. ist charakteristisch für Antipyrin und seine Derivate, ausgenommen Amidopyrin. — Bei Phenol und Resorcin (s. u.) bewirkt der Zusatz von konz. H_2SO_4 sofort stürmische Nitrierung. — *Dimethylamidoantipyrin* (*Pyramidon*) färbt sich mit konz. HNO_3 violett, dann mit konz. H_2SO_4 weingelb; läßt man erkalten und setzt noch etwas HNO_3 zu, so wird die Gelbfärbung intensiver, und man erhält bei nochmaligem Unterschichten mit H_2SO_4 einen rotbraunen Ring.

	2 ccm einer Lsg. in der Stärke von	Zusatz von HNO_3 bewirkt	Nach dem Unterschichten mit konz. H_2SO_4 entsteht
Salicylsäure . . .	1 : 500	—	goldgelbe Färbung
Chinin, Sulfat . . .	1 : 100	—	„ „
Chinin, Chlorhydrat	1 : 200	—	„ „
Cocain, Chlorhydrat	1 : 100	—	Lsg. „ bleibt farblos
Codein, Chlorhydrat	1 : 100	—	orange gelbe Färbung
Phenol	1 : 100	weingelbe Färbung	rotbraune Färbung ¹⁾
Resorcin	1 : 100	gelbbraune Färbung	„ „ ²⁾
Antipyrin	1 : 100	Grünfärbung	kirschrote Zone
Antipyrin, Salicylat	1 : 200	„	„ „
Migränin	1 : 100	„	„ „
Pyramidon	1 : 100	Violett färbung	weingelbe Färbung
Tussol	1 : 100	Grünfärbung	kirschrote Zone

¹⁾ Trübung. — ²⁾ Lebhaftes Gasentwicklung.

(Z. Österr. Apoth.-V. 44. 51—52. 27/1. [24/1.*] Chem. Lab. d. Mil.-San.-Komitees.)
BLOCH.

W. B. Cowie u. William Dickson, *Der Nachweis von Pepsin durch die Biuretreaktion*. Vf. haben gefunden, daß die PIOTROWSKISCHE Biuretreakt., die auf der Färbung bei Zusatz von CuSO_4 und KOH beruht, bis zu einem gewissen Punkte in dem Maße schärfer wird, als die Digestion fortschreitet und so den Grad der Ausdehnung der Peptonisation zu bestimmen erlaubt, und haben folgendes Verf. ausgearbeitet: Unkoagulierendes Eiweiß in einer Menge, die 1 g getrocknetem Eiweiß entspricht, wird in einem Mörser mit 10 ccm W. von 40° zerrieben, mit weiteren 10 ccm W. von 40° in eine 100 ccm-Flasche gebracht und in 15 Minuten auf dem Wasserbad koaguliert. Auf 40° abgekühlt und mit 0,25 g Pepsin versetzt, wird es mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl kräftig geschüttelt, in W. gestellt, 4 Stdn. darin eingetaucht,

auf 40° gehalten und alle halbe Stunde geschüttelt. Dann kocht man $\frac{1}{2}$ Stunde, um das Enzym wirkungslos zu machen, kühlt auf 15,5° ab u. gibt W. bis 100 ccm zu. 10 ccm der Lsg. versetzt man mit 13 ccm Zn-Sulfat und 0,2 ccm H_2SO_4 (1 : 4), erhitzt zum Sd., kühlt rasch ab und filtriert. 5 ccm des Filtrats mischt man mit 15 ccm W., 1 ccm einer 0,5%ig. Lsg. von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und füllt mit 30%ig. NaOH-Lsg. auf 80 ccm. Die hierbei entstehende Färbung vergleichen Vff. mit einer $KMnO_4$ -Lsg., die sie herstellen, indem sie zu 75 ccm destilliertem W. so lange eine Lsg. von 0,04 g $KMnO_4$ in 1000 ccm (bei 15,5°) fließen lassen, bis die Färbung beider Lsgg. übereinstimmt. Die Methode ist vor allem auch wertvoll für vergleichende Best., z. B. der Aktivität von Pepsinwein, Pepsinglycerin und Pepsin-exeieren. (Pharmaceutical Journal [4] 22. 221—23. 24/2. 21/2. Edinburgh.) LEMM.

Arthur George Green, H. Yeoman u. R. Jones, *Untersuchung der Farbstoffe auf der tierischen Faser*. Es existieren zahlreiche Tabellen, von LANGE, KNECHT und LÖWENTHAL, RAWSON, LUNGE, GNEEM, HERMANN u. a., in welchen die Rkk. der verschiedenen Farbstoffe mit den SS., Alkalien, Zinnchlorür angegeben sind, es fehlt aber bisher der systematische Weg für die Best. eines Farbstoffs. Die Vff. haben eine Methode der systematischen Analyse für Farbstoffe auf animalischer Faser ausgearbeitet, und zwar zunächst nur für einheitliche Farbstoffe oder für Gemische von Farbstoffen derselben Klasse. Die Methode beruht auf zwei Operationen: in der ersten zieht man den Farbstoff von der Faser ab und untersucht sein chemisches Verhalten, in der zweiten reduziert man ihn und beobachtet den Verlauf der Reoxydation. Liegt der Farbstoff in Substanz vor, so redoxiert man mit Zinkstaub und oxydiert mit Luft und mit Chromsäure; befindet sich der Farbstoff auf der Faser, so reduziert man mit Hydrosulfit und oxydiert mit Luft und mit Kaliumpersulfat. Nach ihrem Verhalten gegenüber diesen Agenzien gruppieren sich die Farbstoffe in folgender Weise: 1. Durch Hydrosulfit entfärbt und an der Luft regeneriert werden: Azine, Oxazine, Thiazine, Indigo. — 2. Durch Hydrosulfit entfärbt u. nicht an der Luft, wohl aber durch CrO_3 regeneriert werden Triphenylmethanfarbstoffe. — 3. Durch Hydrosulfit werden endgültig zerstört Nitroso-, Nitrozofarbstoffe. — 4. Durch Hydrosulfit werden nicht verändert: Pyrone, Akridine, Chinoleine, Thiazole, gewisse Anthracenfarbstoffe. — 5. Durch Hydrosulfit in braune Prodd. verwandelt und an der Luft oder durch Persulfat regeneriert werden die meisten Anthracenfarbstoffe. Hat man die Klasse und die chemischen Rkk. eines Farbstoffs bestimmt, so bleibt unter Berücksichtigung seiner Nuance nur noch die Wahl zwischen wenigen, einander nahestehenden Farbstoffen. Bezüglich der Ausführungsform der Analysen und der dazu notwendigen Tabellen muß auf das Original verwiesen werden. (Mon. scient. [4] 20. I. 181—92. März.) PRAGER.

Technische Chemie.

Bernhard Weishan, *Gasofen und Halbgasofen*. (Vgl. Tafel, S. 1057.) Sowohl Siemens- als auch Weardaleofen, beides Gasöfen, sind dem Halbgasofen überlegen, besonders dann, wenn Staub- oder Grieskohle von geringem Heizwert zur Verfügung stehen. (Stahl u. Eisen 26. 278—79. 1/3. [4/2.] Oswiecim.) BLOCH.

M. Schweig, *Untersuchungen über die Differentiation der Magmen*. Vf. stellte Verss. an, um die Grenze der Aufnahmefähigkeit eines Silikates für an seiner Zus. teilnehmende Elemente bei konstanter Temperatur und konstantem Druck zu bestimmen. Als Ausgangsmaterial diente ein vom Gesichtspunkte der Schmelzbarkeit ausgewähltes Glas ungefähr von der Zus. des Eläolithporphyrs von Beemerville.

Dasselbe wurde in einem Siemensregenerativofen in verdecktem Hafen aus den Rohmaterialien geschmolzen. Die Schmelzverss. wurden in einem DEVILLESchen Ofen vorgenommen, in dem 1450° erreicht werden konnten. Das gepulverte Ausgangsmaterial wurde mit der zuzusetzenden Substanz gut gemischt, nochmals gepulvert und in einen ROSESchen Porzellantiegel gefüllt, der nie Resorptionerscheinungen aufwies. Aus dem Glasfluß wurden mit der Zange einige Glasfäden herausgezogen, ein nicht völlig gelöster Bestandteil bildete Knötchen in diesen Fäden. In dieser Weise wurde nun bestimmt, wie viel SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO das Ausgangsmaterial aufzunehmen vermochte. Weiter wurden die Basen abgeändert und dann die Lösungsfähigkeit des Gesteins für SiO_2 festgestellt. Ausführlich bespricht dann Vf. die Erklärung der Differentiationsvorgänge unter Benutzung der Erfahrungen der Technik (vor allem der Glastechnik) in Bezug auf *Spaltungsvorgänge bei künstlichen Glasflüssen*. Er erklärt die Differentiation als eine Kristallisation, hervorgerufen durch Temperaturerniedrigung oder Druckvermehrung (im Anschlusse an DUROCHER und G. F. BECKER). Dabei tritt unter Umständen eine Trennung der Kristalle von der Mutterlauge nach der D. ein. Sind die entstandenen Kristalle nur labil (Entstehung unter hohem Druck), so werden sie bei Druckentlastung oder erhöhter Temperatur wieder flüssig und liefern chemisch differente Magmen. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilage-Band 17. 516—64; Z. f. Kristall. 41. 638—40. 23/2. Jena. Ref. KAISER.) ETZOLD.

A. Gröger, *Technische Neuerungen auf dem Gebiet der Zuckerindustrie*. Neuerungen in Bezug auf Saftgewinnung, Saftreinigung, Verdampfung und Verkochung, Nachproduktenverff., Darst. der Konsumzucker, Kesselhausbetrieb, Abwasserreinigung und Diversa. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 30. 258—74. Februar. Prerau.) BLOCH.

Hans Walther, *Belichtungsversuche mit einer künstlichen Lichtquelle*. Zur Prüfung von Färbungen auf *Lichteinheit* ist man bisher auf Benutzung des Sonnenlichtes während der Sommermonate angewiesen. Vf. untersuchte das Verhalten zahlreicher Farbstoffe gegenüber den ultravioletten Strahlen, indem er als Lichtquelle eine HERAUSsche Quarzglaslampe anwandte. Es zeigte sich zwar innerhalb weniger Stunden schon ein Verschleißen der Färbungen, allein dieses erfolgt keineswegs im gleichen Sinne wie unter der Einw. des Sonnenlichtes; ähnlich, nur schwächer wie die Quarzglaslampe von HERAUS wirkt die Ultraviolettquecksilberlampe von SCHOTT und Gen. („Uviolampe“). Die bleichende Wrkg. des Sonnenlichtes beruht also nicht auf dem Vorhandensein der ultravioletten Strahlen allein, und vor der Verwendung des ultravioletten Lichtes zur Prüfung von Farbstoffen auf Lichteinheit ist zu warnen. (Färberzeitung 17. 65—67. 1/3.) PRAGER.

Auguste und Louis Lumière, *Über eine neue photographische Methode, welche lichtempfindliche, sich direkt im Licht schwärzende Schichten gibt, ohne daß diese lösliche Silbersalze enthalten*. In systematischen Verss. wurde gefunden, daß Silberhalogen-, besonders -chloridschichten, vermischt mit reduzierenden Stoffen, sich ähnlich wie Papiere mit l. Silbersalzen im Licht direkt schwärzen, dabei aber haltbarer und diesen Papieren auch in anderer Hinsicht überlegen sind. Während die aromatischen Amine wenig geeignet sind, scheinen die Phenole und Trioxybenzole, besonders das Resorcin, von guter Wrkg. zu sein. Nicht ausgeschlossen scheint es, daß auch anorganische Salze, wie Nitrite, Arsenite und andere den Chlorsilberschichten ähnliche Eigenschaften verleihen. (Mon. scient. [4] 20. I. 174—75. März.) MEUSSER.

Werner Esch, *Kautschuk und Guttapercha*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. 30. 195—98. 7/3.) BLOCH.

Niederstadt, *Die rauchfreie Verbrennung, deren Mittel und Wege zur Abhilfe der Rauchfrage*. Bericht über vom Verein gegen Rauchplage für Feuerungsbetrieb angestellte Verss. zur Erzielung möglichst vollkommener u. rauchfreier Verbrennung bei höchster Ausnutzung der Brennstoffe im Betrieb. Das Leitmotiv der Verss. bildet, eine raschere und vollkommene Mischung von Gasen und Luft herbeizuführen. — Herausgegriffen aus den in Kürze nicht gut wiederzugebenden Resultaten sei, das in der Rauch- und Schlackenbildung sich die Briketts den Kohlen überlegen zeigten. Zu empfehlen ist bei größeren Häuserkomplexen die Einführung von Centralheizung. (Z. f. angew. Ch. **19**, 142—44. 26/1. 1906. [10/10. 1905.] Hamburg.) BLOCH.

A. Peters, *Neuerungen an Ammoniakgewinnungsanlagen*. Beschreibung verschiedener Vorrichtungen zur automatischen Regulierung der Kalkmilchzuführung bei Ammoniakabtreibapp. (App. von DELBRÜCK; System BAYENTHAL), sowie zur Vermeidung von Ammoniakverlusten in Ammoniumsulfatfabriken (System HARTMANN; Verf. von WOLTER. (J. f. Gasbel. **49**, 163—67. 24/2. Köln.) BLOCH.

Patente.

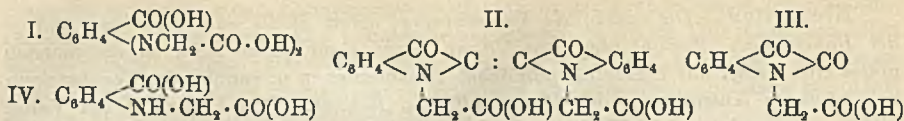
Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12 o. Nr. 168229 vom 16/10. 1904. [15/2. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung acetylierter Indophenole*. Die B. von Indophenolen durch gemeinsame Oxydation von p-Phenylendiamin und Phenolen nimmt bekanntlich keinen glatten Verlauf, und aus diesem Grunde ist dieser Weg für die Darst. der Indophenole in fabrikatorischem Mafsstabe wenig geeignet. Es wurde nun gefunden, das die Indophenolbildung sehr glatt und mit wesentlich besserer Ausbeute verläuft, wenn man vom Acet-p-phenylendiamin ausgeht und durch Zusammenoxydation desselben mit Phenolen die Acetverb. der entsprechenden Indophenole bildet. Die Oxydation wird in alkal. Lsg. durch Hypochlorit oder Ferricyankalium bewirkt. Das *Indophenol* aus *Acet-p-phenylendiamin* u. *o-Kresol* kristallisiert aus h. W. in ziegelroten Nadelchen, sl. in A.; beim Erwärmen mit Schwefelnatrium entsteht die Leukoverb. unter gleichzeitiger Entacetylierung. Das Indophenol aus Acet-p-phenylendiamin und *Phenol* ist ein braunrotes Pulver, dessen Lsg. in W. und in A. braunrot. Die Prodd. sollen entweder als Indophenole oder nach Reduktion und Abspaltung der Acetylgruppe zur Darst. von Schwefelfarbstoffen verwendet werden.

Kl. 12 p. Nr. 168292 vom 14/4. 1904. [1/3. 1906].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl*. Es wurde gefunden, das sich die *Anthranilodiessigsäure* (I.) in technisch vorteilhafter Weise in Indoxyl u. sonach auch in *Indigo* überführen läfst, wenn man sie zunächst nach dem Verf. des Patents 128 955 (vgl. C. **1902**, I. 690) in Indigodiessigsäure (II.) umwandelt und diese dann entweder in wss., alkal. Lsg. mit Luftsauerstoff oxydiert oder mit anderen oxydierenden Agenzien, wie Bleisuperoxyd, Kaliumpermanganat, Chlorlauge etc., behandelt. Es bildet sich hierbei zunächst die *Isatinessigsäure* (III.), welche leicht schon beim Eindampfen ihrer alkal. Lsgg. unter Abspaltung der CO-Gruppe und B. von Ameisensäure in die *Phenylglycin-o-carbonsäure* (IV.) übergeht. Letztere läfst sich dann in bekannter Weise in *Indoxyl* überführen. Die Rk. vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:



Anstatt die Isatinverb. zunächst in die Phenylglycin-o-carbonsäure u. letztere in Indoxyl überzuführen, kann man auch die neutralen Salze der Isatinessigsäure unmittelbar mit Ätzalkalien event. unter Zusatz von Oxyden der Erdalkalimetalle behandeln. Die *Isatinessigsäure* fällt aus der gelbroten alkal. Lsg. beim Ansäuern in zarten gelbroten Kristallnadeln aus, F. 198—199°; II. in Eg. und in A., wl. in W. oder Ä.; ihr Phenylhydrazon schm. bei 242°.

Kl. 12 p. Nr. 168293 vom 8/3. 1905. [2/3. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Herstellung leicht löslicher Doppelsalze aus 1,3-Dimethylxanthin, bezw. 1,3,7-Trimethylxanthin und Bariumsalicylat. Das Verf. zur Herst. II. Doppelsalze aus 1,3-Dimethylxanthin (*Theophyllin*), bezw. 1,3,7-Trimethylxanthin (*Koffein*) und Bariumsalicylat, besteht darin, dafs man 2 Mol. 1,3-Dimethylxanthin, bezw. 2 Mol. 1,3,7-Trimethylxanthin auf 1 Mol. Bariumsalicylat einwirken läfst. Man trägt das Xanthinderivat in die wss. Lsg. der berechneten Menge salicylsauren Bariums ein und bringt nach erfolgter Lsg., welche schon in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen leicht eintritt, die erhaltene Lsg. des Doppelsalzes zur Trockne, was am besten durch Eindampfen im Vakuum geschieht. Die so erhaltenen Doppelsalze haben vor der aus Theobrominbarium und Natriumsalicylat erhaltenen Verb. (vergl. Patentschrift 164 424; C. 1905. II. 1474) den Vorzug, nicht kohlen säureempfindlich zu sein, da das Barium hier an Salicylsäure gebunden bleibt. Die leichte B. der oben beschriebenen Salze ist überraschend, da das Theobromin (3,7-Dimethylxanthin) sich in der Lsg. von salicylsaurem Barium nicht auflöst. Die neuen Doppelsalze $(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot (\text{BaC}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2$ und $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot \text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2$ sollen in der Medizin, insbesondere als kräftig wirkende Diuretica Verwendung finden.

Kl. 15 b. Nr. 167599 vom 14/10. 1904. [29/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 147131 vom 8/11. 1901; vgl. C. 1904. I. 230.)

Neue photographische Gesellschaft, Aktiengesellschaft, Steglitz, Verfahren zur Übertragung von Mustern aller Art durch chemische Einwirkung des Originals auf die Übertragungsfläche. Bei dem Verf. des Hauptpat. hat sich der Übelstand gezeigt, dafs die Abdrücke von Originalen, namentlich von „verschleierten“ Negativen, zu hart sind, d. h. dafs die feinen Halbtöne in den Lichtern nicht zum Vorschein kommen. Dies kann vermieden werden, wenn man die katalysierenden Originale mit Lsgg. solcher Stoffe behandelt, die die katalysierende Kraft der Bildsubstanz vermindern, wie z. B. *Thioharnstoff, Thiosinamin, schweflige Säure*.

Kl. 15 k. Nr. 167365 vom 12/8. 1903. [25/1. 1906].

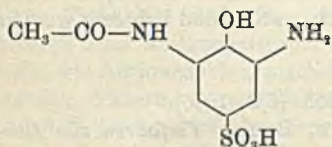
Julius Precht, Hannover, und Carl Piepenbrinck, Rüttenscheid bei Essen (Ruhr), Verfahren zur Herstellung von Zurichtungen, welche durch Aufdruck der Druckform auf eine lösliche Schicht und Weglösen der nicht bedruckten Stellen entstehen. Um Zurichtungen von ausreichender Widerstandskraft u. Zähigkeit zu erhalten, wird nun ein *alkohollöslicher Lack (Spirituslack)* als I. Schicht und A. als Lösungsmittel verwendet. Die aufgedruckten Stellen werden vor dem Ablösen der nicht bedruckten, mit einem in A. unl. Pulver, wie Asphalt oder, wenn das Relief sehr grofse Härte haben soll, Quarzpulver oder Mischungen beider, eingestäubt.

Kl. 16. Nr. 167246 vom 17/3. 1904. [3/2. 1906].

Carl Plock, Berlin, und H. Mehner, Friedenau, *Verfahren zur Ausnützung schwerlöslicher und unlöslicher Kalimineralien zu Düngezwecken*. Um die Phosphorsäure der Thomasschlacken in schwachen SS. I. zu machen, hat man der Schlacke, solange sie noch feurigflüssig ist, bereits Sand zugesetzt; auch ist zu gleichem Zweck bereits Thomasschlacke mit künstlichem Alkalisilikat (Wasserglas) versetzt worden. Zu demselben Zweck wird nunmehr natürliches Kaligestein, namentlich feldspathaltiges, wie Phonolithabfall der fl. Thomasschlacke zugesetzt, wodurch zugleich das Kali des ersteren und die Phosphorsäure der letzteren aufgeschlossen werden soll, und zwar letztere weiter, als dies beim Zusatz von Sand geschieht, so dafs ein doppelter Effekt erzielt wird. Unter Thomasschlacke ist dabei nicht nur die aus dem Thomasverf. im engeren Sinne, nämlich aus dem Konverter hervorgehende Schlacke zu verstehen, sondern jede phosphorsäurereiche Schlacke aus dem basischen Stahlverf., also auch diejenige aus dem ursprünglichen oder modifizierten *Martinprozeßs*, z. B. dem *Bertrand-Thiel-Prozeßs*.

Kl. 22a. Nr. 167257 vom 8/7. 1903. [22/1. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von chromierbaren Monoazofarbstoffen*. Monoazofarbstoffe von ähnlichen Eigenschaften wie die des Pat. 156 564 (vgl. C. 1905. I. 480) werden erhalten, wenn man an Stelle der dort verwendeten *Acetyldiaminophenolsulfosäure* die isomere S.



(s. nebenst. Formel) verwendet, welche man durch Reduktion der *Acetylnitroaminophenolsulfosäure*, $\text{OH}-\text{NO}_2-\text{NH}_2-\text{SO}_3\text{H} = 1:2:6:4$, erhält. So färbt z. B. der mit 1,8,3,6-Aminonaphtholdisulfosäure erhaltene Farbstoff Wolle direkt in saurem Bade violett. Die Farbe verwandelt sich bei der Nachbehandlung mit Bichromat in Blauschwarz.

Diese Färbung ist außerordentlich gleichmäßig und besitzt hervorragende Wasch-, Walk- und Lichtechtheit. Außer mit der vorgenannten S. wird die Acetyldiaminophenolsulfosäure noch mit β -Naphtol, Resorcin, 1,8-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure, 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure, 2,3-Aminonaphtol 6-sulfosäure, 1,8-Aminonaphtol-4-sulfosäure zu analogen Farbstoffen gekuppelt. Das Egalisierungsvermögen dieser Farbstoffe ist wesentlich besser, als das der entsprechenden bekannten Farbstoffe aus o-Aminophenol-p-sulfosäure, o-Aminokresol-p-sulfosäure und o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure.

Kl. 22a. Nr. 167258 vom 4/8. 1903. [22/1. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen*. Wird die p-Acetylkylamino-o-aminophenol-o-sulfosäure, welche man durch Sulfurierung, Nitrierung und Reduktion des Acetylkyl-p-aminophenols erhält, mit salpetriger S. behandelt, so geht sie in eine gelb gefärbte, II. Diazoverb. über, die, mit Aminen und Phenolen kombiniert, wertvolle beizenfärbende Monoazofarbstoffe liefert. Diese sind durch lebhaftes Nuancen, gutes Egalisierungsvermögen und hervorragende Echtheit ausgezeichnet. Als Komponenten kommen dieselben Amine und Phenole wie bei vorstehendem Pat. in Frage.

Kl. 22a. Nr. 167333 vom 5/2. 1905. [23/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxymonoazofarbstoffe*. Während aus Derivaten des o-Aminophenols, speziell aus solchen, welche noch eine negative Atomgruppe im

Kern enthalten, bereits eine große Anzahl von Azofarbstoffen hergestellt worden ist, sind von solchen, welche sich vom *o*-Aminophenol selbst ableiten, nur die Kombination mit Resorcin u. Naphtolsulfosäure-2,6 beschrieben; denn die B. von Azofarbstoffen aus dem diazotierten *o*-Aminophenol mit den meisten Azokomponenten findet nur unter Nebenrkk. statt, welche die Ausbeute an Azofarbstoff sehr beeinträchtigen. Dagegen gelingt nun die Kombination des diazotierten *o*-Aminophenols mit *Chromotropsäure* glatt, wenn man sie in stark ätzalkal. Lsg. vornimmt; der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade fuchsinrot. Beim Nachbehandeln mit Fluorchrom geht die Färbung in ein schönes rotstichiges Dunkelblau, mit Bichromat in ein rötliches Graublau über; auch auf Chromvorbeize gibt der Farbstoff ein Marineblau von sehr guter Echtheit.

Kl. 22a. Nr. 167640 vom 22/10. 1903. [6/2. 1905].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von chromierbaren Azofarbstoffen*. Das *o*-Nitro-*o*-amino-*p*-acetaminophenol, welches durch Dinitrierung von *p*-Acetaminophenol und partielle Reduktion des Dinitroderivats erhalten wird, läßt sich durch salpetrige S. in eine orangegelb gefärbte Diazoverb. überführen, die sich mit *Aminonaphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren* insbesondere 2,8-Aminonaphtol-6-sulfosäure, 2,3-Aminonaphtol-6-sulfosäure, 1,8-Aminonaphtol-4-sulfosäure, 1,8-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure, 1,8-Aminonaphtol-2,4-disulfosäure, 1,8-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure u. 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure, zu sehr wertvollen Farbstoffen vereinigt. Diese färben Wolle in blauen Tönen, die durch Nachbehandlung grünstichiger u. hervorragend wasch-, walk- und lichtecht werden. Die Farbstoffe egalisieren vorzüglich.

Kl. 22a. Nr. 167933 vom 29/1. 1905. [6/3. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffes*. Ein wertvoller Nachchromierungsfarbstoff entsteht, wenn man die Diazoverb. des 5-Nitro-2-aminophenols mit der 1,5-Aminonaphtol-3,7-disulfosäure des Pat. 75432 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. B. 837 und C. 94. II. 573) kombiniert. Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade in dunklen bordeaux Tönen an, welche durch Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln in grünschwarze, durch große Echtheit ausgezeichnete Färbungen übergehen.

Kl. 22a. Nr. 168299 vom 3/1. 1905. [8/3. 1906].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle*. Dafs das *o*-*p*-Diaminophenol, $C_6H_3(OH)(NH_2)_2(OH : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4)$ sich überraschender Weise bei Ggw. eines genügenden Überschusses an Mineralsäure glatt in die Tetrazoverb. überführen läßt, ohne dafs hierbei B. von Bismarckbraun ähnlichen Farbstoffen eintritt, konnte aus der bereits bekannten Tetrazotierbarkeit der *o*-*p*-Diaminophenol-*o*-carbonsäure, bezw. -*o*-sulfosäure keineswegs durch Analogieschluss abgeleitet werden, indem bei diesen Körpern die Tetrazotierfähigkeit durch die in *o*-Stellung befindliche Carboxyl-, bezw. Sulfogruppe bedingt wird, welche einen schützenden Einfluß auf die benachbarte 5-Stellung, woselbst der Eintritt der Diazogruppe bei der Bismarckbraunbildung erfolgt, ausübt, wodurch das Kombinationsvermögen der *o*-*p*-Diaminophenol-*o*-carbonsäure, bezw. -*o*-sulfosäure in saurer Lsg. derart herabgesetzt wird, dafs die völlige Tetrazotierung eher erfolgt, als Farbstoffbildung eintreten kann. Wie leicht ersichtlich, ist nun beim *o*-*p*-Diaminophenol ein solcher sterischer Behinderungsgrund nicht vorhanden. Wenn daher *o*-*p*-Diaminophenol sich trotzdem nicht wie das analog konstituierte *m*-Toluyldiamin oder Chlor-*m*-phenyldiamin verhält, sondern wie die

o-p-Diaminophenol-o-carbonsäure, bezw. -o-sulfosäure sich glatt tetrazotieren läßt, so ist dies durchaus überraschend. Die Tetrazotierung des o-p-Diaminophenols erfolgt am besten bei Temperaturen unter 0° u. bei Anwesenheit eines reichlichen Überschusses an Mineralsäure. Man erhält so eine rötlichgelb gefärbte Tetrazolsg., welche sehr reaktionsfähig ist und sich z. B. mit Naphtolsulfosäure 1 : 4 oder 1 : 5 schon in essigsaurer Lsg. zu einem wl. bordeauxroten Zwischenprod. vereinigen läßt, welches hierauf in soda-, bezw. ätzalkal. Lsg. mit einem weiteren Mol. einer gleichen oder verschiedenen Azokomponente gekuppelt werden kann. Die Nuancen der so erhaltenen Farbstoffe variieren von Bordeaux bis Violett und gehen durch Nachbehandlung der gefärbten Faser mit Chromsalzen etc. in Violettschwarz bis Grünschwarz über. Die chromierten Färbungen zeichnen sich durch vorzügliche Walk-, Licht- und Dekaturechtheit aus.

Kl. 22 a. Nr. 168610 vom 14/3. 1905. [9/3. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffs. Ein wertvoller Monoazofarbstoff entsteht durch Umsetzung des diazotierten *p*-Chlor-o-aminophenols mit der 1,8,3,6-Dioxynaphtalindisulfosäure. Vor den Kombinationen aus *p*-Chloraminophenol und Periaminonaphtoldisulfosäure-1,8,3,6 einerseits, sowie aus Nitro-*p*-chlor-o-aminophenol und Chromotropsäure andererseits (franz. Pat. 300 275 und 328 281) ist der neue Farbstoff durch wertvollere Eigenschaften ausgezeichnet. Die mittels des Farbstoffes durch nachträgliche Chromkalibehandlung oder auch auf Vorbeize erhältlichen Färbungen sind schöne indigoblaulähnliche Marineblauanancen, die den Azofarbstoff zum Konkurrenzprod. gegen Indigo und die teureren Anthrachinonfarbstoffe, wie Anthracenblau, machen. Jene beiden bekannten Azokombinationen färben dagegen trübere, schwärzlichgrüne Nuancen. Auch in der Echtheit ist der neue Farbstoff jenen Azofarbstoffen überlegen. Er liefert, als Chromlack auf Wolle fixiert, ein sehr schönes echtes Blau.

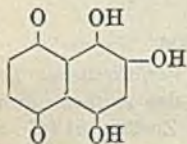
Kl. 22 b. Nr. 166433 vom 24/9. 1904. [22/1. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe der Anthracenreihe. Grüne Farbstoffe der Anthracenreihe werden erhalten, wenn man gemäß dem Pat. 86150 und seiner Zusätze 91149 und 91150 (vgl. C. 97. I. 1189) die durch Sulfieren bei Ggw. von Borsäure gemäß Pat. 165 860 (vgl. S. 519) erhältlichen *Sulfosäuren des 1,4,5-Trioxyanthrachinons und des Alizarinbordeaux* mit primären Arylaminen kondensiert. Hierbei bleibt die Sulfogruppe erhalten, und man erhält daher direkt zum Färben und Drucken geeignete Farbstoffe. Dieselben sind isomer mit den Farbstoffen, welche man erhält durch Monosulfieren nach den üblichen Methoden der grünen Kondensationsprodd. von 1,4,5-Trioxyanthrachinon oder Alizarinbordeaux mit aromatischen Aminen. Letztere Farbstoffe enthalten die Sulfogruppe im Arylidorest, während die neuen Farbstoffe im Anthrachinonkern sulfiert sind. In technischer Beziehung unterscheiden sich diese von jenen vorteilhaft dadurch, daß sie etwas gelbstichigere Nuancen geben, und daß ihre im Druck auf Baumwolle erzeugten Chromlacke seifenechter sind. — Bei der Darst. der neuen Farbstoffe kann man die erwähnten Oxyanthrachinon-sulfosäuren an und für sich oder deren Leukoderivate oder die Oxyanthrachinon-sulfosäuren unter Zusatz eines Reduktionsmittels mit Aminen kondensieren, wobei nach Beendigung der Kondensation event. noch vorhandene Leukoverbb. der Kondensationsprodd. in der Schmelze oxydiert werden, beispielsweise durch Zutritt des Luftsauerstoffs (vgl. Pat. 91150). So bildet z. B. der Farbstoff aus 1,4,5-Trioxyanthrachinonmonosulfosäure u. *p*-Toluidin schöne Kristalle. Das in bekannter Weise erhaltene Natriumsalz ist in k. W. swl., etwas leichter in h. W. Auf ungebeizter

oder chromierter Wolle erhält man sehr echt grügelbe Nuancen. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist violettblau. In allen Eigenschaften und Rkk. ist der Farbstoff identisch mit demjenigen, welchen man nach Beispiel I der französischen Patentschrift 353 549 durch Sulfieren von α -Oxychinizarin grün bei Ggw. von Borsäure erhält.

Kl. 22b. Nr. 167641 vom 23/3. 1905. [8/2. 1906].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffs der Naphtalinreihe. Wird Naphtazarin in wss. Lsg. mit 1—2 Mol. Natronhydrat oder mit einem Überschuss von Natriumcarbonat oder -acetat gekocht, so entsteht eine braune Lsg., welche die Leukoverb. eines neuen Farbstoffs enthält. Durch Einleiten von Luft wird diese braune Lsg. grünblau gefärbt, während eine Lsg. von Naphtazarinnatron eine kornblumenblaue Farbe besitzt. Aus der grünblauen Lsg. läßt sich ein Farbstoff in violett-schwarzen Flocken fällen. In W. und den üblichen Lösungsmitteln ist er im Gegensatz zu Naphtazarin äußerst wl., kann aber aus Nitroblz., wenn auch schwierig, in Nadelchen kristallinisch erhalten werden. Mittels Bisulfit läßt sich das Prod. in einen l. Farbstoff überführen, der, auf Baumwolle mit essigsäurem Chrom gedruckt, schwarzgraue Töne liefert. Der Farbstoff löst sich in Sodalslg. mit schmutzig blauer, in Natronlauge mit grünblauer, in Schwefelsäure (60° Bé.) mit violetter, in Nitroblz. mit schmutzig roter und in Eg. mit rotvioletter Farbe. Auffallenderweise gelangt man nun zu einem ganz anderen Resultat, wenn man Naphtazarin in wss. Lsg. mit mehr als 2 Mol. Natronlauge längere Zeit erhitzt. Die anfangs kornblumenblaue Lsg. des Naphtazarinnatrons geht in diesem Falle langsam in eine fuchsinrote über, aus welcher durch Zusatz von SS. ein von dem vorgenannten vollkommen verschiedener Farbstoff als brauner, kristallin. Nd. ausgeschieden wird. Derselbe ist in allen Lösungsmitteln sl. und kann durch Umkristallisieren aus W. oder Bzl. leicht in reiner Form erhalten werden.



Aus letzterem Lösungsmittel kristallisiert er in schönen roten Nadeln, welche folgende charakteristische Rkk. liefern: Lsg. in W. orangerot, in Sodalslg. blutrot, in Natronlauge purpurrot, in Schwefelsäure (66° Bé.) fuchsinrot, in Nitroblz. orangerot, in Eg. orange. Die Analyse des aus Bzl. umkristallisierten Farbstoffes ergab Zahlen, welche sehr gut auf das Naphtopurpurin der nebenstehenden Formel stimmen. — Der Farbstoff färbt Wolle in essigsäurem Bade orangerot an; durch Nachchromieren erhält man rotstichige schwarze Nuancen. Mit Chromacetat auf Baumwolle gedruckt, liefert er ein sehr echtes, sattes Schwarz, welches mit Naphtazarin nicht so schön erhalten werden kann.

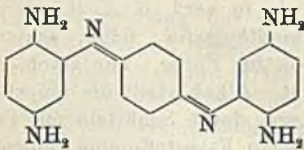
Kl. 22a. Nr. 167429 vom 21/10. 1904. [25/1. 1906].

K. Oehler, Offenbach a/M., Verfahren zur Darstellung von braunen Schwefelfarbstoffen. Die Schwefelfarbstoffe aus den metadisubstituierten Derivaten (Aminen oder Phenolen) der Benzolreihe (Patente 107236 u. 107729; vgl. C. 1900. I. 1055 und Patent 114802; vgl. ebenda II. 932) haben kein technisches Interesse erlangt und selbst, wenn Gemische solcher Metadisubstitutionsprodd., z. B. Resorcin und 2,4-Toluyldiamin, der Schwefelschmelze unterworfen werden, ergeben sich nur schwache, wertlose Farbstoffe. Äußerst intensive Farbstoffe entstehen nun, wenn man anstatt Resorcin dessen Kondensationsprodd. mit Formaldehyd mit den m-Diaminen der Benzolreihe verschmilzt. Es bilden sich so rötlichbraune Farbstoffe mit schönem Überschein von vorzüglichen Echtheitseigenschaften, welche, soweit eine Beurteilung bei dieser Farbstoffklasse möglich ist, einheitliche Prodd. darstellen.

Hierfür spricht auch der Umstand, daß mit *m*-Phenylendiamin ein brauner Farbstoff erhalten wird, während sonst dieser Körper und seine Derivate im Gegensatz zu *m*-Toluyldiamin mehr schwärzliche bis grünliche Nuancen liefert. Von den Formaldehydcondensationsprodd. des Resorcins können sowohl das *Methylendiresorcin* selbst als auch dessen alkaliunlösliche Polymerisationsprodd. verwendet werden (vgl. CARO, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 947 und MÖHLAU, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 2888).

Kl. 22a. Nr. 167769 vom 21/1. 1905. [7/2. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung schwarzer Schwefelfarbstoffe*. Wird das von BANDROWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 480) durch Oxydation von Paraphenylendiamin erhaltene *Tetraaminodiphenyl-p-azophenylen* der nebenstehenden Konstitution — oder das durch Reduktion



aus daraus entstehende *Tetraaminodiphenyl-p-phenylendiamin* — mit Schwefel erhitzt, so erhält man einen swl. schwarzen Körper. Erwärmt man das Schmelzprod. mit einer konz. Lsg. von Schwefelalkali, so geht es in Lsg.; hierbei bildet sich ein grünschwarz färbender Sulfinfarbstoff von hervorragender Intensität u. Echtheit. Zu dem gleichen

Farbstoff kann man auch direkt gelangen, wenn man die erwähnten Ausgangsmaterialien mit hochgeschwefeltem Polysulfid erhitzt.

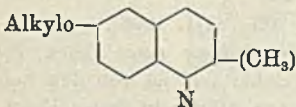
Kl. 22a. Nr. 167820 vom 19/7. 1904. [23/1. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung gelber bis orangegelber Schwefelfarbstoffe*. Während gemäß Patent 146917 (vgl. C. 1903. II. 1403) bei der gemeinsamen Verschmelzung von Diformyl-*m*-toluyldiamin und *m*-Toluyldiamin mit Schwefel ein gelber Farbstoff entsteht, gelangt man nun zu wertvollen gelben bis orangegelben Farbstoffen, wenn man *Diformyl-m-toluyldiamin* und *p*-Phenylendiamin mit Schwefel verschmilzt.

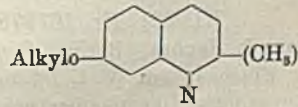
Kl. 22a. Nr. 167770 vom 26/5. 1903. [30/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167159 vom 14/3. 1903; vgl. S. 799.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaninreihe*. Zu ebenso brauchbaren Farbstoffen wie nach dem Hauptpatent gelangt man nun auch, wenn man von solchen Chinolinbasen oder Chinaldinbasen, die in *p*- oder *m*-Stellung durch Methoxyl oder Äthoxyl substituiert sind, also von *p*- oder *m*-*Alkyloxychinolin* und *-chinaldin* ausgeht, denen ihrer Benennung entsprechend die nachstehenden Formeln zukommen. Diese Basen sind schon bekannt, sie entstehen aus Anisidin



p-Alkyloxychinolin (-chinaldin)



m-Alkyloxychinolin (-chinaldin)

und Phenetidin nach den bekannten Methoden von SKRAUP und von MILLER; die *Jodmethylate* des *p*-*Methoxychinolins* und des *p*-*Methoxychinaldins* sind ebenfalls bekannt. Die *Jodäthylate* werden durch längeres Erwärmen der Basen mit einem kleinen Überschuss von Jodäthyl erhalten. Das Gemenge erstarrt, und das Jodäthylat wird aus A. umkristallisiert. *p*-*Methoxychinolinjodäthylat* bildet undeutliche, gelbe Kriställchen, die in W. und A. äußerst ll., in Ä. unl. sind. *p*-*Methoxychinaldinjodäthylat* bildet hellgelbe, glänzende Nadeln. *p*-*Äthoxychinolinjodäthylat*

bildet flache, gelbe Nadeln. *p*-Äthoxychinaldinjodäthylat bildet haarfeine, gelbe Nadeln. Diese Verbb. sind ll. in h. W. und A., unl. in Ä. und Bzl. Auch hier zeigte sich, daß die o-Substitutionsprodd. zur Cyaninbildung nicht fähig sind. — *p*-Toluchinaldin-*p*-methoxychinolincyaninäthyljodid aus *p*-Toluchinaldinäthyljodid und *p*-Methoxychinolinäthyljodid, aus A. feine, glänzende, braune Blättchen, ll. in A. mit rotvioletter Farbe. — *p*-Methoxychinaldin-*p*-toluchinolincyaninäthyljodid, aus *p*-Methoxychinaldinjodäthylat und *p*-Toluchinolinjodäthylat, aus A. lange, feine, grüne Nadeln, l. in A. mit rotvioletter Farbe, zwl. in k. absol. A., ll. in h. A. oder Chlf., unl. in Bzl. und Ä.

In analoger Weise werden hergestellt z. B. *Chinaldin-p*-methoxychinolincyanin-äthyljodid aus *Chinaldinäthyljodid* und *p*-Methoxychinolinäthyljodid, dunkelgrüne Kriställchen, ll. in A. mit rotvioletter Farbe; *p*-Methoxychinaldin-*p*-toluchinolincyaninmethyljodid aus *p*-Methoxychinaldinmethyljodid und *p*-Toluchinolinnmethyljodid, feine, kupferglänzende Kriställchen, in absol. A. wl., in verd. h. A. ll. mit rotvioletter Farbe; *p*-Äthoxychinaldin-*p*-toluchinolincyaninäthyljodid, feine, schwarzgrüne Kriställchen, sl. in A. und Chlf. mit rotvioletter Farbe. Die alkoh.-wss. Lsgg. der neuen Farbstoffe werden durch SS. entfärbt. Alkali stellt die ursprüngliche Färbung wieder her. Sie werden ihren wss. Lsgg. durch Schütteln mit Chlf. leicht und vollständig entzogen. Die Vorzüge der neuen Farbstoffe sind folgende: a) Gegenüber dem Lepidincyanin: Die Gesamtempfindlichkeit der Platten wird durch die neuen Farbstoffe nicht herabgedrückt. Die neuen Farbstoffe erzeugen keinen Schleier und geben ein kontinuierliches, im Grün nicht unterbrochenes Sensibilisierungsband. Die mit den neuen Farbstoffen präparierten Platten sind haltbar. b) Gegenüber dem Chinaldinchinolincyanin: Die neuen Farbstoffe verleihen den Platten eine größere Empfindlichkeit für Rot, was für die Praxis von großer Bedeutung ist.

Kl. 22r. Nr. 167468 vom 22/7. 1904. [26/1. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung echter Farblacke. Die Monoazofarbstoffe, welche durch Kombination diazotierter Aminosulfosäuren der Benzol- oder Naphtalinreihe mit o-Nitrophenol entstehen, haben sich nun für die Darst. von Farblacken nach den bei der Pigmentfabrikation üblichen Methoden besonders geeignet gezeigt. Die diesen Lacken zu Grunde liegenden Farbstoffe werden dadurch erhalten, daß die als Ausgangsmaterial dienende Aminosulfosäure diazotiert und mit o-Nitrophenol in sodaalkal. Lsg. kombiniert wird. Nach beendeter Kuppelung werden die Farbstoffe durch Zusatz von Salz gefällt und in der üblichen Weise isoliert. Für die Herst. der Lacke verwendet man z. B. die Farbstoffe aus Sulfanilsäure, Chloranilinsulfosäure, Naphthionsäure, BRÖNNERScher S. etc.

Kl. 22i. Nr. 167275 vom 14/2. 1903. [31/1. 1906].

Gerson & Sachse, Berlin, Verfahren zur Herstellung eines festen Pflanzenschleimes. Einen in sd. W. l. Pflanzenschleim, welcher frei ist von den bei seiner Herst. verwendeten Chemikalien, erhält man nun aus Stärke in fester Form, wenn man Stärke und stärkehaltige Materialien in 1%ig. Natronlauge mazeriert und so lange mit leicht zersetzbaren Oxydationsmitteln behandelt, bis die M., nach vorheriger Neutralisation der Lauge mit S. und Auswaschen des Aktionsmittels, in sd. W., sowie in k. Lauge l. geworden ist. Die M. wird dann centrifugiert und bei 30–40° getrocknet.