Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 17. 25. April.

Apparate.

Fritz Krüger, *Extraktionsapparate.* (Forts. von S. 1287.) Vf. beschreibt weiter eine Anzahl derartiger App., ausgehend vom einfachen Scheidetrichter bis zu sehr komplizierten Einrichtungen, auch der Technik, wegen welcher auf das Original verwiesen sei. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 337—40. 1/3.) BLOCH.

Allen Rogers, *Extraktionsapparat.* Mit dem in Fig. 42 abgebildeten *Extraktionsapp.* haben Vff., besonders bei der Unters. von Substanzen, bei denen, wie bei Tee, Kaffee, Tannin etc., eine wss. Infusion erforderlich ist, sehr gute Resultate erhalten. Er ist aber auch für jede andere Art von Extraktion anwendbar. *a* u. *b* sind zwei Flaschen von beliebiger Gröfse. *b* ist durch ein vom Boden ausgehendes Glasrohr mit dem das zu extrahierende Material enthaltenden Gefäfs *c* verbunden. Am Ende des Glasrohres bei *c* ist ein Bunsenventil. Um den App. zu beschicken, wird die Klemme *d* geöffnet u. W. durch *e* eingefüllt. Dann wird die Klemme *d* wieder geschlossen und bei *f* gesaugt, was zur Folge hat, dafs die Fl. über das Material in *c* fliefst. Wenn die Lsg. von *b* nach *a* geflossen ist, wird die Klemme *d* von neuem geöffnet u. durch Blasen bei *f* die Lsg. wieder nach *b* zurück gebracht. Wenn die Lsg. konz. geworden ist, kann sie aus *a* durch Öffnen von *g* u. Blasen bei *f* entfernt werden. Mit frischem W. kann dann der Prozefs fortgesetzt werden, bis das Material erschöpft ist. Die Flaschen können auf dem Wasserbade erhitzt werden, u. man hat so den Vorteil, dafs die bei technischen Prozessen gegebenen Bedingungen vollkommen eingehalten werden. Mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe läfst sich das Saugen so regulieren, dafs das Lösungsmittel das Material tropfenweise durchdringt. Die Extraktion nimmt bedeutend weniger Zeit in Anspruch, als beim Soxhlet- oder ähnlichen App. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 194—96. Februar.) ALEXANDER.

Theodor Gross, *Zwei Quecksilberregulierwiderstände mit Wasserkühlung.* Vf. beschreibt an der Hand einiger Figuren zwei Quecksilberwiderstände, bei denen der Vorteil dieser Art Widerstände, die stetige Regulierung, nicht dadurch zunichte wird, dafs entweder die in unveränderlicher Lage angebrachte Öffnung für das Kühlwasser durch das Quecksilber abgesperrt wird, oder dafs sich das W. über dem höchsten Stand des Hg befindet. Bezüglich der Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden. (Elektrochem. Ztschr. **12**. 246—52. März.) LEIMBACH.

Franz Resch, *Zur Verwahrung von Titrationsflüssigkeiten.* Einfacher als der App. von MOSSLER (S. 1073) ist folgende Vorrichtung: Ein U-Rohr (Fig. 43) von 3—4 cm Weite verengt sich am unteren Teile bis auf $1^1/_2$ cm; das weite Reagensrohr darüber enthält am Boden hochkonz. KOH; über ihr ist mit KOH getränkte Holzwolle. Im anderen Schenkel des U-Rohres ist unten etwas Glaswolle, darüber $CaCl_2$, dann eine dünne Schicht Glas- oder Asbestwolle und auf dieser eine Schicht

Kieselgurstückchen u. dgl., getränkt mit H_2SO_4. *c* ist ein mit Baumwolle verstopftes, ungefähr 1 cm weites Glasrohr; im unteren Knie desselben ist Paraffin. liquid. als Sperrfl., 3—4 mm über das Knie reichend. *f* hat gleichfalls Paraffinsperre, sein einer Schenkel kann enger sein als der andere; auch im untersten

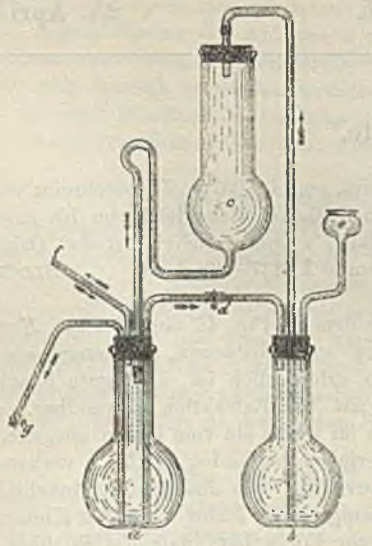


Fig. 42.

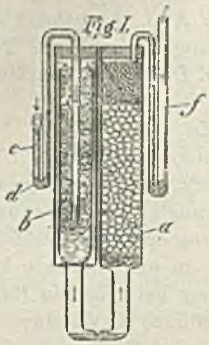


Fig. 43.

Fig. 44.

Teil von U ist etwas Paraffin. *c* und *f* müssen wegen des hohen Aufsteigens der Luftblasen lang sein. — Fig. 44 besteht aus Vorratsflasche *f*, durch deren Tubus ein Glasrohr geht, das an die Bürette angeschmolzen ist; *a* und *b* sind Schläuche, einerseits in Verbindung mit den durch den Kautschukstopfen der Flasche ragenden Glasrohren; Schlauch *b* ist andererseits verbunden mit einem wie in Fig. 43 beschriebenen Luftreiniger, Schlauch *a* mit der Bürette. — Der Vorgang bei Benutzung des App. ist nun folgender: Wird durch den Hahn der Bürette Fl. abgelassen, so dringt die Luft aus der Flasche, resp. aus dem Reiniger in die Bürette. Ist diese leer, so läfst man durch den Hahn *c* Fl. einfliefsen, wobei die in der Bürette enthaltene Luft durch den Schlauch *a* in die Vorratsflasche zurückkehrt. In dieser Weise wiederholt sich das Spiel, bis die Flasche leer ist. Diese Anordnung hat auch den Vorzug, dafs die Titrationsfl. nur mit Glas in Berührung kommen, und die Bürettenhalter erspart werden. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 159—60. 24/3.) BLOCH.

O. Kausch, *Neue Apparate zur Erzeugung von Ozon.* Vf. fährt fort, aus der Patentliteratur eine Anzahl Ozonisatoren zu beschreiben. (Elektrochem. Ztschr. **12**. 178—80. 201—5. 223—28. 252—55. Dez. 1905 bis März 1906. Charlottenburg.) LEIMBACH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

B. Kurilow, *Über die Theorie der Ammoniakate.* (Ann. Chim. Phys. [8] **7**. 568—74. April. — C. **1905**. II. 371.) BLOCH.

G. Bakker, *Zur Zustandsgleichung.* KOHNSTAMM hat in seiner Zusammen-

fassung (S. 303) eine Arbeit des Vfs. aus dem Jahre 1894 kritisch besprochen. Die späteren Abhandlungen des Vfs. zeigen jedoch, dafs diese Kritik gegenstandslos ist. (Journal de Chimie Physique 4. 67—68. 26/2.) SACKUR.

Louis Kahlenberg, *Über die Natur der Osmose und des osmotischen Druckes und Beobachtungen über Dialyse.* — Die *Van't Hoffsche Theorie der Lösungen*, die auf der Analogie zwischen dem osmotischen u. dem Gasdruck fufst, hat stets eine gröfsere Anzahl ernsthafter Gegner gefunden. Da es noch relativ wenige direkte Unterss. über die Gröfse des osmotischen Druckes gibt, hat der Vf. eine grofse Reihe von entsprechenden Verss. systematisch angestellt und sowohl die Lösungsmittel wie auch die halbdurchlässigen Membrane variiert. Ein treffendes Bild für die osmotischen Vorgänge ist das folgende: Über Chloroform schichte man W. u. über dieses Ä., dann werden nach einiger Zeit nur 2 Schichten vorhanden sein, nämlich Chloroform + Äther + wenig W., und W. + Äther + wenig Chloroform. Bis sich dieser Zustand eingestellt hat, diffundiert der Äther von oben nach unten durch das W., und das Chloroform in entgegengesetztem Sinne von unten nach oben. Die Geschwindigkeit dieser Vorgänge hängt von der Temperatur u. anderen Umständen ab, starkes Rühren würde diese Osmose beschleunigen. Die Diffusion des Äthers überwiegt, weil er in W. leichter löslich ist als das Chloroform. Für Chloroform könnte man z. B. auch CS_2 nehmen. Ersetzt man den Äther durch ein Öl, so würde nichts eintreten, weil diese Löslichkeit in W. zu klein ist, um die Kohäsionskräfte zu überwinden. Aus dessen Betrachtungen geht hervor, dafs der osmotische Vorgang von der Natur der Membrane sowohl, wie der beiden Lsgg. zu deren beiden Seiten abhängt.

Dieser Einflufs wurde zunächst durch eine Anzahl qualitativer Verss. bestätigt. Der Übersichtlichkeit halber seien diese tabellarisch wiedergegeben:

Innenlsg.	Aufsenlsg.	Membran	Resultat
20% Rohrzuckerlsg. in W.	W.	Vulkanisierter Kautschuk	Keine Osmose
20% NaCl-Lsg.	W.	Vulkanisierter Kautschuk	Keine Osmose
W.	99,5% A.	Vulkanisierter Kautschuk	Alkohol —> Wasser
20% Rohrzuckerlsg.	99,5% A.	Vulkanisierter Kautschuk	Alkohol —> Wasser
Pyridin	W.	Pergament	Beiderseitige Osmose, überwiegend W. —> Pyr.
Pyridin	W.	Kautschuk	überwiegend Pyr. —> W.
Pyridin	Toluol	Pergament	Keine Osmose
Pyridin	Toluol	Kautschuk	überw. Toluol —> Pyr.
Eisessig	W.	Kautschuk	Beiderseitige Osmose
10% Essigsäure	W.	Kautschuk	Beiderseitige Osmose
Trichloressigsäure, konz. Lsg. in W.	W.	Kautschuk	Sehr geringe Osmose
Lsg. von Trichloressigsäure in Bzl.	W.	Kautschuk	Essigsäure —> Wasser
Trichloresssigsäure + W. + Bzl.	W.	Kautschuk	Essigsäure —> Wasser
W.	$AgNO_3$ 0,1-n. in Pyridin	Kautschuk	Pyridin —> Wasser Membran völlig undurchlässig für $AgNO_3$

Innenlsg.	Aufsenlsg.	Membran	Resultat
0,1-n. $AgNO_3$ in Pyridin	W.	Pergament	Beiderseitige Osmose, überwiegend W. —> Pyr.
0,1-n. $AgNO_3$ in W.	0,1-n. $AgNO_3$ in Pyridin	Kautschuk	Pyridin —> Wasser
0,1-n. $AgNO_3$ in Pyridin	Toluol	Kautschuk	Beiderseitige Osmose, überw. Toluol —> Pyr.
0,1-n. $AgNO_3$ in Pyridin	Toluol	Pergament	Keine Osmose
0,1-n. $AgNO_3$ in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	Aufsen —> Innen
0,05-n. $AgNO_3$ in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	Keine Osmose
1-n. $AgNO_3$ in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	Aufsen —> Innen
7% Rohrzucker in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	Aufsen —> Innen
7% Rohrzucker in Pyridin	Xylol	Kautschuk	Aufsen —> Innen
1,2% Rohrzucker in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	sehr geringe Osmose
0,125% Rohrzucker in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	sehr geringe Osmose
LiCl, gesättigt in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	Aufsen nach Innen
0,1-n. $AgNO_3$ in Pyridin	Rohrzucker ges. in Pyrid.	Kautschuk	Innen —> Aufsen
0,1-n. $AgNO_3$ in Pyridin	Rohrzucker ges. in Pyrid.	Pergament	Keine Osmose
$FeCl_3$ in Toluol	Toluol	Kautschuk	Beiderseitige Osmose
Jod in Toluol	Toluol	Kautschuk	Beiderseitige Osmose
Cu-Oleat in Bzl.	Bzl.	Kautschuk	Beiderseitige Osmose, überw. aufsen —> innen
Cu-Oleat in Bzl.	Bzl.	Pergament	Keine Osmose
Cu-Oleat in Pyridin	Pyridin	Pergament	Beiderseitige Osmose, überw. aufsen —> innen
Na-Oleat in W.	W.	Kautschuk	Keine Osmose
Na-Oleat in W.	W.	Pergament	Geringe beiderseit. Osmose
Naphtalin in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	Beiderseitige Osmose
Kampfer in Pyridin	Pyridin	Kautschuk	Beiderseitige Osmose
Kampfer in Alkohol	Alkohol	Kautschuk	Beiderseitige Osmose
Kampfer in Toluol	Toluol	Kautschuk	Beiderseitige Osmose

In anderen Verss. befand sich im inneren Gefäfs des Osmometers eine feste Substanz, z. B. Kampfer oder $AgNO_3$, im äufseren ein organisches Lösungsmittel. Es ergab sich auch hier, dafs die Membran für die Stoffe um so durchlässiger ist, je leichter sie sich in ihnen auflöst. Durch animalische Membrane diffundiert NaCl rascher als Harnstoff und Rohrzucker, auch durch vegetabilische diffundiert es am raschesten.

Quantitative Verss. wurden mit „halbdurchlässigen" Membranen angestellt, d. h. mit solchen, durch die das Lösungsmittel sehr viel rascher diffundiert als der gelöste Stoff, und zwar mit Kautschuk und Lsgg. von Rohrzucker, Lithiumchlorid u. Silbernitrat in Pyridin. Das Steigrohr der Zelle war nicht offen, sondern zugeschmolzen und kommunizierte mit einem Hg-Manometer. Vergleichbare Drucke konnten nur erhalten werden, wenn die Lsgg. andauernd kräftig gerührt wurden. Es ergab sich, dafs die Gasgesetze für den direkt gemessenen, osmotischen Druck nicht gelten, und zwar ergibt der Elektrolyt geringere Drucke als der Nichtelektrolyt.

Der Druck einer 1%ig. Rohrzuckerlsg. ist bei 0° Null, während er nach den Gasgesetzen 0,8 Atmosphären sein müfste.

Trennt man durch Kautschuk Lsgg. von Cu-Oleat u. Rohrzucker in Pyridin, so diffundiert ersteres, das Kolloid, hindurch, während der kristallinische Rohrzucker zurückgehalten wird. Ebenso diffundiert Kampfer hindurch; man kann also 2 Kristalloide, wie Rohrzucker und Kampfer, durch Dialyse voneinander trennen. Die Fähigkeit zur Dialyse hängt also nicht von der kristallinischen oder kolloidalen Struktur eines Stoffes ab, sondern von seiner chemischen Affinität zur Membran. (Transact. of the Wisconsin Academy of Sciences, Arts and Letters **15**. I. 209—72. März. Phys.-Chem. Lab. Univ. of Wisconsin. Madison; Sep. v. Vf.) SACKUR.

Joseph W. Richards, *Elektrochemische Berechnungen.* Vf. bespricht das FARADAYsche u. OHMsche Gesetz, leitet ab, dafs die bei einer chemischen Arbeit für ein Äquivalent absorbierte Wärme = 96,540 × Voltabfall × 0,2385, und gibt Tabellen für die thermochemischen Konstanten der basischen Elemente Li, Rb, K etc., der sauren Elemente F, Cl, Br, J, S, Se u. der sauren Radikale (OH)′, (SH)′, (SeH)′, (ClO)′ etc., für die er als Basis die H-Konstante = Null gewählt hat. Journ. Franklin Inst. **161**. 131—42. Febr. 1906. 161—71. März 1906. [21/12.* 1905.] Lehigh. Univ.) LEIMBACH.

H. Greinacher, *Die Aufspeicherung von elektrischer Energie in festen Halbleitern.* Läfst man auf einem Metallblech alkoh. Schellacklsg. verdunsten, legt man an die dünne Schellackschicht einen Stanniolstreifen nach Art einer zweiten Kondensatorbelegung an und verbindet die beiden Belegungen mit einer Stromquelle, so geht ein schwacher Strom durch die Schellackschicht. Unterbricht man den Strom und legt die Pole an die Quadranten eines Elektrometers, so zeigt dieses unter Umständen nicht unbeträchtliche Spannungen an, selbst wenn man die Pole vor der Messung geerdet hat. Die gemessene Spannung wächst proportional mit der Dauer des vorhergegangenen Stromdurchganges und strebt schliefslich einem Endwert zu, der wesentlich von der Leitfähigkeit der Schicht und von der angelegten Potentialdifferenz abhängt. Betrug diese 40 Volt, so wurden Endspannungen bis 12 Volt gemessen, bei anderen Verss. mit etwas anderer Anordnung ergaben sich aber Spannungen bis 60 Volt. Dieser Vers. diente zur Aufklärung eines anderen, bei dem zwei schmale Metallblättchen, das eine mit Radiotellur belegt, in 2 mm Abstand in eine mit Luft gefüllte, mit P_2O_5 beschickte Glasröhre eingeschmolzen waren. Nach $^1/_2$—$1^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 140—170° war die EMK. der Gaszelle durch die Entfernung der Feuchtigkeit verschwunden; legte man aber an die Metallstreifen 110 Volt an, so dafs während einiger Zeit ein polarisierender Strom durch die Zelle ging, so zeigten die Metalle nachher ganz erhebliche Potentialdifferenzen, bis zu 60 Volt. Es ergab sich, dafs diese Erscheinung an eine äufserst dünne, unsichtbare Schicht von P_2O_5 gebunden war.

In beiden Verss. konnte man die Anordnung als Kondensator auffassen, bei dem die „Aufladung" nach Anlegung einer Spannung in Anbetracht der beschränkten Leitfähigkeit der Luft nur allmählich erfolgte, zunehmend mit der Exponentialfunktion $p(1-e^{-kt})$, und analog nach Kurzschliefsen auch die Entladung. Infolge ihrer äufserst dünnen Zwischenschicht wiesen die Kondensatoren sehr grofse Kapazitäten auf. Die Aufladeerscheinungen sind von der Leitfähigkeit der Schicht abhängig. Ist diese verhältnismäfsig grofs, so gleichen sich die Spannungen zu rasch aus, ist sie zu klein oder der Strom zu schwach, so kann keine Aufladung stattfinden. Beträchtlich waren die Spannungen bei einem Aufladestrom von 10^{-9} bis 10^{-10} Amp. (Naturw. Rundsch. **21**. 133—36. 13/3. St. Gallen.) LEIMBACH.

Erich Marx, *Elektrodentemperatur und Flammenleitung.* DAVIDSON hat (S. 890) geschlossen, dafs die Temperatur der Kathode ohne Einflufs auf die Leitfähigkeit der gefärbten Flamme ist. Das gilt nur für den Fall, dafs die Elektrode schwach glüht. Sobald sie elektrisch bis zur Gelbglut erhitzt wird, steigt der Strom in der Flamme, weil die Kathode dann negative Elektrizität emittiert. (Physikalische Ztschr. **7**. 228. 1/4. [12/2.].) W. A. ROTH-Berlin.

A. Righi, *Über die Erhöhung der Leitfähigkeit fester Dielektrika unter der Einwirkung von Radiumstrahlen.* Vf. erkennt die Priorität A. BECKERS (S. 890) an; ihm war BECKERS Arbeit seinerzeit entgangen. (Physikalische Ztschr. **7**. 228—29. 1/4. [Febr.] Bologna.) W. A. ROTH-Berlin.

Gyözö Zemplén, *Bestimmung des Koeffizienten der inneren Reibung der Gase nach einer neuen experimentellen Methode.* Vf. beobachtet die Dämpfung, die eine um einen Durchmesser schwingende Kugelschale in dem Gase erleidet; er arbeitet in trockener CO_2-freier Luft. Die mathematische Seite des Problems ist recht kompliziert, ebenso die Herstellung des Präzisionsapp. Der maximale Fehler des Resultates ist 1 %. Vf. findet bei 20,4° η = 0,0001794 cm g^{-1} sec^{-1}. (Ann. der Physik [4] **19**. 783—806. 27/3. [17/1.] Budapest. Physikalisches Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

M. Wildermann, *Über galvanische Elemente, hervorgerufen durch die Wirkung des Lichtes.* (Journ. de Chimie Physique **4**. 10—30. 26/2. DAVY-FARADAY Lab. of the Royal Institution. London. — C. **1905**. I. 649.) SACKUR.

Henri Becquerel, *Über einige Eigenschaften der α-Strahlen des Radiums.* (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **21**. 253—61. 15/3. — C. **1905**. II. 1157; **1906**. I. 989.) SACKUR.

Heinrich Willy Schmidt u. **Karl Kurz**, *Über die Radioaktivität von Quellen im Grofsherzogtum Hessen und Nachbargebieten.* Die Vff. bilden ihren transportablen App. ab und beschreiben die Mefsmethode detailliert. Die Vff. messen an Ort und Stelle möglichst bald nach dem Entnehmen des W., um auch die Thoremanation nachweisen zu können. Das gelingt auch in einigen Fällen, z. B. beim Kaiserbrunnen in Homburg v. d. H. oder beim Elisabethbrunnen ebenda, wo Ra und Th nebeneinander auftreten. Die Vff. stellen ihre Resultate in geographisch geordneten Tabellen zusammen, wobei sie über die Quellen das Wissenswerte (Lage, Temperatur, Gesteinsart) mitteilen. Untersucht werden Quellen im Odenwald (besonders stark sind Quellen im Bakhäuser Tal), im Spessart, im Westerwald, in der Umgebung von Giefsen (durchweg schwach radioaktiv), in der Wetterau (stark aktiv ist der „Sauerbrunnen" bei Schwalheim), am südöstlichen Taunusrand (stark aktiv sind die mehr oberflächlichen Quellen, nicht die aus der Tiefe kommenden Sprudel von Nauheim, Bad Soden am Taunus und Ober-Rosbach v. d. H.), sowie Quellen im Nahethal. Letztere sind durchweg relativ stark aktiv (Kreuznach und Bad Münster am Stein). Schliefslich werden einige Quellensedimente untersucht. Bei einem Kreuznacher Quellw. rührt ca. der zwanzigste Teil der überhaupt vorhandenen Emanation von den im W. selbst gel. radioaktiven Prodd. her. In den Sintern von Kreuznacher und Homburger Quellen kann durch Best. des Abfalls der induzierten Aktivität deutlich Th nachgewiesen werden.

Die Vff. resümieren, dafs fast alles aus dem Boden dringende Quellw. radioaktive Emanation, und zwar fast ausnahmslos Ra mit sich führt, dafs aber eine Abhängigkeit des Emanationsgehaltes von der Tiefe, aus der die Quellen kommen, ihrer Stärke, Temperatur und chemische Beschaffenheit nicht festgestellt werden kann. Quellen aus Eruptivgestein sind im allgemeinen weit stärker aktiv als Quellen

aus Sedimentärgestein; am schwächsten sind die aus Kalken und Sanden hervorbrechenden. Nicht alle Heilquellen sind aktiv; doch sind die aktivsten der ca. 100 untersuchten Quellen Heilquellen. (Physikalische Ztschr. **7.** 209—24. 1/4. [7/2.] Gieſsen. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

H. Greinacher, *Über die durch Radiotellur hervorgerufene Fluoreszenz von Glas, Glimmer und Quarz.* Bei Ra hat man die Fluoreszenzwrkgg. bisher hauptsächlich den β- und γ-Strahlen zugeschrieben, doch können die α-Strahlen ebenfalls Fluoreszenz erregen, da mit Radiotellur bestrahlte Körper ebenfalls fluoreszieren, wie die photographischen Abbildungen des Originals zeigen. Für das Auge ist die sehr schwache Fluoreszenz nur in sehr ausgeruhtem Zustande sichtbar. Die Fluoreszenzfarbe des Glases liegt dem Ultraviolett näher als die des Glimmers. Es ist bekannt, daſs die Radiotellurstrahlen die Luft zum Fluoreszieren bringen. (Physikalische Ztschr. **7.** 225—28. 1/4. 1906. [27/12. 1905.] Genf.) W. A. ROTH-Berlin.

B. Walter, *Über das Spektrum des elektrischen Hochspannungslichtbogens in Luft.* Photographiert man das Spektrum mit einem Quarzspektrographen, so erhält man ultraviolette Linien, wie sie EDER 1892 bei der Verbrennung des NH_3 beobachtet hat („Ammoniakbanden"). Es scheint sich dabei um das Spektrum einer Stickstoff-Sauerstoff-Verb. zu handeln, was für die künstliche Darst. von Salpeter von Interesse wäre. (Ann. der Physik [4] **19.** 874—76. 27/3. [23/2.] Hamburg. Physik. Staatslab.) W. A. ROTH-Berlin.

J. H. Van't Hoff, *Die Thermochemie.* Zusammenfassender Vortrag vor dem Österreich. Ing. und Architektenverein in Wien. Die Energetik hat noch nicht so viel geleistet, um die Atomistik zu verdrängen. Die Atome sind Zentren, in denen die Energie ein Maximum oder ein Minimum besitzt. Die Umwandlungserscheinungen widerlegen das BERTHELOTsche Prinzip der gröſsten Arbeit auf das schlagendste. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9.** 53—54. 15/2. [10/2*.].) W. A. ROTH-Berlin.

O. Ohmann, *Vorlesungsversuche mit elektrolytisch dargestelltem Calcium.* Das von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld, von SIEMENS u. anderen in den Handel gebrachte elektrolytische Ca in Stangenform läſst sich mit einem Drehreibeisen zu Spänen verarbeiten, die zu einer ganzen Reihe von anschaulichen Verss. geeignet sind. Gröber ist der Ca-Gries dieser Fabriken, feiner ein „annähernd pulverförmiges" Ca (100 g zu 4 Mark) der Firma Dr. H. ROHRBECK, vorm. J. F. LUHME & Co., Berlin. Vf. beschreibt die Verbrennung des Ca an der Luft, im Sauerstoff u. im Sauerstoffleuchtgasgebläse, die Zers. des W., die bei Verwendung von pfenniggroſsen Ca-Schnitzeln unter sichtbarer B. von $Ca(OH)_2$ langsam, bedeutend lebhafter bei Verwendung der Reibspäne erfolgt, die Zers. von Wasserdampf, den man aus einem feuchten Asbestpfropfen im schiefgestellten, mit Ca-Spänen beschickten Reagensrohr austreibt, die B. von Ca-Hydrür beim Überleiten von H_2 über anfangs mäſsig erwärmtes Ca, die Verb. mit Cl, Br und J, S, Se u. P. Das Prod. der Rk. mit P, das mit W. selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff entwickelt, ist sehr hart und zeigt D. 4,3, also eine wesentlich höhere D. als seine Komponenten. Es läſst sich hier darauf hinweisen, daſs Energieverlust stets zu gröſserer D. führt. Die mit gelbem P ungefährliche Rk. verläuft mit rotem P, wohl infolge Ggw. von W., heftiger und bringt Jenaer Probierglas zum Durchschmelzen. Das Prod. entwickelt jetzt nur wenig selbstentzündliches Gas. Mit HCl, H_2SO_4, HNO_3 reagiert Ca stürmisch, auch mit Orthophosphorsäure verhältnismäſsig lebhaft. In CO_2 erglüht es, mit einem Fe—$KClO_3$-Gemisch entzündet, sehr lebhaft, beinahe wie in Luft, und bildet Kohlenstoff. Beim Schlagen mit dem

Hammer zeigen auch ganz geringe Mengen des Metalls lebhaftes Funkensprühen. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **19**. 83—89. März. Berlin.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Heinrich Alt, *Über die Verdampfungswärme des flüssigen Sauerstoffs und flüssigen Stickstoffs und deren Änderung mit der Temperatur.* In Bezug auf Beschreibung der Apparatur etc. viel ausführlicher als (Physikalische Ztschr. **6**. 346; C. **1905**. II. 12), ohne neue Tatsachen zu bringen. (Ann. der Physik [4] **19**. 739—82. 27/3. [Jan.] München. Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

G. Junge, *Einfache Bestimmung des spezifischen Gewichts der Luft.* Um das Volumen der Glaskugel, mit der man die Best. der D. der Luft vornimmt, bequemer als durch Auswägen mit W. zu ermitteln, mifst Vf., wieviel ccm Luft in die evakuierte Kugel dringen, wenn man sie durch ein Schlauchstück mit einem im graduierten Cylinder über W. abgeschlossenen Luftvolumen verbindet. Schneller noch als durch Auspumpen der Luft aus der Kugel läfst sich die Schwere der Luft durch Einpumpen nachweisen. Nach der Wägung wird der Hahn geöffnet u. die entweichende Luft über der pneumatischen Wanne aufgefangen u. gemessen. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **19**. 104. März. Berlin.) LEIMBACH.

T. L. Phipson, *Reduktion von Schwefelsäure und von anderen Substanzen.* Läfst man ein Stückchen metallisches *Natrium* in Schwefelsäuremonohydrat (D. 1,845) fallen, das sich in einer kleinen Porzellanschale befindet, so erfolgt unter heftiger, für den Ausführenden gröfste Vorsicht erheischender Rk. Reduktion, und als Hauptprod. hinterbleibt in der Schale ein gelbes Natriumsulfid. — Bei späterer Verwendung von *Magnesium* als Reduktionsmittel erhielt Vf. als Erster mit einer einfachen Spirituslampe C aus *Kohlensäure*, Bor aus *Borsäure*, Si aus Kieselsäure und Zr aus *Zirkonoxyd*. Der so aus Na_2CO_3 in einem dünnen, gut verschlossenen Porzellantiegel gewonnene *Kohlenstoff* hatte weder das Aussehen von Graphit, noch von Anthracit (wie die Quarzeinschlüsse vom Kalkstein in Maffles in Belgien); wurden aber Magnesia und Soda mit wenig verd. HCl ausgewaschen, so hinterblieb Kohlenstoff von schönem, schwarzem Aussehen der Holzkohle; eine besondere, durch die dünnen Wände des Porzellantiegels sichtbare Lichtausstrahlung kündigt an, wann die Reduktion stattgefunden hat. — Das erhaltene Si und B sind bräunlich, Zr hat ein eigentümlich sammetschwarzes Aussehen. — Dieser Prozefs ist nach MOISSAN der einzige, der absolut reines Zr liefert. (Chem. News **93**. 119. 16/3.) BLOCH.

William Bray, *Beiträge zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. IV. Abhandlung. Die Reaktion zwischen Chlordioxyd und Jodion* (cf. S. 894 und 1140). Zur neutralen Lsg. von KJ wurde reine ClO_2-Lsg. hinzugefügt und das ausgeschiedene J mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Dabei wurde für den kleinen Säuregehalt der Lsg. eine empirische Korrektur angebracht. Es wird $^1/_5$ der gesammten in saurer Lsg. ausscheidbaren Jodmenge in Freiheit gesetzt, also eine dem ClO_2 genau äquivalente Menge. In vollkommen neutraler Dicarbonatkohlensäurelsg. geht nur die Rk. $ClO_2 + J' = ClO_2' + J$ vor sich. Diese Chloritzwischenstufe kann in solchen Lsgg. auch nachgewiesen werden, und zwar weil die Folgerk.:

$$3ClO_2' + 2J' = 2JO_3' + 3Cl'$$

in diesen Lsgg. sehr langsam verläuft. Diese Folgerk. geht in schwach sauren Lsgg. momentan vor sich, so dafs in solchen Lsgg. nur als Endresultat die Rk.:

$3ClO_2 + 5J' = 2JO_3' + 3Cl' + 3J$ beobachtet werden kann. Für diese Rk. berechnet sich für das Verhältnis $J' : ClO_2$ 1,67; mittels einer besonderen Titrationsmethode wird dieses Verhältnis bestimmt und in guter Übereinstimmung im Mittel 1,68 gefunden. Die starke Abhängigkeit der Geschwindigkeit der obigen Rk. der B. von Jodat aus Jod ist besonders interessant, weil bei der Rk. kein Verbrauch an $H^{\cdot}$ stattfindet, und $H^{\cdot}$ trotzdem katalytisch wirkt. Um die Chloritzwischenstufe nachzuweisen, wird JO_3' neben ClO_2' titrimetrisch bestimmt, indem in der schwefelsauren Lsg. das ClO_2' zunächst durch Sieden zerstört und der Rest mit J titriert wird. — Bei Ggw. von W. oxydiert ClO_2 das J zu Jodat nach folgender Rk.:

$$ClO_2 + J + H_2O = HJO_3 + HCl.$$

Die Geschwindigkeit dieser Rk. ist gering u. nimmt mit der Säurekonzentration ab, was darauf hindeutet, dafs HJO der aktive Bestandteil der Jodlsg. ist. Chlorit oxydiert das J zu Jodat wahrscheinlich nach:

$$5HClO_2 + 4J + 2H_2O = 4HJO_3 + 5HCl.$$

Die Geschwindigkeit dieser Rk. wurde gemessen; vielleicht wird auch hier nicht J, sondern HJO oxydiert.

In stärker sauren Lsgg. wirkt ClO_2 auf J nach dem Schema:

$$ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} = 5J + 2H_2O + Cl'.$$

Hier sind dieselben primären Rkk. anzunehmen wie in der schwach sauren Lsg., nur dafs dann noch, und zwar langsam, Jodsäure zu Jod reduziert wird nach der Zwischengleichung: $JO_3' + 5J' + 6H^{\cdot} = 3J_2 + 3H_2O$. (Z. f. physik. Ch. **54**. 731—49. 21/3. 1906. [April 1905.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) W. A. Roth-Berlin.

Gino Gallo, *Das elektrochemische Äquivalent des Jods.* Vf. wendet die für die Best. des Äquivalents des Te gebrauchte Methode (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. I. 23. 104; C. **1905**. I. 1072) auf das Jod an. Er stellt die bisherigen Atomgewichtsbestst. ausführlich zusammen. Vf. verwendet einen App. ähnlich einem Überführungsapp. ohne Membran, in dem er KJ-Lsgg. 18—36 Stunden mit ca. 6 Volt und 0,002—0,005 Amp. elektrolysiert und das Jod mit $^1/_{50}$-n. Thiosulfat titriert. Die Herst. des reinen, trockenen Jods, mit dem die Lsg. eingestellt wird, wird genau beschrieben. In einem zweiten Voltameter wird Ag abgeschieden. Die erhaltenen Zahlen (Ag = 107,93) liegen zwischen 126,82 und 126,98. Das Mittel ist 126,89. Die At.-Geww. von Te und J bleiben also in der bisherigen, vieldiskutierten Reihenfolge. Die Zahl des Vfs. liegt der Stasschen näher als den modernen (126,85, 126,89 und 126,98). 126,89 ist die unterste Grenze für den Wert. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 24—35. 7/1.* Rom. Chem. Lab. der Ingenieurschule.) W. A. Roth-Berlin.

Tamemasa Haga, *Hydroxylamin-α,β-disulfonate. Strukturisomere der Hydroximinosulfate oder Hydroxylamin-β,β-disulfonate.* Verfasser hat früher (J. Chem. Soc. London **85**. 78; Proceedings Chem. Soc. **19**. 281; C. **1904**. I. 346. 708) nachgewiesen, dafs Fremys *Metasulfazilate Hydroxylamintrisulfonate* sind. Aus diesen Salzen wurde jetzt durch Hydrolyse eine neue Reihe von Salzen erhalten, die mit den Hydroxylamindisulfonaten (Fremys neutralen u. basischen Sulfazotaten) strukturisomer sind. Die neuen Salze werden von Natriumamalgam zers. Durch die Art dieser Zers., durch ihre Zers. mit konz. Kalilauge u. durch ihre Hydrolyse erweisen sie sich als *Hydroxylamin-α,β-disulfonate*, $SO_3KO \cdot NH \cdot SO_3K$, im Gegensatz zu den Sulfazotaten, die Hydroxylamin-β,β-disulfonate, $HO \cdot N(SO_3K)_2$, sind. Es ist dies der erste unzweifelhafte Fall von Strukturisomerie bei anorganischen Verbb.

Natriumamalgam zers. die neuen Salze zu Sulfat und Aminomonosulfonat; KOH liefert dieselben Prodd. neben Stickstoff, und SS. liefern Sulfat und Hydroxylamin. Die neuen Salze sind beständig und l. in W. Ein Hydroxylamin-α-monosulfonat scheint nicht existenzfähig zu sein.

Dikaliumhydroxylamin-α,β-disulfonat, $(SO_3K)ONH(SO_3K)$. Kaliumhydroxylamintrisulfonat wird in 10 Tln. w. W. gel., schnell wieder abgekühlt und vor Beginn der Kristallisation mit einem Tropfen verd. H_2SO_4 versetzt. Nach 4 Tagen ist die Hydrolyse beendet, das Sulfat wird entfernt, das Filtrat mit $BaCO_3$ neutralisiert, filtriert und eingedampft. Das Salz bildet harte, monokline, prismatische Kristalle (Nadeln, oder kurze, dicke Prismen). 100 Tle. W. lösen bei 16,4° 6,44 Tle., bei 20° 8,05 Tle. — *Trikaliumhydroxylamin-α,β-disulfonat*, $(SO_3K)ONK(SO_3K), 2H_2O$. Die konz., wss. Lsg. des vorstehenden Salzes wird mit der berechneten Menge KOH versetzt und mit A. gefällt. Öl, das zu kristallinischen Platten erstarrt, sll. in W. Die Lsg. wird durch $BaCl_2$ nicht gefällt. Schmeckt ätzend u. explodiert beim Erhitzen. — *Dinatriumsalz*, $(SO_3Na)ONH(SO_3Na)$. Entsteht analog dem Dikaliumsalz aus dem Trisulfonat. Mkr. dicke, rhombische Platten, sll. in W., wird durch A. gefällt. — *Trinatriumsalz*, $(SO_3Na)ONNa(SO_3Na), 2H_2O$. Entsteht analog dem Trikaliumsalz. Kristallinisches Pulver. — *Diammoniumsalz*, $(SO_3NH_4)ONH(SO_3NH_4)$. Entsteht analog. Kleine, dicke Platten, sll. in W. 2 Tle. W. lösen bei 18° 3 Tle. Salz. Die Bariumsalze konnten nicht rein erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 29—31; J. Chem. Soc. London **89**. 240—50. Febr.) POSNER.

Chrétien und **Guinchant**, *Antimonsulfid und Antimon*. Nach PÉLABON lösen sich Antimonsulfid u. Antimon in der Nähe ihrer FF. gegenseitig auf, aber nicht in allen Verhältnissen. Das Gleiche ist der Fall bei allen Temperaturen bis zum Kp. des Sulfids. Das Gemisch trennt sich stets in 2 Schichten, eine Lsg. von Sulfid in Sb unten, eine solche von Sb in Sulfid oben. Der Unterschied in den D.D. des Antimons, D^{13}. 6,75, D^{698}. 6,55, D^{1156}. 6,45, und des Sulfids, D^{13}. 4,63, D^{643}. 3,85, D^{1116}. 3,82, nimmt, wie man sieht, im geschmolzenen Zustande wegen der etwa 17%ig. Ausdehnung des Sulfids im Augenblick seines F. noch zu. Die Zus. der Phase Sulfid in Ggw. von Sb bei den verschiedenen Temperaturen ist folgende:

Temperatur . .	539°	595°	640°	660°	698°q	702°	750°	800°q
% Sb	11,28	13,2	14,34	15,72	16,5	16,0	17,96	20,1
Temperatur . .	825°	960°	1036°	1108°	1130°	1167°q	1180°q	1180°
% Sb	20,0	20,6	21,0	21,8	21,3	21,2	21,1	21,9.

Die Temperaturangaben mit q beziehen sich auf Messungen in Quarz. Bei 1180° befindet sich die Lsg. in vollem Sieden. Die Beziehung $p = \frac{\text{zugesetztes Sb}}{\text{Gesamtmasse}} \times 100$ läfst sich durch die beiden Gleichungen:

$$p = 20{,}33 + {}^1/_{50}\,(t - 810) \text{ unterhalb } 810;$$
$$p = 20{,}33 + {}^3/_{1000}\,(t - 810) \text{ oberhalb } 810^\circ$$

sehr annähernd als Funktion der Temperatur t darstellen.

Die bei höherer Temperatur erhaltenen Lsgg. sind in festem Zustande in den Teilen, welche plötzlich abgekühlt worden sind, nicht leitend, wohl aber in den Teilen, welche nicht augenblicklich zum Erstarren gebracht worden sind. Schmilzt man diese leitenden Lsgg. bei niedriger Temperatur, so setzen sie Sb ab und verlieren ihre Leitfähigkeit. Man hat also keineswegs hier einen Beweis für die Existenz eines leitenden Subsulfids. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 709—11. [19/3.*].) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Biltz und Ernst Wilke-Dörfurt, *Über Sulfide des Rubidiums und Cäsiums.* Die Vff. erwarteten erstens, dafs sich die genannten Metalle besonders gut zur Bereitung beständiger u. kristallisationsfähiger Polysulfide eignen würden. Diese Vermutung u. die daran geknüpfte theoretische Vorstellung der Beeinflussung der Beständigkeit negativer Komplexe durch die Natur des positiven Verbindungsbestandteils hat sich durch die Eigenschaften des *Rubidium-* u. *Cäsiumpentasulfids* vollkommen bestätigt, wie Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 123; C. **1905**. I. 499 erwiesen wurde. Der Darst. dieser beiden Polysulfide ist noch nachzutragen, dafs bei Anwendung von 5—10 ccm stark konz. (bis 5fach n.) Sulfidlsgg. mit 75% (Rb_2S_5) bis 80% (Cs_2S_5) Ausbeute die Präparate analysenrein zu erhalten sind. Bei Darst. des Rb_2S_5 bilden sich manchmal aufser den beschriebenen, wohl ausgebildeten Kristallen schwarzglänzende, schollenartig an der Oberfläche sich ansammelnde Blättchen, die als einseitig ausgebildete Individuen der roten Kristallgattung angesprochen werden können (Weigel). Ferner ist die Angabe (l. c.) über den Überschufs an physikalisch gel. H_2S in gesättigten KHS-Lsgg. dahin exakter zu präzisieren, dafs er nicht proportional der Konzentration der Lauge ist — er ist bei verschiedenen Konzentrationen annähernd gleich grofs — sondern, dafs in jedem Fall eine kleinere Menge aufgenommen wird, als von reinem W.

Zweitens suchten die Vff. mit Hilfe der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten unabhängig von den präparativen Verss. zu entscheiden, welche der möglichen Sulfide existieren. Sie stellten die niederen Sulfide und Polysulfide von Rb und Cs dar und bereiteten aus *Rubidiumeisenalaun* (100 ccm wss. Lsg. enthält bei 6,6° 4,55 g, bei 25° 29,0 g, bei 40° 52,6 g des Alauns) nach H. Erdmann (Arch. der Pharm. **232**. 1; C. **94**. I. 668) RbOH her, befreiten die Lsg. von Carbonat, sättigten mit H_2S (in der früher angegebenen Weise), fällten die Monosulfidlsg. mit A., lösten das Öl im Überschufs des Lösungsmittels, versetzten mit Ä., wiederholten diese Operation mehrfach u. erhielten so im Vakuum aus dem Öl weifse, zerfliefsliche Kristallmassen von carbonat- und polysulfidfreiem *Rubidiummonosulfid*, $Rb_2S \cdot 4H_2O$, die auch bei zweiwöchentlichem Stehen von im H-Strom stark eingeengter Rb_2S-Lsg. im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$ zurückblieben. — *Rubidiumhydrosulfid*, RbSH, unter den gleichen Bedingungen erhalten, bildet weifsglänzende, undeutlich ausgebildete, sehr zerfliefsliche Nadeln. — *Cäsiummonosulfid*, $Cs_2S \cdot 4H_2O$, dargestellt wie Rb_2S nach der 2. Methode. — *Cäsiumhydrosulfid*, CsSH, reinweifse, hygroskopische M. — Reine, wasserfreie Monosulfide liefsen sich aus den Hydraten durch Entwässern nicht gewinnen, beim Erhitzen des $Rb_2S \cdot 4H_2O$ mit freier Fächelflamme traten in der weifsen Salzmasse augenblicklich rote Flecken auf. Dies, sowie die unten geschilderten Verss. zeigen, dafs die wasserfreien, niederen Sulfide von Rb und Cs wie die leichteren Alkalimetallsulfide rot sind.

Polysulfide. Durch Eintragen von S in Monosulfidlsgg. und Einengen zur Kristallisation kann man nicht zu reinen Di- oder Trisulfiden, wohl aber zu Tetrasulfiden gelangen; besonders bei Cs ist die Neigung znr Tetrasulfidbildung grofs. Es folgt also aufs neue, dafs in Lösungen niedriger Polysulfide Tetrasulfide die beständigsten sind. Die Vff. beschreiben die Verss. zur Darst. von Di- und Trisulfiden ausführlich. — Zur *Analyse der Polysulfide* führt man entweder die Substanz mit ammoniakalischem H_2O_2 in Sulfat über — man löst 0,2—0,3 g in einem Gemisch von 3 ccm absol. A. u. 7 ccm konz. NH_3 u. oxydiert mit einer Mischung von 10 ccm 5%ig. H_2O_2 und 5 ccm konz. NH_3 und entfernt A., NH_3 und überschüssiges H_2O_2 auf dem Wasserbad, während man den Alkaligehalt durch Abrösten einer 2. Substanzprobe im Porzellantiegel oder durch Titration mit $^1/_{10}$-n. S. bestimmt — oder man röstet die Probe bequemer trocken im O-Strom u. fängt die Röstgase in ammoniakalischem H_2O_2 auf; die Wägung des Sulfats ergibt dann den Alkaligehalt, die Fällung der vorgelegten Fl. mitsamt dem aufgelösten Röstprod.

mittels $BaCl_2$ den S. — *Rubidiumtetrasulfid*, $Rb_2S_4 \cdot 2H_2O$; dargestellt nach der für Pentasulfide geltenden Vorschrift bei Anwendung der berechneten S-Mengen; kleine, lehmgelbe, prismatische Kristalle; l. in W. zunächst ohne S-Ausscheidung, wird von organischen Lösungsmitteln nicht wesentlich verändert; beim Entwässern tritt Zers. ein. Bei sehr langsamer Verdunstung von Rb_2S_4-Lsgg. im Exsikkator entstanden bisweilen sehr labile, rote, gelb durchscheinende Nadeln der Zus. Rb_4S_9, der beim Absaugen oder Abpressen in ein feines Kristallpulver von den Eigenschaften des n. $Rb_2S_4 \cdot 2H_2O$ (unter Wasseraufnahme?) übergehen. — *Cäsiumtetrasulfid*, Cs_2S_4; kristallisiert leichter als die Rb-Verb. in rotgelben, wasserfreien, nicht hygroskopischen, einige Zeitlang luftbeständigen Prismen, die ohne S-Abscheidung in W. l., in absol. A. unl., in verd. A. l. sind; diese Lsgg. sind an der Luft beständiger als die rein wss.

Zum thermoanalytischen Nachweis der Tri-, Tetra- und Hexasulfide entwarfen die Vff. die Schmelzpunktsdiagramme zwischen Pentasulfid und Schwefel einerseits, zwischen Disulfid und Pentasulfid, auch Tetrasulfid und Pentasulfid andererseits. Die *Disulfide* stellten sie aus den Pentasulfiden durch S-Entziehung im H-Strome her, indem sie in einem elektrisch geheizten Porzellanrohr die Substanz in einem Porzellantiegel erhitzten, H durchleiteten u. die Temperatur pyrometrisch maſsen. Trotz energischer Erhitzung (bis 810°) geht die Reduktion nicht wesentlich über das Disulfid hinaus (Beweis für die Existenz eines solchen), wobei die anfangs lebergelbe M. dunkelrot wird. Übergieſst man diese intensiv gefärbte M. mit W., so wird sie merkwürdigerweise farblos. Sicher ist, daſs die Lsgg. von Disulfid nicht rotgelb sind. Die Farbe des Disulfids wird stark von einer Beimengung von Trisulfid beeinfluſst. — Bei Darst. des Cäsiumdisulfids bildete sich am App. mehrfach ein hellziegelroter Sulfidbeschlag. Auch die Flüchtigkeit der Sulfide nimmt daher mit wachsendem Molekulargewicht der Alkalimetalle zu. — Die Best. der Erstarrungspunkte, welche zum Teil durch die Best. der Schmelzpunkte kontrolliert wurde, ergab — die technischen und kritischen Einzelheiten, sowie die tabellarische Zusammenstellung sind aus dem Original zu ersehen — folgende Resultate: Für die Rubidiumpolysulfide wurde ein ausgeprägtes Maximum beobachtet für das Pentasulfid, das thermisch der beständigste Körper dieser Reihe ist. Für die Existenz des Tetrasulfids spricht auſser dem Wechsel der eutektischen Horizontalen zwischen 42 und 43% (S) eine mit dem Pentasulfidast einen deutlichen Winkel bildende Kurve. Die Ausbildung eines Maximums ist dadurch verhindert, daſs der Stoff unterhalb seines F. zerfällt. Ein ebensolches verdecktes Maximum findet man für das Trisulfid und Hexasulfid. Zwischen Trisulfid u. Disulfid steigt der Erstarrungspunkt um etwa 200°, zwischen dem ersten und letzten Punkt liegt hier ein Gebiet amorpher Erstarrung; möglicherweise liegt ein ausgezeichneter Punkt in ihm. *Rubidiumhexasulfid* ist durch ein verdecktes Maximum zwischen 53 u. 54% S charakterisiert, unmittelbar hinter ihm hört die Mischbarkeit von Sulfidschmelzen mit S auf, man erhält eine fünfte Horizontale (die erste bei 200° zwischen Di- und Tri-, die 2. bei 148,5° zwischen Tri- und Tetra-, die 3. bei 159,5° zwischen Tetra- und Penta-, die 4. bei 189,8° zwischen Penta- u. Hexasulfid) bei 185°, für den Erstarrungspunkt eines mit S gesättigten Hexasulfids; auch S löst kein Polysulfid mehr auf. In der Cäsiumpolysulfidkurve ist das Hexasulfidmaximum besser ausgebildet, das amorphe Gebiet bei Trisulfid sehr ausgedehnt, so daſs man zu dessen Identifizierung auf den Wechsel der eutektischen Horizontalen 205,5° und 151° angewiesen ist; die Richtung, in der die Kurve möglicherweise zwischen Di- und Trisulfid verläuft, läſst sich aus den pyrometrisch ermittelten Werten über 300° ableiten. Die Sättigung von *Cäsiumhexasulfid* mit S ist bei 43,3% S erreicht. Auch hier findet sich keine Andeutung, daſs auſser den genannten noch andere Polysulfide stabiler Existenz vorhanden sind. — Die Schmelz-

punkte in beiden Sulfidreihen sind in inversem Sinne von der Zus. abhängig, je nachdem es sich um höher oder niedriger molekulare Verbb. handelt. Die Farbe der Polysulfidschmelzen ist in beiden Fällen die gleiche, die Disulfide sind rot, sie vertieft sich vom Trisulfid bis zur gesättigten Hexasulfidlsg. von Gelb über Rot bis auf Braunrot.

Es ist also damit die bisher angenommene Zus. der Alkalimetallpolysulfide bewiesen mit der Ergänzung, dafs die Absättigung mit S erst beim Hexasulfid erreicht wird, und dafs thermostabile S-Verbb. von der Formel M_2S_n, worin n eine gebrochene Zahl bedeutet, unter den gegebenen Bedingungen nicht existieren. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 297—318. 3/3. [9/1.] Göttingen und Clausthal.) BLOCH.

A. Guntz und **H. Bassett jr.**, *Über die Bildungswärmen einiger Verbindungen des Calciums.* (Journ. de Chimie Physique **4**. 1—9. 26/2. — C. **1905**. I. 1305.) SACKUR.

P. Rohland, *Über anomale Schmelzpunktsänderungen.* Reines *Aluminium* schmilzt, entgegen der Regelmäfsigkeit, leichter als unreines; der Übergang vom festen in den fl. Aggregatzustand vollzieht sich bei ihm nicht glatt, sondern dem fl. geht ein breiartiger Zustand voraus. Die Erhöhung des F. durch Verunreinigungen kann nach dem Vf. von Beimengung höher schm. Verbb. des Al mit Si, Fe, Pb und Cu herrühren, welche eine Sinterung der inhomogenen M. zur Folge hat. Oder das von der Theorie abweichende Resultat beruht auf der Reaktionsfähigkeit des Al Gasen, selbst indifferenten, Luft etc. gegenüber. — *Aluminiumoxyd* (Tonerde) erhöht den F. von reinem *Kaolin* (der Formel $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). — Die als Flufsmittel benutzten Oxyde MgO, CaO, Fe_2O_3, K_2O können (bis 10%) der *Kieselsäure* zugesetzt werden, ohne dafs bei einer Temperatur von ca. 1500° ein Einflufs auf den F. bemerkbar ist. Sobald aber zugleich eine geringe oder gröfsere Menge Tonerde vorhanden ist, wirken die Oxyde in n. Weise ein. — Vf. ist der Ansicht, dafs diesem hier angegebenen Verhalten keine Verletzungen des allgemeinen Hauptgesetzes, sondern noch nicht vollständig bekannte Ursachen zu Grunde liegen. (Technol. Mitt. des Bayr. Gewerbemuseums Nürnberg **1906**. 301—2. 15/3. Stuttgart. Sep.) BLOCH.

William Crookes, *Über die Wirkung des Calciums bei der Entwicklung der Phosphoreszenz einiger seltenen Erden.* Es wurde von verschiedenen Seiten des Vfs. Ansicht bekämpft, die Phosphoreszenz seltener Erden erfahre bisweilen durch ein Vermischen mit Kalkverbb. eine Stärkung, und es wurde die Ansicht vertreten, dafs das Auftreten kräftigen Phosphoreszenzlichtes den in den Kalkverbb. vorhandenen Verunreinigungen zuzuschreiben sei. Vf. zitiert nun zunächst die Literatur über seine Beobachtungen, durch die seine Ansicht gestützt wird. Insbesondere hat er nachgewiesen, dafs die Oxyde gewöhnlich Anlafs zu einem scharfen Linienspektrum geben, die Sulfate und Phosphate zu mehr oder weniger verwaschenen Banden. Da URBAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1233—34; C. **1905**. II. 19) die Vermutung ausgesprochen hat, dafs das Bandenspektrum im Ultraviolett, das Vf. einem Element „Victorium" zugeschrieben hat, in Wirklichkeit dem Gadolinium angehört, so hat Vf. durch neue Verss. den Nachweis erbracht, dafs die Ansicht, Victorium sei Gadolinium + ein erregendes Agens, unwahrscheinlich ist, weil durch keine Behandlung oder durch keine Vermischung mit Ca reines Gd so starke Vc-Banden lieferte, als das ursprüngliche Präparat des Vf. Aufserdem ist die Vc-Ca-Bande verschieden an Charakter u. Wellenlänge von der Vc-Bande. (Chem. News **93**. 143—44. 30/3.) MEUSSER.

Ernst Lecher, *Thomsoneffekt in Eisen, Kupfer, Silber und Konstantan.* Vf.

mifst den Thomsoneffekt bei verschiedener Temperatur. Die Versuchsanordnung mufs im Original eingesehen werden, ebenso die ausführliche Diskussion der Fehlerquellen. Die Abhängigkeit des Thomsoneffekts von der Temperatur in Fe und Konstantan ist eine Funktion zweiten Grades, für Cu und Ag sind es lineare Funktionen. Die Messungen der minimalen Wärmetönungen bei den hohen Temperaturen sind sehr delikat. (Ann. der Physik [4] **19**. 853—67. 27/3. [29/1.] Prag. Physik. Inst. d. Deutschen Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Walter Trenkle, *Über das magnetische Verhalten von Eisenpulver verschiedener Dichte.* Vf. resümiert: Bei gleicher magnetisierender Kraft ist die Magnetisierung und die Suszeptibilität reinen Eisenpulvers stets gröfser als diejenige einer Mischung von Eisenpulver mit unmagnetisierbarer Substanz. Dementsprechend liegt der magnetische Sättigungswert reinen Eisenpulvers stets höher als der Sättigungswert des verd. Die Magnetisierung des Fe sinkt ceteris paribus mit seiner D.; der magnetische Sättigungswert ist dementsprechend um so kleiner, je geringer seine D. ist. Die zur Erreichung des magnetischen Sättigungswertes nötige magnetisierende Kraft ist für reines Eisenpulver gröfser als für verd. Änderungen in der D. des zu untersuchenden Fe-Materials sind bezüglich ihres Einflusses auf den Verlauf der Magnetisierung wesentlich verschieden und nicht vergleichbar mit Änderungen der Dimensionsverhältnisse. (Ann. der Physik [4] **19**. 692—714. 27/3. [23/1.] Erlangen. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Arthur Michael und **Wightman W. Garner**, *Magnesiumpermanganat als Oxydationsmittel.* Bei der Anwendung von wss. $KMnO_4$-Lsg. als Oxydationsmittel übt das frei werdende Alkali oft einen unerwünschten Einflufs aus. Es ist deshalb vorgeschlagen worden (LOSSEN, LIEBIGS Ann. **201**. 370), durch Zusatz von $MgCl_2$ die B. von KCl und $Mg(OH)_2$ herbeizuführen und so das Alkali unwirksam zu machen. Einen einfacheren Weg würde die Anwendung von *Magnesiumpermanganat* als Oxydationsmittel darstellen. Vff. berichten über (vorläufige) Verss. nach dieser Richtung hin. Magnesiumpermanganat (dargestellt durch Einw. von $MgSO_4$ auf Bariumpermanganat) ist in verschiedenen organischen Lösungsmitteln l. Nur die Lsgg. in Eg. und in Pyridin sind beständig genug, um für Oxydationszwecke verwendet werden zu können. Eine Lsg. von Magnesiumpermanganat in Eg. ist ein äufserst kräftiges Oxydationsmittel. Das gegen oxydierende Agenzien sehr beständige Benzol wird im Kältegemisch zu CO_2 oxydiert. Das Gleiche ist bei den Homologen des Benzols u. den gleichfalls sehr beständigen KW-stoffen mit offener Kette, wie Hexan, der Fall. $KMnO_4$ ist in Eg. fast unl., aber zl. in Essigsäureanhydrid. Das Oxydationsvermögen einer solchen Lsg. ist aber bei weitem geringer, als das einer eisessigsauren Magnesiumpermanganatlsg. Bzl., Toluol, Hexan werden von einer solchen Lsg. in der Kälte kaum angegriffen, und auch Ketone werden nur schwer oxydiert. In Pyridin ist Magnesiumpermanganat bedeutend leichter l., als in Eg., die Pyridinlsg. besitzt aber auffallenderweise nur ein geringes Oxydationsvermögen. A., Aceton, Essigester, die Magnesiumpermanganat gleichfalls lösen, werden bei Ggw. von Pyridin weniger leicht angegriffen, als allein. Eine Lsg. von Magnesiumpermanganat in einem Gemisch aus Eg. und Pyridin ist nicht beständig. (Amer. Chem. J. **35**. 267—71. März. TUFTS Coll. Mass.) ALEXANDER.

H. W. Foote u. **L. H. Levy**, *Die Doppelsalze des Quecksilberchlorids mit den Alkalichloriden und deren Löslichkeit.* FOOTE hat schon früher (Amer. Chem. J. **30**. 339; C. **1903**. II. 1106) nach der von ihm angegebenen Löslichkeitsmethode (Amer. Chem. J. **30**. 330; C. **1903**. II. 1112) die Cäsium-Quecksilberchloriddoppelsalze bestimmt. In der vorliegenden Abhandlung werden die Resultate beschrieben, die

bei Anwendung dieser Methode auf die anderen Alkali-Quecksilberchloriddoppelsalze erhalten wurden.

Kalium-Quecksilberchloride. (**Foote.**) Bei 25° existieren die drei von BONSDORF (Pogg. Ann. **17.** 115) beschriebenen Doppelsalze $2KCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$, $KCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$ und $KCl \cdot 2HgCl_2 \cdot 2H_2O$.

Natrium-Quecksilberchloride. (**Foote.**) Von den beiden von BONSDORF (l. c.) beschriebenen Doppelsalzen, $2NaCl \cdot HgCl_2$ und $NaCl \cdot HgCl_2 \cdot 2H_2O$, konnte das erstere weder bei 25°, noch bei 10,3° aufgefunden werden, dagegen wurde die Existenz des letzteren Salzes bei beiden Temperaturen sichergestellt.

Rubidium-Quecksilberchloride. (**Foote** und **Levy.**) Von GODEFFROY (Arch. der Pharm. [3] **12.** 47) sind die Doppelsalze $2RbCl \cdot HgCl_2$, $2RbCl \cdot HgCl_2 \cdot 2H_2O$ und $RbCl \cdot HgCl_2$ beschrieben worden. Keines dieser Salze konnte bei 25° aufgefunden werden, dagegen existieren 5 abweichend zusammengesetzte Doppelsalze. Die Formeln derselben sind: 1. $RbCl \cdot 5HgCl_2$, 2. $RbCl \cdot 4HgCl_2 \cdot H_2O$, 3. $RbCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$, 4. $3RbCl \cdot 2HgCl_2 \cdot 2H_2O$, 5. $2RbCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$. Das Salz $2RbCl \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$ ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig und bildet grofse, gut ausgebildete Kristalle. (Amer. Chem. J. **35.** 236—46. März. 1906. [Nov. 1905.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD-Lab.) ALEXANDER.

Gilbert Newton Lewis, *Silberoxyd und Silbersuboxyd.* Um das bisher immer noch nicht mit genügender Sicherheit bekannte *Potential des Sauerstoffs* festzulegen, bestimmt Vf. den Zersetzungsdruck des *Silberoxyds* bei 25°. LE CHATELIER hat zuerst die Reversibilität der Reaktion $2Ag_2O = 4Ag + O_2$ erkannt (Z. f. physik. Ch. **1.** 516; C. **87.** 1336). GUNTZ hat dann (C. r. d. l'Acad. des sciences **128.** 996) die Existenz eines *Silbersuboxyds*, Ag_4O, angenommen. Doch scheinen seine Gründe nicht stichhaltig zu sein. Die Aufgabe des Vfs. zerfällt daher in 2 Teile, 1. in die Messung der Dissociationsdrucke des Silberoxyds bei verschiedenen Temperaturen, und 2. in den Beweis, dafs diese Drucke wirklich den Gleichgewichten zwischen Ag, Ag_2O und O_2 entsprechen. Bei 325° wurde in einem Thermostaten von geschm. KNO_3 u. $NaNO_3$ nach mehreren Tagen von beiden Seiten der Gleichgewichtsdruck von 32 Atmosphären erreicht. Bei 302° (Diphenylamindampf) wurden 20,5 und bei 445° (S-Dampf) 207 Atmosphären als Gleichgewichtsdrucke gefunden. Bei jeder Temperatur mufste eine geeignete manometrische Methode ausgearbeitet werden, die kurz nicht wiederzugeben sind.

Nach der Phasenregel können im Gleichgewicht nur zwei feste Phasen nebeneinander bestehen. Da als eine derselben sicher metallisches Ag nachgewiesen wurde, so kann die andere entweder aus Ag_2O oder aus Ag_4O bestehen. Würde der gemessene Gleichgewichtsdruck dem Übergange von Ag_4O in Ag entsprechen, so müfste man durch Erhitzen einer grofsen Menge von Ag_2O im geschlossenen Gefäfs Drucke erzielen können, die diesen Gleichgewichtsdruck weit übertreffen. Mehrfache Verss. zeigten, dafs dies jedoch unmöglich ist, mithin ist bewiesen, dafs der gemessene Gleichgewichtsdruck dem Übergange von Ag_2O in Ag entspricht. Aufserdem zeigte die direkte Analyse des beim Gleichgewicht gebildeten festen Gemenges, dafs es zum gröfsten Teil aus Ag_2O besteht.

Um aus den ausgeführten Messungen den Gleichgewichtsdruck des Ag_2O bei 25° berechnen zu können, mufs man sich zunächst vergewissern, dafs das bei 25° beständige Ag_2O nicht eine allotrope Modifikation des bei höherer Temperatur beständige ist. Diese Möglichkeit kann ausgeschlossen werden, wenn die nach der VAN'T HOFFschen Formel für höhere Temperaturen aus den Dissociationsdrucken berechnete Dissociationswärme gleich der bei gewöhnlicher Temperatur bestimmten Verbrennungswärme des Ag ist. Die Berechnung ergibt für Zimmertemperatur abzüglich der äufseren Arbeit 64 OSTWALDsche Kalorien. Die experimentellen Beststt.

früherer Forscher, die auf verschiedenen indirekten Wegen vorgenommen wurden liefern Werte zwischen 56 und 69 Kal. Da das Mittel aus ihnen vorzüglich mit dem berechneten Werte übereinstimmt, ist die Existenz eines Umwandlungspunktes des Ag_2O zwischen Zimmertemperatur und 445° äufserst unwahrscheinlich. Mit Hilfe des Wertes 64 Kal. kann nun der Dissociationsdruck des Ag_2O bei 25° zu $5 \cdot 10^{-4}$ Atmosphären berechnet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 139—58. Febr. 1906. [18/12. 1905.] Lab. of Phys. Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.) SACKUR.

Gilbert Newton Lewis, *Potential der Sauerstoffelektrode.* Für die elektromotorische Kraft der Knallgaskette finden sich in der Literatur Angaben, die zwischen 1,07 und 1,12 Volt schwanken. Von diesen Werten mufs der höchste als der dem richtigen am nächsten stehende betrachtet werden, weil jede mögliche Fehlerquelle den richtigen Wert erniedrigen müfste. Als obere Grenze ist die Zahl 1,28 Volt, die niedrigste von COEHN u. OSAKA gefundene Entladungsspannung des O_2 (Z. f. anorg. Ch. **34**. 86; C. **1903** I. 611), angesehen worden. Möglicherweise sind die direkt gefundenen Werte zu niedrig, weil sie nicht der freien Energie der Wasserbildung, sondern der B. von H_2O_2 entsprechen. Man könnte die EMK. der Wasserbildung unmittelbar bestimmen, wenn man sie durch den Zusatz eines geeigneten Katalysators beschleunigte, doch haben entsprechende Resultate bis jetzt noch zu keinem Resultat geführt. Doch kann man das O_2-Potential mit Hilfe der im Vorstehenden referierten Best. des Dissociationsdruckes des Ag-Oxyds genügend genau berechnen. Einer Kette Ag | gesättigte Lsg. von Ag_2O | O_2-Elektrode mufs bei 25° die EMK. Null geben, wenn die Sauerstoffelektrode unter dem Partialdruck $5 \cdot 10^{-4}$ Atmosphäre steht. Beträgt dieser Atmosphärendruck, so mufs sie den Wert $E = \frac{0{,}0590}{4} \log \frac{1}{5 \cdot 10^{-4}} = 0{,}049$ Volt besitzen. Dieser Wert ist auf 2—3 Millivolt genau. Die Löslichkeit des Ag_2O beträgt nach BÖTTGER $1{,}4 \cdot 10^{-4}$-n. (Z. f. physik. Ch. **46**. 521; C. **1904**. I. 777). Es ist daher die Kette Ag | $Ag^{\cdot}$ $1{,}4 \cdot 10^{-4}$-n. OH' $1{,}4 \cdot 10^{-4}$-n. | O_2 (1 Atm.) = 0,049 Volt, ferner Ag | $Ag^{\cdot}$ $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ | $Ag^{\cdot}$ 1-n. | Ag = $0{,}059 \log \frac{1}{1{,}4 \cdot 10^{-4}} = 0{,}227$ Volt, mithin Ag | $Ag^{\cdot}$ 1-n. | OH' 1-n. | O_2 (1 Atm.) = $-2 \cdot 0{,}227 + 0{,}049 = -0{,}405$ Volt.

Hierdurch ist das Sauerstoffpotential auf das Silberpotential reduziert. Dieses wurde daher neu bestimmt, und zwar mit Elektroden aus fein verteiltem Ag, dargestellt durch Erhitzen von Ag_2O auf Pt-Draht. Diese Elektroden waren um etwa 0,01 Volt positiver als elektrolytisch mit Ag überzogene, u. diese Potentialdifferenz blieb mehr als einen Moment bestehen. Die endgültigen Messungen wurden mit diesen neuen Elektroden und Ketten von der Form Ag | $AgNO_3$ $^1/_{10}$-n. KNO_3 $^1/_{10}$-n. KCl $^1/_{10}$-n. HgCl | Hg ausgeführt. Der Temperaturkoeffizient beträgt zwischen 0 u. 30° —0,00122, die EMK. bei 25° —0,397 Volt. Die Differenz der Dezinormalelektrode mit der Normalelektrode beträgt 0,054 Volt; ist $AgNO_3$ in 0,1-n. Lsg. zu 81% dissociiert, so berechnet sich daraus das Potential Ag | $Ag^{\cdot}$ 1-n. = —0,515 Volt gegen die Normalelektrode, also das O_2-Potential in 1-n. OH'-Lsg. = —0,110 Volt. Das Potential der Kette O_2 | OH' 1-n. | $H^{\cdot}$ 1-n. | H_2 ist demnach = —0,110 0,283 = —0,393 Volt. Ist $1{,}1 \cdot 10^{-14}$ die Dissociationskonstante des W., so wird die EMK. der Knallgaskette H_2 (1 Atm.) $H^{\cdot}$ 1-n. | O_2 (1 Atm.) = +1,217 Volt. Dieser Wert ist 0,1 Volt höher als der höchste bis jetzt direkt beobachtete; die durch die Berechnung hineingekommene Unsicherheit wird jedoch kaum mehr als 0,01 Volt betragen. Schliefslich wird das „absolute" Potential des Sauerstoffs O_2 (1 Atm.) | OH' 1-n. zu —0,674 + 0,00079 (t = 25°) angegeben. Der berechnete Wert 1,217 Volt steht in auffallender Übereinstimmung mit dem von NERNST und

v. WARTENBERG aus der Wasserdampfdissociation berechneten Werte 1,23 Volt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 158—71. Febr. 1906. [18/12. 1905.] Lab. of Physic. Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.) SACKUR.

Henri Moissan, *Über die Destillation des Titans und die Temperatur der Sonne.* (Vgl. S. 645 u. 992.) In der l. c. angegebenen Weise hat Vf. auch die Dest. des Titans studiert. 500 g Titan, welches 3,2% Kohlenstoff enthielt, entwickelt unter dem Einflufs eines Stromes von 500 Amp. u. 110 Volt erst von der vierten Minute an Dämpfe; nach 5 Minuten waren nur 9, ein anderes Mal 11 g, nach 6 Minuten 17 g abdestilliert. Bei Anwendung eines Stromes von 1000 Amp. und 55 Volt destillierten von 300 g Titan 110 g ab. Die Oberfläche des geschmolzenen Titans war bedeckt von geschmolzenem Kalk u. Carbid; in der Umgebung der Schmelze befand sich Titannitrid, Titansäure und in der Nähe der Ofenöffnung auch Titanoxydul. Trotz seines hohen Kp. läfst sich das Titan dennoch, wie das Fe, U, Mo und W, regelrecht destillieren. Das destillierte Titan zeigt die gleichen Eigenschaften wie das geschmolzene.

Da alle einfachen und zusammengesetzten Körper der Erdoberfläche mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens vergast werden können, und die Höchsttemperatur des letzteren nach VIOLLE annähernd 3500° beträgt, so dürfte demnach die Temperatur der Sonne 3500° nicht übersteigen. Indessen sind die Verss. des Vfs. unter Atmosphärendruck ausgeführt worden. Höhere Drucke werden natürlich die Kpp. der verschiedenen Körper beeinflussen, jedoch werden diese Temperaturen die früher angegebenen, viel zu hohen Werte längst nicht erreichen, sondern wahrscheinlich zwischen der WILSONschen Zahl 6590° und dem von VIOLLE aufgestellten Wert, 2000—3000°, vermutlich in der Nähe des letzteren liegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 673—77. [19/3.*].) DÜSTERBEHN.

K. Lossew, *Über die Legierungen des Nickels mit Antimon.* Vf. hat nach thermometrischen Messungen ein vollständiges Zustandsdiagramm ausgearbeitet. Die experimentellen Resultate sind unter Angabe von Korrekturen für die Verflüchtigung von Sb bis 47% in Tabellen des Originals mitgeteilt. Die F.-Kurve zeigt zwei Maxima, bei *D* entsprechend 32,83 Gewichts-% Ni (Verb. NiSb) 1158°, und bei *F* entsprechend 54,97 Gewichts-% Ni 1170° (Verb. Ni_5Sb_2). NiSb ist kupferrot, hart und spröde, ll. in HNO_3, nicht in anderen Lösungsmitteln. Ni_5Sb_2 ist noch härter, nicht so spröde, läfst sich aber ebenfalls leicht pulverisieren, ist weniger leicht in HNO_3 l. Die Kristalle dieser Verb. erfahren eine an den Abkühlungskurven erkennbare Umwandlung. Vom F. des reinen Sb wird die Temperatur des Beginns der Kristallisation auf der Kurve *A B* zunächst um ca. 19° erniedrigt. *B* liegt bei 611° zwischen 2—3% (Gewichts-%, wie immer) Ni. Bei 3% Ni treten auf den Schliffen des gelben Eutektikums weifse, glänzende Nadeln auf, die der neuen Verb. auf der Kurve *B C* eigen sind. *C* liegt sehr nahe an *B*. Von 4% Ni zeigen die Abkühlungskurven 2 Haltepunkte, deren zweiter mit beträchtlicher Unterkühlung verbunden ist. Auf den Schliffen zwischen 3 und 32,83% sind die Strukturelemente zu erkennen, gelbe Kristalle, die durch HNO_3 blau werden und mit einer weifsen Schicht umhüllt sind, schliefslich eine graue M. von eutektischer Struktur. Es wird infolge der Umhüllung die Best. der Formel der bei 612° gebildeten Verb. sehr erschwert, sie hat jedenfalls die Zus. Ni_4Sb_5. Verb. NiSb vermag im kristallisierten Zustand kein Ni aufzunehmen, bildet aber eine Reihe nickelreicherer Mischkristalle bis zum gesättigten *d* mit 40% Ni bei 1072°. Bei 47—60% Ni besteht ein Eutektikum lamellarer Struktur. Dann steigt die Temperatur wieder bis 54,97% Ni, dem F. der Verb. Ni_5Sb, die auf dem Schliff als abgerundete Kristalle mit braunem Streifen erscheint. Sie scheint etwas überschüssiges Ni aufzulösen. Von *F* bis *G*

kristallisieren Mischkristalle, ebenso von *G* bis *H*. Die Konzentration des gesättigten Mischkristalls ist 92,5% Ni. Da die Zeitdauer der Haltepunkte bei 677° einerseits bei 57%, andererseits bei 92,5% = 0 wird, so hat sich die Verb. Ni_4Sb bei 677° gebildet nach:

Ni_4Sb (unterhalb 677° stabil) ⇌ gesättigter Mischkristall *f* [2,209 Ni + 0,815 Sb] + gesättigter Mischkristall *h* [1,791 Ni + 0,185 Sb].

Die Umkehrung der Rk. kann experimentell verfolgt werden. Legierungen von 100—57% Ni sind magnetisierbar. Die magnetische Permeabilität nimmt bis 70% stark ab, ist bei 57% fast verschwunden. Über den Zusammenhang zwischen Magnetisierbarkeit, Zus. und Temperatur vgl. das Original. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 58—71. 3/3. [16/2.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) MEUSSER.

G. Grube, *Über die Legierungen des Magnesiums mit Kadmium, Zink, Wismut, Antimon.* (Vgl. Z. f. anorg. Ch. **45**. 225; C. **1905**. II. 110 u. Z. f. anorg. Ch. **46**. 76; C. **1905**. II. 747 über andere Mg-Legierungen.) I. Mg-Cd-Legierungen. Während BOUDOUARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1431; C. **1902**. I. 399) die Existenz dreier Mg-Cd-Verbb. aus seinen Verss. gefolgert hatte, stellt Vf. fest, dafs nur eine einzige existiere. Die Kurve des Beginns der Kristallisation besteht aus 2 Ästen, *AB* und *BC*. Der Knick bei *B* ist sehr undeutlich ausgeprägt. Die Kurven des Beginns u. des Endes der Kristallisation schneiden sich im Punkte *B*. Die Temperaturen des Beginns und Endes der Umwandlungen der Legierungen des Cd von 70—90% Cd haben den gemeinsamen Schnittpunkt *F*. Die dem Punkte *B* entsprechende Verb. enthält 82,19% u. entspricht der Verb. CdMg. Bis 20% Cd erscheinen die Schliffe homogen, dann treten schwarze Kristalle auf, ausschliefslich bei *B*, und verschwinden wieder bei 95% Cd. Die Struktur der Legierung mit 55% Cd wurde homogen, wenn die Geschwindigkeit der Abkühlung sehr stark verlangsamt wurde. Die Verb. CdMg ist von grauweifser Farbe, bedeckt sich an feuchter Luft mit Oxydschicht, zers. W. Die Legierungen werden mit zunehmendem Cd-Gehalt immer weicher.

II. Mg-Zn-Legierungen. BOUDOUARD hatte hier zwei Verbb. beobachtet. Vf. stellte die Legierungen bei 700° dar u. nahm die Abkühlungskurven zwischen 650—250° auf. Die Schmelzkurve besteht aus den Ästen *AB* (vom F. Zn 419° bis *B* 368° 3,2% Zn), *BCD*, *DE*. *BCD* und *ED* schneiden sich im eutektischen Punkt *D* bei 48,3% Mg und 344°. Zwischen Zn und Mg besteht nur eine Verb., nämlich Zn_2Mg (15,68% Mg), 595°. Die von BOUDOUARD angenommene Verb. $ZnMg_4$ existiert nicht. Legierungen mit primär ausgeschiedenem Mg zeigen mit wachsendem Zn-Gehalt wachsende Brüchigkeit. Legierungen mit 40—50% Zn zerbrechen leicht, die Legierungen mit primär kristallisiertem Zn haben muscheligen Bruch und sind silberweifs. Zn_2Mg ist sehr ähnlich der Verb. Al_3Mg_4, beständiger als Mg oder Zn, weifs und hart, aber sehr brüchig.

III. Mg-Bi-Legierungen. Die Kurve besteht aus den Ästen *AB* u. *BCD*. Der Schnittpunkt beider *B* entspricht der Konzentration 65% Bi, die eutektische Temperatur ist 552°. Das Maximum des Astes *BCD*, 715°, entspricht der Verb. Bi_2Mg_3. Mischkristalle zwischen Bi_2Mg_3 und Mg existieren nicht. Die Löslichkeit von Bi_2Mg in Mg ist äufserst gering. Zur Darst. der Verb. erhitzt man entsprechende Mengen der Komponenten bei 800° im H_2-Strom unter gutem Rühren. Die B. der Verb. ist mit bedeutender Wärmetönung verknüpft. Die Verb. ist stahlgrau, grobkristallinisch, oxydiert sich leicht an feuchter Luft zu einem schwarzen Pulver.

IV. Mg-Sb-Legierungen. Mg und Sb bilden nur eine Verb. Sb_2Mg_3, und ihre Schmelzkurve ist der Schmelzkurve der Bi-Mg-Verb. sehr ähnlich. Eine voll-

kommene Mischung tritt erst bei 900° ein, Legierungen, die nicht so hoch erhitzt werden, bilden 2 Schichten. Bei 900° erfolgt die B. quantitativ in kurzer Zeit, während die Temperatur um 300—400° steigt. Vom F. des Mg (650,9°) fällt die Schmelzkurve geradlinig bis *B* bei 627°, dem eutektischen Punkt für Mg u. Sb_2Mg_3. Dann steigt die Kurve zum Maximum *C*, das der Verb. Sb_2Mg_3 mit 76,69% Sb entspricht. Mischkristalle sind nicht vorhanden. Die Verb. besteht aus stahlgrauen Nadeln, läfst sich mit der Hand zerbröckeln u. zerfällt unter B. eines grauschwarzen Oxydpulvers an der Luft. Legierungen zwischen 0 u. 49,5% Sb enthielten primär ausgeschiedenes Mg, Legierungen von 76,69—95,0% bestehen aus primär kristallisierter Verb. Sb_2Mg_3 und sekundär gebildetem Eutektikum *D*, 594°. Dieses zeigt lamellare Struktur. Die Legierungen von 0—49,5% Sb werden mit wachsendem Sb spröder, lassen sich sägen und feilen. Legierungen mit 49,5—95% Sb sind spröde und brüchig. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 72—92. 31/3. [16/2.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Charles Moureu, *Molekulare Refraktion und Dispersion der Acetylenverbindungen.* (Kurze Referate nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris siehe S. 129 u. 817.) Nachzutragen ist folgendes. Die Erhöhung der Refraktion, bezw. Dispersion der Acetylenbindung über den Normalwert 2,319, bezw. 0,168 (für die D-Linie) hinaus wird mit EM., bezw. EDsp., die Molekulardispersion mit Dsp. bezeichnet. — *Önanthyliden*, $CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot C\vdots CH$, durch Zers. der Amylpropiolsäure bei 190°, Kp. 99°, $D^{12,6}_4$. 0,7384, $n_D^{12,6}$ = 1,41356, Mol.-Refr. = 32,457, Refr. der Acetylenbindung = 2,338, Dsp. = 0,890, Dispersion der Acetylenbindung = 0,185. — *Capryliden*, $CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot C\vdots CH$, durch Zers. der Hexylpropiolsäure bei 200°, Kp. 124—125°, $D^{12,5}_4$. 0,7530, $n_D^{12,5}$ = 1,42075, Mol.-Refr. = 37,023, Refr. der Acetylenbindung = 2,301, Dsp. = 0,968, Dispersion der Acetylenbindung = 0,152. — *Phenylacetylen*, $C_6H_5\cdot C\vdots CH$, Kp. 141—142°, $D^{12,5}_4$. 0,9371, $n_D^{12,5}$ = 1,5524, Mol.-Refr. = 34,80, Dsp. = 2,699, EM. = 1,046, EDsp. = 1,934. — *Butylenphenylacetylen*, $C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$, durch Abspaltung von W. aus dem durch Einw. von CH_3MgJ auf Propionylphenylacetylen entstehenden Alkohol $C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$; Kp_{15}. 113—115°, D^{13}_4. 0,9301, n_D^{13} = 1,58281, Mol.-Refr. = 56,04, Dsp. = 3,284, EM. = 4,269, EDsp. = 2,124. — *Diphenyldiacetylen*, $C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot C\vdots C\cdot C_6H_5$, durch Einw. von trocknem O auf Phenylacetylenmagnesiumbromid, F. 87°, EM. = 12,856 (1,1824 g gel. in 8,4126 g Bzl.). EM. einer Lsg. von 3,4349 g Phenylacetylen in 6,6635 g Bzl. = 1,181.

Chloralönanthyliden, $CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot C\vdots C\cdot CHOH\cdot CCl_3$, $Kp_{11,5}$. 140—141°, $D^{9,9}_4$. 1,2342, $n_D^{9,9}$ = 1,5000, Mol.-Refr. = 58,02, Dsp. = 1,491, EM. = 0,021, EDsp. = —0,115. — *Chloralphenylacetylen*, $C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot CHOH\cdot CCl_3$, Kp_{15}. 176—176,5°, $D^{9,5}_4$. 1,3541, $n_D^{9,5}$ = 1,5917, Mol.-Refr. = 62,325, Dsp. = 2,698, EM. = 3,003, EDsp. = 1,272. — *Acetaldehydphenylacetylen*, $C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot CHOH\cdot CH_3$, aus Phenylpropiolaldehyd und CH_3MgJ, Kp_{13}. 128—129°, $D^{12,6}_4$. 1,0363, $n_D^{12,6}$ = 1,57305, Mol.-Refr. = 46,427, Dsp. = 2,401, EM. = 1,946, EDsp. = 1,395. — *Propionaldehydphenylacetylen*, $C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot CHOH\cdot C_2H_5$, aus Phenylpropiolaldehyd und C_2H_5MgBr, Kp_{13}. 141—143°, D^{13}_4. 1,0138, n_D^{13} = 1,56333, Mol.-Refr. = 51,281, Dsp. = 2,559, EM. = 2,197, EDsp. = 1,442. — *Benzaldehydphenylacetylen*, $C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot CHOH\cdot C_6H_5$, Kp_{13}. 207—208°, $D^{17,5}_4$. 1,0965, $n_D^{17,5}$ = 1,6173, Mol.-Refr. = 66,402, EM. = 2,193.

Phenylpropiolaldehyd, $C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot CHO$, Kp_{13}. 111,5—112°, $D^{12,6}_4$. 1,0680, $n_D^{12,6}$ = 1,60785, Mol.-Refr. = 42,077, Dsp. = 2,862, EM. = 3,535, EDsp. = 1,972.

Amylpropiolacetal, $CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot C\vdots C\cdot CH(OC_2H_5)_2$, $Kp_{14,5}$. 115—115,5°, $D^{9,5}_4$. 0,8858, $n_D^{9,5}$ = 1,44210, Mol.-Refr. = 59,153, Dsp. = 1,536, EM. = 0,334, EDsp. = 0,084. — *Hexylpropiolacetal*, $CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot C\vdots C\cdot CH(OC_2H_5)_2$, Kp_{13}. 125—126°, $D^{12,1}_4$. 0,8808, $n_D^{12,1}$ = 1,4424, Mol.-Refr. = 63,74, Dsp. = 1,653, EM. = 0,321, EDsp. = 0,090. — *Phenylpropiolacetal*, $C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot CH(OC_2H_5)_2$, Kp_{14}. 144—145°, D^{19}_4. 0,9940, n_D^{13} = 1,52216, Mol.-Refr. = 62,605, Dsp. = 2,628, EM. = 2,476, EDsp. = 1,284. — *Diacetal*, $(OC_2H_5)_2CH\cdot C\vdots C\cdot CH(OC_2H_5)_2$, F. gegen 20°, Kp_{13}. 127—127,5°, D^{26}_4. 0,9529, n_D^{26} = 1,43276, Mol.-Refr. = 62,671, Dsp. = 1,803, EM. = 0,486, EDsp. = 0,327.

Amylpropiolsäure, $CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot C\vdots C\cdot COOH$, F. +2 bis +5°, Kp_{19}. 148—149°, $D^{12,6}_4$. 0,9623, $n_D^{12,6}$ = 1,46335, Mol.-Refr. = 40,097, Dsp. = 1,189, EM. = 1,350, EDsp. = 0,172. — *Hexylpropiolsäure*, $CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot C\vdots C\cdot COOH$, F. gegen 8°, Kp_{19}. 158—160°, $D^{12,5}_4$. 0,9525, $n_D^{12,5}$ = 1,46429, Mol.-Refr. = 44,639, Dsp. = 1,304, EM. = 1,281, EDsp. = 0,287. — *Phenylpropiolsäure*, $C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot COOH$, F. 136°, EM. = 2,973 (2,7815 g gel. in 15,1573 g Phenylpropiolsäureäthylester), = 4,677 (1,4830 g gel. in 6,5770 g 96%ig. A.), = 5,196 (1,1760 g gel. in 7,9020 g Aceton). EM. einer Lsg. von 2,3012 g Phenylacetylen in 5,4545 g Aceton = 1,923, EDsp. = 1,19. — *o-Nitrophenylpropiolsäure*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot C\vdots C\cdot COOH$, EM. = 3,863 (1,1858 g gel. in 17,1105 g A.).

Amylpropiolsäuremethylester, Kp_{18}. 111°. $D^{12,3}_4$. 0,9335, $n_D^{12,3}$ = 1,45092, Mol.-Refr. = 44,409, Dsp. = 1,343, EM. = 0,897, EDsp. = 0,221. — *Amylpropiolsäureäthylester*, Kp_{18}. 115—115,5°, $D^{11,5}_4$. 0,9207, $n_D^{11,5}$ = 1,45142, Mol.-Refr. = 49,166, Dsp. = 1,502, EM. = 1,051, EDsp. = 0,270. — *Hexylpropiolsäuremethylester*, Kp_{20}. 121°, $D^{12,5}_4$. 0,9238, $n_D^{12,5}$ = 1,45182, Mol.-Refr. = 49,04, Dsp. = 1,635, EM. = 0,925, EDsp. = 0,222. — *Hexylpropiolsäureäthylester*, Kp_{13}. 121—122°, $D^{11,6}_4$. 0,9154, $n_D^{11,6}$ = 1,45227, Mol.-Refr. = 53,661, Dsp. = 1,538, EM. = 0,943, EDsp. = 0,204. — *Phenylpropiolsäuremethylester*, F. 25—26°, Kp_{16}. 132—133°, $D^{30,5}_4$. 1,0768, $n_D^{30,5}$ = 1,56006, Mol.-Refr. = 48,047, Dsp. = 2,919, EM. = 3,219, EDsp. = 1,905. — *Phenylpropiolsäureäthylester*, Kp_{13}. 144°, D^{13}_4. 1,0632, n_D^{13} = 1,5566, Mol.-Refr. = 52,65, Dsp. = 3,070, EM. = 3,219, EDsp. = 1,946.

Amylpropiolsäurenitril (S. 651), Mol.-Refr. = 38,610, Dsp. = 1,242, EM. = 1,666, EDsp. = 0,282. — *Hexylpropiolsäurenitril* (S. 651), Mol.-Refr. = 43,237, Dsp. = 1,330, EM. = 1,690, EDsp. = 0,259. — *Phenylpropiolsäurenitril* (S. 651), Mol.-Refr. = 42,385, Dsp. = 2,521, EM. = 4,125, EDsp. = 1,672.

Hexylpropiolsäureamid (S. 651), EM. = 1,623 (0,8695 g gel. in 6,3238 g Aceton). — *Phenylpropiolsäureamid* (S. 651), EM. = 3,913 (1,1669 g gel. in 6,9156 g Aceton). (Ann. Chim. Phys. [8] **7**. 536—67. April.) DÜSTERBEHN.

Boris Menschutkin, *Über der Ätherate des Brom- u. Jodmagnesiums.* I. Abhandlung. *Über die Diätherate des Brom- und Jodmagnesiums.* (Z. f. anorg. Ch. **49**. 34—45. — C. **1903**. II. 1237.) MEUSSER.

Walther Dilthey, *Über Siliconium-, Boronium- u. Titanoniumsalze.* „*Oniumsalze*" werden solche Verbb. höherer Ordnung genannt, in welchen ein Metalloid als Centralatom der positiven Salzkomponente fungiert. Diese Verbb. zerfallen in zwei grofse Klassen, nämlich: 1. solche der N-, O-, Halogengruppe, 2. der Kohlenstoff- u. Borgruppe, die man als Substitutionssalze im Gegensatz zu den Additions- oder Anlagerungssalzen der ersten Gruppe bezeichnen kann. Im folgenden sind besonders die Salze der zweiten Gruppe berücksicht (vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 569; C. **1905**. I. 821 u. LIEBIGS Ann. **322**. 280; C. **1902**. II. 427).

B. der neuen Oniumsalze. $SiCl_4$ reagiert ebenso wie $TiCl_4$ und BCl_3 mit 1,3-Diketonen so, dafs alles Cl bis auf 1 ersetzt wird (vgl. z. B. Ber. Dtsch. chem.

Ges. **37**. 588; C. **1904**. I. 867 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3207; C. **1903**. II. 1057). Die Rk. ist allgemein für 1,3-Diketone, die Neigung haben, in die Enolform überzugehen, und tritt um so leichter ein, je beständiger diese Form ist. Die Salznatur der Verbb. ist erkennbar an der B. von Additionsverb. wie [Acetylaceton$_3$Si]$FeCl_4$, an der Abspaltbarkeit des Cl durch $AgNO_3$ in alkoh. Lsg., an kryoskopischen Messungen. Die 1,3-Diketone können also den Metalloiden Si, B, Ti basische Eigenschaften verleihen. Die Nomenklatur für derartige Verbb. ist „Oniumsalze", u. der Vf. bezeichnet z. B. (Acetylaceton = Ac) [Ac$_3$Si]Cl als *Acetylacetonylsiliconiumchlorid*. Bezüglich der Konstitution entscheidet sich Vf. dafür, dafs in den vorliegenden Verbb. die 1,3-Diketone mittels O an das Metalloid gebunden sind, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO:CH(CH_3)\cdot O \quad O\cdot(CH_3)CH:CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO:CH(CH_3)\cdot O\cdot SiX \end{array}.$$

Diese Formel stellt die Verbb. nahe den Kieselsäureestern, aber sie verhalten sich doch durchaus anders, z. B. kann das Halogen nicht durch Alkylreste ersetzt werden und hat Salzcharakter angenommen. Um dies zum Ausdruck zu bringen, erscheint eine Formulierung, wie sie von WERNER für Hexamminmetallsalze vorgeschlagen worden ist, wegen des ähnlichen Verhaltens beider Verbb. sehr geeignet, indem dem Si[Ti] die Koordinationszahl 6 beizulegen ist. Siliconium- u. Boroniumsalze sind einander sehr ähnlich. Titanoniumverbb. sind abweichend gelbrot und weniger zur Oniumsalzbildung geneigt, weniger beständig und nähern sich den Zinnchloridacetylacetonaten.

Experimentelles. 1. Siliconiumsalze. Zum Teil gemeinschaftlich mit **Eduardoff** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 923; C. **1903**. I. 1025). Zn-Salz, [Ac$_3$Si]$ZnCl_3$, weifse Nädelchen, die sich gegen 240° bräunen. — *Ac-Siliconiumjodid*, [Ac$_3$Si]J, gelblichweifse Nadeln. — *Ac-Siliconiumperjodid*, [Ac$_3$Si]J_3, violette Nädelchen. — *Pikrat*, gelbe Nadeln. — *Methylacetylacetonyl-*(Metac.)*-siliconiumchlorid-Eisenchloriddoppelsalz*, [Metac$_3$Si]$FeCl_4$, grüngelbe, spitze Blättchen mit F. 210°. — Goldsalz, [Metac$_3$Si]$AuCl_4$, goldgelbe Nadeln; F. 206°. — Pt-Salz, [Metac$_3$Si]$PtCl_6$, gelbe, sich bei 280° schwärzende Nadeln. — Zn-Salz, [Metac$_3$Si]$ZnCl_3$, aus den Komponenten in Eg.-Lsgg. weifse Kristalle, F. 220°. — $SiCl_4$ und Äthylaceton-(Ätac.). *Fe-Salz*, [Ätac$_3$Si]$FeCl_4$, gelbe Nädelchen, F. 157°. — Au-Salz, [Ätac$_3$Si]$AuCl_4$, F. 148°, l. in Chlf. — Pt-Salz, [Ätac$_3$Si]$PtCl_6$, orange Prismen, ohne F. bis 300°. — Perjodid, [Ätac$_3$Si]J_3, durch Vermischen der Chlf.-Lsg. des Jodids mit verd. Eg.-J-Lsg. — $SiCl_4$ und Benzoylaceton (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1595; C. **1903**. II. 30). Aus dem früher beschriebenen Fe-Salz mit F. 173° konnten orangegelbe Prismen, aus dem mit F. 188° warzenförmige, orangegelbe Kristalle des Pt-Salzes erhalten werden. — Über $SiCl_4$ + Dibenzoylmethan (Dibenz) wurde schon früher berichtet. Mol.-Gew. in Eg. = 360—373,1 (732,9 berechnet). Zn-Salz, [Dibenz$_3$Si]$ZnCl_4$, aus h. Eg. weifse Nadeln. — Sn-Tetrachloriddoppelsalz, [Dibenz$_3$Si]$_2Sn_2Cl_8$, aus Chlf.-Lsg. des Chlorids mit einer solchen von $^1/_2$ Mol.-Gew. $SnCl_4$ feine Kriställchen, l. in Äthylenbromid; F. 305°. — [Dibenz$_3$Si]$_2SnCl_6$ aus dem vorigen durch wss. Na_2CO_3-Lsg. — [Dibenz$_3$Si]$SnCl_5$ aus dem vorigen in Chlf. und $SnCl_4$ bis zur Lsg., geht in die vorige Verb. in Chlf.-Eg. wieder über. — $SbCl_5$-Doppelsalz. [Dibenz$_3$]$SbCl_6$, gelbliche, in Chlf. ll. Kristalle. — Über $SiCl_4$ u. Acetessigester vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1833; C. **1903**. II. 191.

Silicochloroform und Acetylaceton gemeinschaftlich mit **Eduardoff**. Aus Lsgg. in Chlf., weil die Rk. sonst zu heftig ist, weifse Nadeln mit F. 84° identisch mit [Ac$_3$Si]Cl_2H.

2. Boroniumsalze gemeinschaftlich mit **F. J. Schumacher**. BCl_3 u. Ac in äth. Lsg. gelblichweifser Körper [Ac$_2$B]Cl oder [Ac$_2$B]Cl·HCl. — Fe-Salz, [Ac$_2$B]

$FeCl_4$, citronengelbe Blättchen mit F. 137° l. in Chlf. — Au-Salz, $[Ac_2B]AuCl_4$, runde oder längliche Blättchen mit F. 135°. — Pt-Salz, $[Ac_2B]PtCl_6$, aus den Komponenten in k. Eg., schmilzt nicht bis 300°. — Jodid, $[Ac_2B]J$, weniger beständig als das Perjodid. $[Ac_2B]J_3$ aus verd. Eg.-Lsg. des Jodids rotbraune Kristalle. — Sulfat, l. zersetzliche, kristallinische M. — Zn-Salz, $[Ac_2B]ZnCl_3$, weifses Salz, F. 206°. — Sn-Salz, $[Ac_2B]SnCl_6$, weifse Prismen mit F. 210—212°. — Borchlorid und Benzac liefern die wenig haltbare Verb. $[Benzac_2B]Cl$. — Fe-Salz, $[Benzac_2B]FeCl_4$, warzenförmige, gelbe Kristalle und gelbe Nadeln mit F. 180—182°. — Pt-Salz ist beständig. — Zn-Salz, $[Benzac_2B]ZnCl_3$, Täfelchen mit F. 208° und lange Nadeln mit F. 223—225°. — Jodid, $[Benzac_2B]J$, gelbe Kristalle, F. 210°. — Perjodid, $[Benzac_2B]J_3$, violettbraune Prismen. — Sn-Salz, $[Benzac_2B]_2SnCl_6$, swl. in Chlf. — BCl_3 und Dibenzoylmethan gibt sehr unbeständige gelbe oder grünlich glänzende Nadeln.

3. Titanoniumsalze gemeinschaftlich mit F. J. Schumacher, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 588; C. **1904**. I. 867. — $TiCl_4$ und Methylaceton in Eg. gibt gelbrote Kristalle von $[Metac_3Ti]_2TiCl_6$. Fe-Salz, $[Metac_3Ti]FeCl_4$, braunrote, kristallinische M. — $TiCl_4$ und Benzoylaceton. $[Benzac_2Ti]TiCl_6$, rotes Salz. — $TiCl_4$ u. Dibenzoylmethan. $[Dibenz_3Ti]_2TiCl_6$, dunkelrotes, kristallinisches Salz. — $TiCl_4$ und Salicylaldehyd. Letzteres verhält sich wie die 1,3-Diketone, die entstehende Verb. ist sehr zersetzlich. — $TiCl_4$ gibt mit *Salicylsäureäthylester* gelbrote Nadeln. — *o-Oxyacetophenon* liefert ein ebenfalls sehr unbeständiges Produkt.

$SnCl_4$ und Acetylaceton. Eine Verb. beider wurde in der Habilitationsschrift DILTHEYs beschrieben (Zürich 1904) als Ac_2SnCl_4. Vgl. dazu auch das Original.

$SbCl_5$ und Acetylaceton geben gelbe Blättchen mit F. 137° ll. in Chlf. und Bzl., sind monomolekular. (LIEBIGs Ann. **344**. 300—42. 23/2. 1906. [13/11. 1905.].)

MEUSSER.

John White und **J. M. Nelson**, *Eine Untersuchung der Reaktionen, die zur Bildung gewisser komplexer Salze des Bleies führen.* Da WHITE (Amer. Chem. J. **31**. 1; C. **1904**. I. 433) das von CARIUS (LIEBIGs Ann. **125**. 87) beschriebene Salz, $PbJ(C_2H_3O_2)$, nach dessen Angaben nicht erhalten konnte, haben Vff. weitere Verss. zur Darst. dieses Salzes ausgeführt. Es gelang wiederum nicht, zu einer einfachen Verb. von der angegebenen Zus. zu gelangen, dagegen wurde eine neue *komplexe Verb.* von der Zus. $(PbJ.C_2H_3O_2)_5 \cdot Pb(C_2H_3O_2)_2$ erhalten. Diese entsteht, wenn 6 g CH_3J, 12 g Bleiacetat (ca. äquimol. Mengen), 4 ccm Essigsäure und 4 ccm Essigsäureanhydrid im Rohr 7 Stunden lang auf 60—98° erhitzt werden. Monokline Kristalle, die mit k. A. gewaschen werden können, ohne dafs Zers. eintritt. Schwankungen der Temperatur, sowie Änderungen der Konzentration und der relativen Mengenverhältnisse der reagierenden Substanzen beeinflussen die Rk. zwischen CH_3J und Bleiacetat. Die von den Vff. gemachten Beobachtungen sprechen übereinstimmend dafür, dafs die Verb. $PbJ \cdot C_2H_3O_2$ als Zwischenprod. entsteht, wenn auch kein strikter Beweis dafür erhalten werden konnte. (Amer. Chem. J. **35**. 227 bis 235. März. 1906. [Okt. 1905.] Terre Haute. Rose Polytech. Inst.) ALEXANDER.

John White, *Reaktionen zwischen Bleichlorid und Bleiacetat in essigsaurer und wässeriger Lösung.* In Fortsetzung früherer Unterss. (Amer. Chem. J. **31**. 1; C. **1904**. I. 431) hat Vf. zwei komplexe Salze dargestellt, die Chlor enthalten. Das eine derselben entsteht, wenn $PbCl_2$ in einer h., eisessigsauren Lsg. von Bleiacetat gel. wird, das andere bei Anwendung einer wässerigen Lsg. des Acetats. Nach den Ergebnissen der Analysen kommen diesen Salzen die Formeln $PbCl \cdot C_2H_3O_2 \cdot C_2H_4O_2$, bezw. $PbCl \cdot C_2H_3O_2 \cdot Pb(C_2H_3O_2)_2$ zu. Das letztere kristallisiert mit W. oder Essigsäure. Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs das Lösungsmittel

einen wichtigen Einfluſs auf die Zus. und den Charakter des Salzes ausübt, und zwar scheint die Komplexität oder die Association der Moleküle, aber nicht der allgemeine Charakter der Rk. beeinfluſst zu werden, der in beiden Lösungsmitteln der gleiche ist. Mit dem zweiten der erwähnten Salze wurden Mol.-Gew.-Beststs. nach der Gefrierpunktsmethode ausgeführt. Die gefundenen Werte, ca. $^1/_4$ der berechneten, deuten darauf hin, daſs wahrscheinlich Dissociation eingetreten ist. Im gleichen Sinne verliefen Mol.-Gew.-Beststs. mit dem von FRITSCHE (Pogg. Ann. **28.** 121) beschriebenen Salze $CaCl \cdot C_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$. Mit Bleiacetat bildet Bleichlorid den früher (l. c.) beschriebenen Verbb. des Jodids analoge Verbb., die Einw. auf Alkaliacetate verläuft dagegen durchaus verschieden, da das Chlorid in Lsgg. der Alkaliacetate doppelte Umsetzung erleidet, während sich das Jodid mit den Alkaliacetaten in derselben Weise verbindet, wie mit Bleiacetat. (Amer. Chem. J. **35.** 217—27. März. 1906. [Okt. 1905.] Terre Haute. Rose Polytech. Inst.) ALEXANDER.

J. Bougault, *Über ein Antimontartrat.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 1238.) Nachzutragen ist folgendes. Das Antimontartrat, $C_4H_3O_6Sb$, ist ll. in wss. Weinsäure- u. Kaliumditartratlsgg. und setzt sich mit der äquimolekularen Menge von neutralem Kaliumtartrat in Kaliumditartrat u. Brechweinstein um; $[\alpha]_D = +167^0$ (1 g gel. in 125 g W.). (J. Pharm. Chim. [6] **23.** 321—26. 1/4.) DÜSTERBEHN.

E. Orlow, *Über die komplexen Quecksilberkobalt- und Quecksilbernickelrhodanate.* Man löst 30 g $HgCl_2$ u. 34 g NH_4CNS (oder 44,4 g KCNS) in 500 ccm W. u. fällt aus den klaren Lsgg. von $(NH_4)_2Hg(CNS)_4$ (oder $K_2Hg[CNS]_4$) mittels Kobaltnitrat oder Kobaltsulfat die komplexe *Verb.*, $CoHg(CNS)_4$ aus. Man benutzt auf 100 ccm der Reagenslsg. am besten 4 g Kobaltnitrat in 10 ccm W. Die schönen blauen Kriställchen des Quecksilberkobaltrhodanats sind in W. wl. Verdünnte HCl oder H_2SO_4 wirkt nur wenig ein, wss. Alkalien hingegen zersetzen die Verb. unter Ausscheidung von Kobalthydroxyd und Quecksilberoxyd. Seiner prachtvollen Farbe wegen kann das Präparat als Mineralfarbe Verwendung finden. — Verfährt man mit Nickelnitrat analog dem Kobaltsalz, so entsteht kein Nd. des komplexen Quecksilbernickelrhodanats, sondern eine grüne Lsg. Aus derselben fällen Kobaltsalze gemischte Quecksilbernickelkobaltrhodanate von dunkelgrüner Farbe aus. Das reine *komplexe Nickelsalz* entsteht in Form eines blaugrauen Pulvers, wenn man 40 ccm der Reagenslsg. mit einer Lsg. von 2 g Nickelnitrat in 10 ccm W. etwa $^1/_2$ Stunde mit dem Glasstab rührt. Die Verb. hat die Zus. $NiHg(CNS)_4 \cdot Hg(CNS)_2$; sie ist in wss. Lsgg. von NH_4CNS u. KCNS ll. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37.** 1269—72. 28/3. 1906. [30/8. 1905.] Kostroma. Lab. d. Gewerbeschule.) LUTZ.

E. Dumesnil, *Über ein lösliches Derivat des Theobromins: das Theobrominlithium.* Durch Eintragen von überschüssigem Theobromin in eine Lithionlsg., Abfiltrieren der Lsg., Eindunsten derselben im Vakuum über H_2SO_4 u. Trocknen des Rückstandes im Vakuum bei 110° erhält man das *Theobrominlithium*, $C_7H_7O_2N_4Li$, in Form von feinen Nadeln, l. in etwa dem halben Gewicht W. Die wss. Lsg. trübt sich allmählich an der Luft unter B. von Li_2CO_3 u. Abscheidung von Theobromin. Die therapeutischen Verss. ergaben, daſs das Theobrominlithium ebenso kräftig wirkt, wie die 4—5-fache Menge Theobromin. (J. Pharm. Chim. [6] **23.** 326—28; Bull. des Sciences Pharmacol. **13.** 143—144. 1/4. [7/3.*].) DÜSTERBEHN.

Henry A. Torrey u. **J. A. Gibson**, *Über die Additionsprodukte des p-Nitrosodimethylanilins mit gewissen Phenolen.* TORREY u. HARDENBERG (Amer. Chem. J. **33.** 167; C. **1905.** I. 869) haben gezeigt, daſs Chinhydron u. Phenochinon Additionsprodd. des Chinons mit Hydrochinon, bezw. Phenol sind, die in Bzl. und anderen

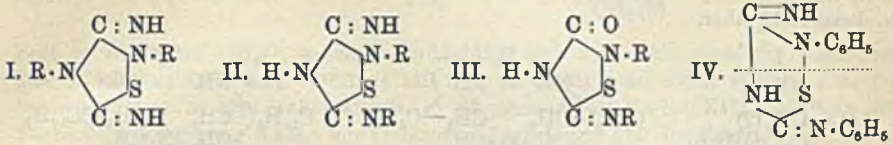
indifferenten Lösungsmitteln in ihre Komponenten dissociiert werden. *p-Nitrosodimethylanilin*, dem häufig die Chinonstruktur zuerteilt wird, scheint mit gewissen substituierten Phenolen ähnliche Verbb. zu bilden. Einige Verbb. dieser Art sind von EDELEANU und EUESCU (J. Chem. Soc. London **70**. 359) beschrieben worden. Vff. haben noch einige solcher Verbb. dargestellt u. fanden, dafs eine weitgehende Analogie zwischen Phenochinon und Chinhydron und diesen Additionsprodd. vorhanden ist. Chinon vereinigt sich mit 2 Mol. eines einwertigen und 1 Mol. eines zweiwertigen Phenols. p-Nitrosodimethylanilin verhält sich meist ebenso. Die Verbb. mit 2 Mol. eines einwertigen Phenols sind im festen Zustande ähnlich gefärbt, wie Phenochinon, während die Verbb. mit 1 Mol. eines zweiwertigen Phenols dem Chinhydron ähnlich sind. Wie Phenochinon u. Chinhydron mit der gelben Farbe des Chinons, lösen sich die Additionsprodd. des p-Nitrosodimethylanilins mit der grünen Farbe des letzteren. Dafs dies durch Dissociation der Additionsprodd. in Phenol und p-Nitrosodimethylanilin veranlafst wird, wurde durch Mol.-Gew.-Beststt. nachgewiesen.

Verbindungen mit einwertigen Phenolen. *Additionsprod. von p-Nitrosodimethylanilin und Trichlorphenol* (vgl. EDELEANU u. EUESCU, l. c.), $ONC_6H_4N(CH_3)_2 \cdot (C_6H_2Cl_3OH)_2$. B. Eine Lsg. von 1 g p-Nitrosodimethylanilin in sehr wenig. w. Bzl. wird mit einer konz. Bzl.-Lsg. von 2 g Trichlorphenol versetzt u. bis zur beginnenden Kristallisation Lg. zugefügt. Dunkelrote Kristalle, F. 91°, ll. in k. Chlf., A. Aceton, Bzl., l. in Ä., unl. in k. Lg. — Mit *Tribromphenol*, $ONC_6H_4N(CH_3)_2 \cdot (C_6H_2Br_3OH)_2$, dunkelrote, blau reflektierende Kristalle. — Mit *Salicylsäure*, $ONC_6H_4N(CH_3)_2 \cdot (HOC_6H_4CO_2H)_2$, fällt als dunkelorangeroter Nd., wenn eine Lsg. von 2 g p-Nitrosodimethylanilin in 15 ccm Bzl. mit einer Lsg. von 4 g Salicylsäure in 50 ccm Bzl. versetzt wird. Dunkelrote Nadeln (aus Bzl.), F. 110°. — Die Additionsprodukte des p-Nitrosodimethylanilins mit zweiwertigen Phenolen zerfallen in solche, bei denen, analog wie beim Chinhydron, 1 Mol. p-Nitrosodimethylanilin mit 1 Mol. des Phenols vereinigt ist (Trichlorresorcin), und solche aus 2 Mol. der Base und 1 Mol. des Phenols (Tribromresorcin und Brenzkatechin). — *Additionsprodukt von p-Nitrosodimethylanilin und Trichlorresorcin*, $ONC_6H_4N(CH_3)_2 \cdot C_6HCl_3(OH)_2$ (vgl. EDELEANU und EUESCU, l. c.), dunkelblaue, gepulvert rotbraune Kristalle. — Mit *Tribromresorcin*, $[ONC_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot C_6HBr_3(OH)_2$, hellolivengrüne Kristalle (aus Bzl.), F. 115°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, l. in A., Ä., fast unl. in Lg. — Mit *Brenzkatechin*, $[ONC_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$, olivengrüne Kristalle (aus Bzl.), F. 125° unter Zers. Mit Pyrogallussäure und Tetrachlorbrenzkatechin konnten keine entsprechenden Verbb. erhalten werden. (Amer. Chem. J. **35**. 246—53. März. HARVARD-Univ. Chem. Lab. of Radcliffe Coll.) ALEXANDER.

K. Dost, *Zur Kenntnis der Oxydationsprodukte der Thioharnstoffe und einiger ihnen isomerer Körper.* Den Prodd. der Einw. von H_2O_2 und anderer Oxydationsmittel auf monosubstituierte, aromatische Thioharnstoffe, denen HECTOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1176; C. **89**. II. 79; **92**. I. 154) Formel I. zuschrieb, kommt statt deren vielleicht Konstitution II. zu, denn im Molekül dieser Körper läfst sich eine Imidgruppe durch O ersetzen zur Verb. III., in die aber weiteren O unter Abspaltung von N einzuführen bisher vergeblich war. Das Argument HECTORs für seine Formel, dafs bei Reduktion des Phenylkörpers I. Diphenylguanidin entsteht, wird hinfällig deswegen, weil auch aus dem Phenylkörper III. bei der Reduktion (nach IV.) unter Ersatz des S durch den Anilinrest Diphenylguanidin entsteht. — Die Oxydationsprodd. des *Phenyl- und p-Tolylthioharnstoffs* (II.) lassen sich bei $2^1/_4$-stdg. Erhitzen mit 10%ig. alkoh. NH_3 auf 145—150° in isomere, sehr wenig basische Verbb. überführen, aus denen Imidgruppen nicht abgespalten werden konnten, und die bei der Reduktion kein disubstituiertes Guanidin lieferten. Verss.,

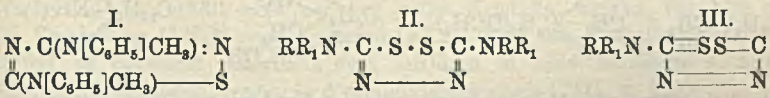
zu den Isomeren der Oxydationsprodd. von o- und m-Tolyl-, α- und β-Naphtylthioharnstoff zu gelangen, hatten keinen Erfolg.

Experimenteller Teil. *Verb.* $C_{14}H_{11}ON_3S$ (vgl. III.); aus dem Oxydationsprod. $C_{14}H_{12}N_4S$ des Phenylthioharnstoffs und rauchender HCl; lange, weifse, glänzende Nadeln (aus A.), F. 162°, l. in Chlf.; spaltet sich beim Erhitzen mit der 7-fachen Menge 20%ig. H_2SO_4 auf 160—180° und bei der Reduktion mit Zinkspänen, Eg. und HCl in Diphenylguanidin. — *Verb.* $C_{16}H_{15}ON_3S$ (vgl. III.); aus



dem Oxydationsprod. $C_{16}H_{16}N_4S$ des p-Tolylthioharnstoffs und rauchender HCl; weifse, glänzende Schüppchen (aus A.), F. 163°. — *Isomere Verb.* $C_{14}H_{12}N_4S$ *des Oxydationsprodukts aus Phenylthioharnstoff.* Nadeln (aus absol. A.), F. 198°, l. in Chlf., spurenweise l. in h. konz. HCl; l. in konz. H_2SO_4; fällt beim Verdünnen dieser Lsg. mit W. wieder aus. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{14}ON_4S$; entsteht beim Kochen der Lsg. in Essigsäureanhydrid; glänzende Schüppchen (aus absol. A.), F. 235°. — *Phenylisocyanatverb.*, $C_{14}H_{12}N_4S + 2CO:NC_6H_5$; aus der Lsg. des Isomeren in Toluol beim Kochen mit Phenylisocyanat; undeutliche Kristalle (aus Bzl. + Lg.), F. 168°; verharzt bei 7-stdg. Erhitzen mit rauchender HCl plötzlich; wird beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 im Rohr auf 140° vollkommen zers. — *Isomere p-Tolylverb.* $C_{14}H_{16}N_4S$; Nadeln (aus absol. A.), F. 203°; 1 H-Atom ist ersetzbar durch Acetyl; Eigenschaften wie die Phenylverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 863—66. 10/3. [21/2.] Berlin. Chem. Lab. früher B. Kühn.) Bloch.

K. Dost, *Neue Oxydationsprodukte der unsymmetrischen disubstituierten aromatischen Thioharnstoffe.* Während aus unsymm. Methylphenylthioharnstoff mit H_2O_2 nach Gabriel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1578) eine Verb. (I.) entsteht, führt die Oxydation in Chloroformlsg. mit überschüssigem Schwefelchlorür zu Verbb., denen analog Hector (J. f. pr. Chem. [2] **44**. 492; C. **92**. I. 154) die Formel (II.) oder auch Formel (III.) zukommen dürfte.

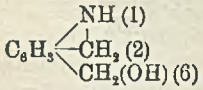


Aus Phenylmethylthioharnstoff entsteht so das HCl-Salz der *Verbindung* $C_{16}H_{16}N_4S_2$; weifse Nadeln, F. 128°. — $C_{16}H_{16}N_4S_2 \cdot 2HCl$, weifse Nädelchen (aus absol. A.), F. über 275°, ll. in W. — $C_{16}H_{16}N_4S_2 \cdot 2HNO_2$; aus wss. HCl-Salz und $NaNO_2$; orangefarbene Nädelchen (aus absol. A.), werden über 120° rot, F. 153° unter explosionsartiger Zers. — $C_{16}H_{16}N_4S_2 \cdot 2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$; gelbe, flockige Nädelchen (aus absol. A.), F. 203°. — Aus Phenyläthylthioharnstoff entsteht die *Verb.* $C_{18}H_{20}N_4S_2$, glasartige Kristalldrusen (aus 50%ig. A.), F. 86°. — HCl-Salz; Kristalle (aus A. + Ä.), F. 253°. — Nitrit; rote Nädelchen, F. 152°. — Mit Diphenylharnstoff tritt Oxydation ein zur *Verb.* $C_{28}H_{20}N_4S_2$, glasartige Prismen (aus absol. A.), F. 150—210°, bildet keine Salze. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1014 bis 1016. 24/3. [7/3.] Berlin. Chem. Lab. früher B. Kühn.) Bloch.

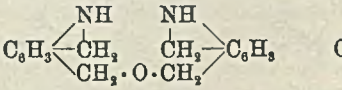
E. Orlow, *Über die Einführung der Gruppen* $-CH_2OH$ *u.* $-CH_2-$ *in primäre Amine der Benzolreihe und über die Darstellung von imidartigen Verbindungen.*

In einer vorläufigen Mitteilung (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 1303; C. **1905**. I. 674) hatte der Vf. kurze Angaben über die Einführung der Gruppen $—CH_2OH$ u. $—CH_2—$ in Anilin, die Naphtylamine und Sulfanilsäure gemacht. In der gegenwärtigen Arbeit sind diese Angaben ergänzt worden; auch wurden neue Amine untersucht. — Die aus Natriumformanilid u. Formalin bei nachheriger Umlagerung durch verd. SS. dargestellte, imidartige *Verbindung* (I.) ist in Eg. l. und geht beim Erhitzen auf 140° in das braune *Produkt* (II.) über, ohne zu schmelzen. — Das Imid aus Formnaphtalid (β) geht beim Erhitzen auf 140° in eine ähnliche *Verbindung* (III.) über.

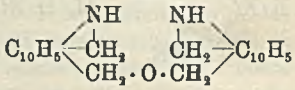
I.



II.



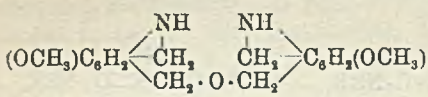
III.



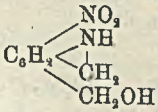
Einführung der Gruppen $—CH_2OH$ u. $—CH_2—$ in p-Anisidin. Durch Erhitzen der Base mit 95%ig. Ameisensäure wurde zunächst das Form-p-anisidid bereitet und dieses (1 Mol.) mit Natriumhydrat (1 Mol.) und Formalin (4 Mol.) bearbeitet. Die gewonnene Verb. wurde mit konz. Salzsäure versetzt u. hierauf die freie Base durch Sodalsg. ausgefällt. Beim Erhitzen erhält man eine braune *Verbindung* (IV.). Die Base kann infolge ihrer bedeutenden Löslichkeit in Salzsäure technische Verwendung in Färbereien finden zur Darst. von Farbstoffen auf der Faser.

Einführung der Gruppen $—CH_2OH$ u. $—CH_2—$ in p-Nitroanilin und Naphtionsäure. Ein Gemisch von 42,5 g p-Nitroanilin wird mit 50 g Monoformin auf 200—210° erhitzt. Das Formnitranilid wird nacheinander mit Natronlauge u. Formalin (37%ig.) bearbeitet. Der gelbbraune Nd. wird mit Ä. extrahiert und das gelöste Prod. nach dem Verdampfen des Ä. mit starker Salzsäure behandelt. Aus dieser Lsg. fällt die gelbliche *Base* (V.) beim Behandeln mit Sodalsg. aus. Sie kann ebenfalls in der Färberei Verwendung finden. — Aus naphtionsaurem Natrium, Monoformin, Natriumhydrat u. Formalin erhält man in gleicher Weise, wie soeben beschrieben, die *Verbindung* (VI.), welche in k. W. wl., in h. W. l. ist. Mit $NaNO_2$

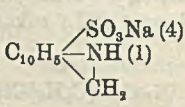
IV.



V.

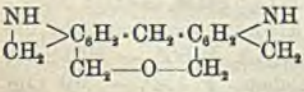


VI.

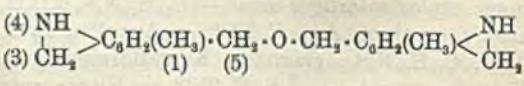


reagiert sie l. in Ggw. von HCl, und mit alkal. β-Naphtol resultiert alsdann ein orangefarbener, alkalilöslicher Farbstoff. — Diaminodiphenylmethan wurde der gleichen Behandlung mit Monoformin, Natronlauge und 37%ig. Formalin unterworfen, wobei man 4 Mol. CH_2O auf 1 Mol. $CH_2(C_6H_4NH_2)_2$ nimmt. Es resultiert

VII.



VIII.



die *Verbindung* $C_{17}H_{16}ON_2$ (VII.), welche in Mineralsäuren wl. ist. — p-Toluidin liefert unter gleichen Umständen ein Gemisch der Verbb. $C_{18}H_{20}ON_2$ (VIII.) und $C_{17}H_{18}N_2$ (IX.). Diese werden mittels HCl u. $NaNO_2$ leicht in die entsprechenden Isonitrosoverbb. übergeführt, welche mit alkal. β-Naphtol Farbstoffe geben. Die Isonitrosoverbb. lagern sich leicht in Nitrosoverbb. um; ll. in Eg.

Versuche über die Kondensation von Formalin mit Natriumform-

anilid und Natriumformtoluiden. 1. 33 g Natriumformanilid werden mit 81 g Formalin (37 %ig.) und 100 ccm A. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdampfen des A. wird das Reaktionsprod. mit Ä. bearbeitet. Diese Lsg. hinterläfst beim Vertreiben des Ä. ein *gelbliches Öl* (XII.). Beim 100° getrocknet, ver-

IX. $NH(CH_2)>C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)<NH(CH_2)$ X. $C_6H_3<CH_3(1), NH(2), CH_2(3)$ XI. $C_6H_3<CH_3(1), CH_2(3), NH(4)$

liert es nicht nur CH_2O, sondern verflüchtigt sich zum Teil gänzlich. Löst man das Öl in Salzsäure und verdünnt mit W., so erhält man einen weifsen Nd., der beim Erhitzen in eine gelbe Masse (I.) übergeht. Die Verb. (XIII.) kann in der Färberei Verwendung finden zur Darst. von Farbstoffen auf der Faser. — 2. Erhitzt man 32 g Natriumformanilid mit 18 g Formalin und einem Gemisch von A. u. Ä. auf dem Wasserbad, so geht in die *Verbindung* (XIV.) des Lösungsmittels über, welche nach der Entfernung desselben hinterbleibt, ölige Fl. Wird das Prod. in HCl gel. und durch Basen wieder ausgefällt, so resultiert ein weifser Nd., der allmählich beim Erhitzen (100°) in ein braunes Öl (XV.) übergeht. Auch diese Verb.

XII. $C_6H_4<NH(CH_2)\cdot 3CH_2O$ XIII. $C_6H_4<NH(CH_2)\cdot 3CH_2O$ XIV. $C_6H_4<NH(CH_2)$ XV. $[C_6H_4<NH(CH_2)]_2\cdot H_2O$

kann, in SS. gelöst, in Färbereien zur Darst. von Farbstoffen auf der Faser Verwendung finden. — 3. o-Toluidin u. Monoformin werden auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprod. versetzt man mit NaOH. Nur das fl. Form-o-toluid bildet eine Natriumverb., nicht jedoch das kristallinische Oxaltoluid (es wurde vom Vf. in einer früheren Abhandlung irrtümlicherweise als Form-o-toluid angesehen; Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 439; C. **1905**. I. 404). Hierauf erhitzt man mit 4 Mol. CH_2O in äth. Lsg. Das Reaktionsprod. wird in HCl und Eg. gel. und die sich bildende *Base* (X.) mit NaOH als weifser Nd. ausgefällt; er hält beim Trocknen auf 100° $^1/_2$ Mol. W., verliert es jedoch bei 120° und verwandelt sich dabei in eine braune M. — 4. p-Toluidin wurde in derselben Weise behandelt, wie o-Toluidin. Erhitzt man das Reaktionsprod. vor der Behandlung mit HCl nur kurze Zeit auf dem Wasserbade, so erhält man nachher gelbe Kristalle, welche, bei 140° getrocknet, die *Verbindung* C_8H_9N repräsentieren (XI.). Wird das Reaktionsprod. längere Zeit erhitzt, so bekommt man nach dem Auflösen in konz. Salzsäure u. Ausfällen mit Ammoniak das oben erwähnte Verbindungsgemisch (VIII. u. IX.).

Die imidartigen Basen sind in 80 %ig. Eg. l., und die sauren Lsgg. geben mit $NaNO_2$ Isonitrosoverbb. Diese gehen beim Stehen in Nitrosoverbb., welche in SS. wl. sind, über, z. B.:

$$(HO\cdot CH_2)C_6H_3<N\cdot NO(CH_2) \longrightarrow (HO\cdot CH_2)C_6H_2(NO)<NH(CH_2).$$

Die Isonitrosoverbb. lassen sich mit β-Naphtol u. a. m. zu Farbstoffen vereinigen, welche in W. und schwachen Säuren wl. sind. Die Nitrosoverbb. werden durch Sn + HCl in die entsprechenden Amine übergeführt; hellgelbe, in Säuren wl. Verbindungen.

Da aus den o-substituierten Basen Verbb. erhalten werden, welche im Kern nur 3 Gruppen besitzen, aus p-substituierten hingegen solche, welche im Kern 4 Gruppen besitzen, so folgt daraus, dafs die Orthogruppe der Gruppe $-CH_2OH$ hinderlich ist, in den Kern zu treten, die Paragruppe aber nicht. Deshalb sind die

in VIII., X. und XI. angegebenen Gruppierungen anzunehmen. In Analogie wird man bei der Verb. I. für die Gruppen —NH—, —CH_2—, —CH_2(OH) die Stellungen 1,2,6- und nicht 1,2,4- annehmen müssen, wie irrtümlicher Weise in der vorläufigen Mitteilung (l. c.) angegeben war. Für diese Annahme spricht die Oxydierbarkeit der Verb. I. zu Prodd. von Chinoncharakter unter Eliminierung der —NH-Gruppe. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1255—69. 28/3. Kostroma. Lab. d. Gewerbeschule.) LUTZ.

E. Orlow, *Über eine neue Synthese der Benzylenimide.* Ausgangsmaterialien sind Anilin, 35—40%ige Formalinlsg. und Weinsäure als Kondensationsmittel. Zur Darst. der Verb. erhitzt man in einer verschlossenen Flasche 1 Mol. Weinsäure mit 2 Mol. Formaldehyd, kühlt ab und fügt allmählich unter Wasserkühlung 2 Mol. Anilin hinzu. Das gelbe Reaktionsprod. löst man unter Erhitzen in 70%ig. Eg., verdampft einen Teil der Fl., löst in W. u. fällt mit Ammoniak, Alkalilaugen oder Soda. Der anfänglich weifse Nd. wird allmählich gelb. Das bei 100° getrocknete *Benzylenimid* hat nach dem Vf. die Formel (I.):

I. $\left[C_6H_4<\begin{matrix}NH\\|\\CH_2\end{matrix}\right]_4\cdot 3H_2O$ II. $\left[C_6H_3(OCH_3)<\begin{matrix}NH\\|\\CH_2\end{matrix}\right]_4\cdot 5H_2O$ III. $\left[C_6H_3(CH_3)<\begin{matrix}NH\\|\\CH_2\end{matrix}\right]\cdot 3H_2O.$

Die gelbe Base ist in h. verd. oder konz. Eg. l., in A. und Ä. unl., in Chlf. wl. Mittels $NaNO_2$ kann man leicht aus der Lsg. des Imids in Eg. oder Mineralsäuren die entsprechende Isonitrosoverb. erhalten, welche mit alkal. β-Naphtol oder ähnlichen Verbb. leicht zu Farbstoffen zusammentritt. Man kann die bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständigen Lsgg. der Isonitrosoverb. zur Darst. von Farbstoffen auf der Baumwollfaser benutzen. — Aus der essigsauren Lösung des Imids erhält man mit überschüssigem $HgCl_2$ einen gelblichen Nd. der *Verbindung* $\left[C_6H_4<\begin{matrix}NH\\|\\CH_2\end{matrix}\right]\cdot H_2O\cdot HgCl_2$. — Für technische Zwecke ist eine Isolierung der Base nicht notwendig; man kann zur Einführung der NO-Gruppe die anfängliche essigsaure Lsg. der Base benutzen. Bei langem Stehen geht die Isonitrosoverb. der Base in die Nitrosoverb. über, welche sich als orangefarbener Niederschlag aus der essigsauren Lsg. ausscheidet:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N\cdot NO\\|\\CH_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_3(NO)<\begin{matrix}NH\\|\\CH_2\end{matrix}.$$

Die Synthese des Benzylenimids kann man auch derart ausführen, dafs man zunächst aus Formalin und Anilin Anhydroformaldehydanilin gewinnt und dieses durch Erhitzen mit einem Gemisch von wss. Weinsäure u. Eg. in die Base überführt. Aus 30 g Weinsäure, 35 g Formalin (35%ig.) und 37 g Anilin erhält man 55 g Benzylenimid.

Aufser Anilin hat der Vf. auch o-Anisidin, o-Toluidin u. p-Toluidin verwandt. Das *Imid* aus o-Anisidin (II.) ist ein amorphes Pulver; F. $>$ 100°. Die *Base* aus o-Toluidin ist der vorigen Verb. sehr ähnlich; F. $>$ 100°; sie hat, bei 100° getrocknet, die Formel (III.). Das Imid aus p-Toluidin ist ein weiches, beim Stehen an der Luft erstarrendes Harz. — Eine unmittelbare Verwendung in Farbstofffabriken u. Färbereien werden die Basen aus Anilin und o-Anisidin finden. — Man kann als Kondensationsmittel für die Darst. der neuen Verbb. an Stelle von Weinsäure auch Citronensäure anwenden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1272—77. 28/3. 1906. [2/9. 1905.] Kostroma. Lab. d. Gewerbeschule.) LUTZ.

H. Rupe u. L. Veit, *Über Kondensationsprodukte des Gallacetophenons.* Durch

Sättigen einer Lsg. von 10 g *Gallacetophenon* u. 10 g *o-Nitrobenzaldehyd* in 40 ccm A. mit HCl-Gas erhielten die Vff. *o-Nitrobenzylidengallacetophenon*, $(O_2N)^2C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_2^{2,3,4}$, gelbgrüne Nadeln aus A., F. 212°, wl. in Ä., A., Aceton, Bzl., Chlf., Eg.; in konz. H_2SO_4 dunkelrot, in NaOH braun l. Die 3%ige Färbung auf Al ist orange, die 1%ige auf Cr gelbolive. Das *Triacetylderivat*, $C_{21}H_{17}O_9N$, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln, Zers.-Punkt 165°, l. in A., Ä., Aceton, Eg. — *m-Nitrobenzylidengallacetophenon*, $C_{15}H_{11}O_6N$, entsteht, wenn die Lsg. von 10 g Triacetylgallacetophenon und 5 g *m-Nitrobenzaldehyd* in 40 ccm A. mit HCl gesättigt wird. Hellgelbe Nadeln, F. 94°, ll. in organischen Mitteln, in konz. H_2SO_4 blutrot, in NaOH graugrün l. Färbt viel schwächer als die o-Verb., auf Al gelb, auf Fe schwarz. — *Triacetylderivat*, $C_{21}H_{17}O_9N$, Nadeln aus Eg., F. 152°, l. in A., Eg., Aceton. — *p-Nitrobenzylidengallacetophenon*, $C_{15}H_{11}O_6N$, entsteht analog der m-Verb. Gelbe Nadeln, F. 138°, ll. in A., Eg., Ä., Chlf., in konz. H_2SO_4 rot, in NaOH braun l. Die 3%ige Ausfärbung auf Al ist gelb, auf Fe schwarz. — *Triacetylderivat*, $C_{21}H_{17}O_9N$, Nadeln aus A., F. 158°, l. in A., Eg. Aceton.

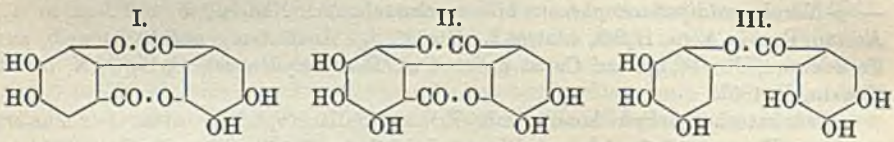
Verwendet man bei der Kondensation von Triacetylgallacetophenon und m- (bezw. p-) Nitrobenzaldehyd die Komponenten im Gewichtsverhältnis 15 : 5, so entstehen Kondensationsprodd. von der Konst. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3]_2$. Das *m-Nitrobenzaldigallacetophenon* bildet gelbe Nadeln, F. 220—230°, l. in h. A. u. Eg., in konz. H_2SO_4 blutrot l.; sein *Hexaacetylderivat*, $C_{35}H_{31}O_{16}N$, schm. bei 193°. — *p-Nitrobenzaldigallacetophenon* bildet schwachgelbe Nadeln, F. 212°, zl. in A., Aceton, Eg., in konz. H_2SO_4 blutrot l. Die 3%ige Ausfärbung auf Al ist gelb, auf Fe schwarz, die 1%ige auf Cr ist gelb. Das *Hexaacetylderivat*, $C_{35}H_{31}O_{16}N$, bildet Nadeln, F. 185°.

Protokatechualdehyd konnte mit Triacetylgallacetophenon nicht kondensiert werden. Dagegen liefs sich aus *Piperonal Methylen-3,4-dioxybenzalgallacetophenon*, $CH_2 : O_2 : C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$ erhalten. Goldgelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 208°, in konz. H_2SO_4 blutrot l. Diese Verb. erwies sich als überraschend starker Farbstoff; die 1%ige Ausfärbung auf Al ist feurig orange, auf Fe tiefschwarz, auf Cr braunorange, auf ungebeizter Wolle eigelb. Das *Triacetylderivat*, $C_{22}H_{18}O_9$, kristallisiert aus A. in Nadeln, F. 142°, l. in A., Eg., Aceton, in konz. H_2SO_4 blutrot l. (Ztschr. f. Farbenindustie 5. 101—5. 15/3.) PRAGER.

M. Nierenstein, *Vorläufige Mitteilung über das Chinintannat.* Durch die Mitteilung von TROTMAN und HACKFORD (S. 406) über das Strychnintannat veranlafst, berichtet Vf. über das von ihm bei seinen Unterss. über die Konstitution des Tannins (S. 940) dargestellte *Chinintannat.* Es bildet ein weifses, amorphes Pulver, F. 62 bis 64°, das aus A. unter Zusatz von 4—5 Tropfen Essigsäureanhydrid gut kristallisiert. F. 79—81°. Bei der Verseifung liefs sich auffallenderweise weder Tannin, noch Gallussäure erhalten, so dafs in dieser Verb. wohl nicht ein Salz, sondern möglicherweise eine Verbindung, der SCHIFFschen Base ähnlich (vergl. Collegium **1905**. 159; C. **1905**. II. 86) vorliegt. (Collegium **1906**. 108. 31/3. [9/2.] Aberystwyth [Wales].) ROTH-Breslau.

Arthur George Perkin, *Einige Oxydationsprodukte der Hydroxybenzoesäuren. II. Teil.* Im Anschlufs an die früheren Unterss. über die *Ellagsäure* (I.) (J. Chem. Soc. London **87**. 1412; C. **1905**. II. 1589) beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit einigen verwandten Verbb. Behandelt man 20 g Gallussäure mit 160 ccm 96%ig. H_2SO_4, setzt 66 ccm W. zu und oxydiert bei 50° mit 40 g Kaliumpersulfat, so erhält man einen Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften wie die Ellagsäure, der als *Flavellagsäure* (II.) bezeichnet wird. Dieselbe hat die Zus. $C_{14}H_6O_9$ und bildet kleine, hellgelbe, prismatische Nadeln aus Pyridin, welche Pyridin enthalten u. dasselbe bei 160° verlieren. F. über 360°. Fast unl. in den gebräuchlichen Lösungs-

mitteln, l. in Alkali mit grüner Farbe. Mit N_2O_3-haltiger HNO_3 entsteht eine blutrote Färbung. Bei der Dest. mit Zinkstaub entsteht Fluoren. Die Flavellagsäure färbt gebeizte Wolle gelb bis olivbraun. — *Acetylflavellagsäure*, $C_{14}HO_9(C_2H_3O)_5$, entsteht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen H_2SO_4. Farblose Nadeln aus Essigsäureanhydrid. F. 317—319°, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Benzoylflavellagsäure*, $C_{14}HO_9(C_7H_5O)_5$, entsteht beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid auf 200—210°. Prismatische Nadeln aus Nitrobenzol. F. 287—289°. Beim Kochen mit Kalilauge liefert die Flavellagsäure eine *Verb.* $C_{13}H_8O_8$, die mit 1 Mol. H_2O in fast farblosen Nadeln vom F. über 360° kristallisiert. Das W. entweicht bei 160°. Die wasserfreie Verb. absorbiert aus der Luft 1 Mol. W., wl. in den meisten Lösungsmitteln, aufser Pyridin, l. in Alkali mit orangegelber Farbe. Die Lsg. wird an der Luft blauviolett. HNO_3 gibt orangerote Färbung, Bleiacetat orangegelben Nd., der schnell olivgrün wird, $FeCl_3$ blaugrüne Färbung. Färbt gebeizte Wolle gelb bis braun. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine *Acetylverb.* $C_{13}H_2O_8(C_2H_3O)_6$. Farblose, prismatische Nadeln aus Essigsäureanhydrid. F. 232—234°, zwl. in den meisten Lösungsmitteln. Mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht eine *Benzoylverb.* $C_{13}H_2O_8(COC_6H_5)_6$. Farblose Prismen aus Bzl. + A. F. 261—263°. Nach diesen Resultaten ist die Verb. $C_{13}H_8O_8$ *Hexahydroxyldiphenylmethylrolid* (III.) und die Flavellagsäure eine Hydroxyellagsäure (II.).



Löst man 10 g Gallussäure in 50 ccm 96%ig. H_2SO_4 und oxydiert bei 50° mit 20 g Kaliumpersulfat, so erhält man ein Gemisch von Ellagsäure und Flavellagsäure, die sich in Form ihrer Benzoylverbb. trennen lassen. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 41—42. 9/2.; J. Chem. Soc. London **89**. 251—61. Febr. Leeds. Univ. Clothworkers' and Leather Industries' Research Lab.) POSNER.

Arthur Michael und **Wightman W. Garner**, *Cinnamylidenessigsäure und einige ihrer Umwandlungsprodukte.* Um festzustellen, ob auch unter den Homologen der Zimtsäure mehr als zwei stereoisomere Formen vorhanden sind, haben Vff. *δ-Phenyl-Δ$^{\alpha}$-pentensäure*, $C_6H_5CH_2CH_2CH:CHCO_2H$, dargestellt und nach den von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 950; C. **92**. I. 708) bei den Zimtsäuren angewandten Methoden untersucht. *Cinnamylidenessigsäure*, $C_6H_5CH:CHCH:CHCO_2H$, wird durch nascierenden H in δ-Phenyl-Δ$^{\beta}$-pentensäure umgewandelt, die beim Kochen mit NaOH in die Δ$^{\alpha}$-Säure übergeht. Das Dibromid, das bei Einw. von Brom auf eine Lsg. der letzteren in Chlf. erhalten wird, gibt bei Einw. von überschüssiger alkoh. KOH nicht, wie erwartet wurde, ein Derivat der Propiolsäure, sondern es wird Cinnamylidenessigsäure zurückgebildet. Vff. haben sodann eine Reihe von Verss. ausgeführt, um festzustellen, ob diese Umwandlung nach der Entfernung des ersten Mol. HBr, oder bei Einw. von KOH auf die etwa intermediär gebildete Propiolsäure, $C_6H_5CH_2CH_2C:CCO_2H$, erfolgt. Wird 1 Mol. des Dibromids mit 2 Mol. alkoh. KOH behandelt, so entsteht ein Prod., das aus mindestens zwei isomeren *Monobromsäuren* besteht. Diese SS. scheinen nicht stereoisomer zu sein, da sie gegen Hitze beständig sind u. ohne Veränderung esterifiziert werden können. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ geben sie sowohl in neutraler, wie in alkal. Lsg. kleine Mengen Benzaldehyd. Daraus scheint hervorzugehen, dafs wenigstens ein Teil des Prod. in eine S. übergeht, deren ungesättigte C-Atome der Phenylgruppe

näher stehen, als bei einer Δ^{α}-Säure, und dafs die B. von Cinnamylidenessigsäure ohne vorherige B. eines Propiolsäurederivats erfolgt. Wird das Gemisch der Monobromsäuren mehrere Stunden lang mit überschüssigem KOH gekocht, so wird nur eine kleine Menge Cinnamylidenessigsäure (10—20%) gebildet. Bei Wiederholung des Prozesses entstehen weitere Mengen Cinnamylidenessigsäure, der Rückstand enthält aber auch nach mehrfacher Wiederholung des Prozesses noch Brom. Dieses Verhalten spricht dafür, dafs die Verschiebung der doppelten Bindung vor der Abspaltung von HBr erfolgt, und dafs diese Umlagerung einen umkehrbaren Vorgang darstellt. Es ist nicht sicher, aber wahrscheinlich, dafs die Umlagerung der doppelten Bindung vor der Abspaltung des zweiten Br-Atoms erfolgt.

Das durch Einw. von alkoh. KOH auf α,β-Dibrom-δ-phenylpentensäure, $C_6H_5CH_2CH_2CHBrCHBrCO_2H$, entstehende Gemisch von *Monobromsäuren*, $C_6H_5C_2H_4C_2HBr\cdot CO_2H$, bildet feine Nadeln (aus Chlf. + Lg.), F. 67—75°, ll. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, aufser Lg.

Werden SS. vom Zimtsäuretypus mit verd. $KMnO_4$-Lsg. oxydiert (untersucht wurden Zimtsäure, α-Brom-, α-Äthyl- u. α-Butylzimtsäure), so wird, sowohl bei Anwendung der freien SS., als auch bei Anwendung von Lsgg. in Soda oder bei Ggw. von überschüssigem Alkali, Benzaldehyd gebildet. Phenylessigsäure gibt in verd. Sodalsg., aber nicht bei Ggw. von freiem Alkali den Aldehyd. Dieses Verhalten ermöglicht den *Nachweis von Zimtsäurederivaten bei Gegenwart von Phenylessigsäure.* Hydrozimtsäure gibt weder in Sodalsg., noch bei Ggw. von freiem Alkali Aldehyd. δ-Phenyl-Δ^{α}-pentensäure gibt bei Ggw. von freiem Alkali Benzaldehyd, aber nicht bei Oxydation der freien S. — *Hydrozimtsäurealdehyd* wurde nach den Angaben von v. Miller und Rohde (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1080) dargestellt und in das *Semicarbazon*, $C_6H_5C_2H_4CHCH_3ON_3$, übergeführt. Farblose Blättchen, F. 125°, ll. in A., wl. in W. (Amer. Chem. J. **35**. 258—66. März. Tufts Coll. Mass.) Alexander.

Paul Haas, *Die Kondensation von Dimethyldihydroresorcin und von Chlorketodimethyltetrahydrobenzol mit primären Aminen.* I. Teil. *Monamine.* — *Ammoniak, Anilin und p-Toluidin. Dimethyldihydroresorcin* reagiert mit Ketonreagenzien als Diketon (I.), in den meisten anderen Rkk. dagegen als Hydroxyketon (II.). In dieser Form kondensiert es sich mit einem Molekül eines primären Amins unter Wasser-

I. $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2-CO\\CH_2-CO\end{matrix}>CH_2$ II. $(CH_3)C<\begin{matrix}CH_2-C(OH)\\CH_2-\!\!-CO\end{matrix}>CH$

austritt zwischen der Hydroxylgruppe u. dem Aminowasserstoff und unter B. eines sekundären Amins. Dieser Ersatz der Hydroxylgruppe durch die basische Gruppe —NHR bewirkt, dafs die übrig bleibende Ketogruppe enolisiert wird (V.), denn die neue Verb. gibt eine Farbrk. mit $FeCl_3$ u. reagiert nicht mehr mit Ketoreagenzien. Wenn jedoch der basische Charakter der substituierenden Gruppe durch Acetylierung abgeschwächt wird, gibt das Prod. keine Farbrk. mehr mit $FeCl_3$ u. kondensiert sich mit Semicarbazid, d. h. das Sauerstoffatom ist wieder ketonisch geworden (VI.). Die Monoderivate können durch Kondensation mit einem zweiten Molekül einer primären Base bei Ggw. von Chlorzink oder durch Einw. von Halogenphosphor in Diderivate (IV.) übergeführt werden. *5-Chlor-3-keto-1,1-dimethyl-Δ^4-tetrahydrobenzol* (III.) reagiert dagegen im Gegensatz zu Dimethyldihydroresorcin direkt mit zwei Molekülen einer primären Base unter B. derselben gemischt sekundären und tertiären Base (IV.), die auch aus dem Dimethyldihydroresorcin nach der Kondensation mit dem zweiten Mol. Amin entsteht. Mit sekundären Aminen reagiert weder Chlor-

III. $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2-CCl\\CH_3-\!\!-CO\end{matrix}>CH$ IV. $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2-C(NHR)\\CH_3-C(:NR)\end{matrix}>CH$

ketodimethyltetrahydrobenzol, noch Dimethyldihydroresorcin. Bei einem Vers., ein unsymmetrisches Diderivat aus dem Monamin mit p-Toluidin bei Ggw. von Chlorzink darzustellen, wurde der Ammoniakrest durch das p-Toluidin ersetzt, und es resultierte das Monotoluidid.

Verdampft man eine Lösung von 20 g Dimethyldihydroresorcin in 15 ccm konz. Ammoniak, so erhält man *5-Hydroxy-3-amino-1,1-dimethyl-$\Delta^{3,5}$-dihydrobenzol*, $C_8H_{13}ON$ (V.). Farblose Nadeln aus Chlf. oder Bzl.; F. 163,5—164°; ll. in W., Ä., A., wl. in k. Chlf. und Bzl., unl. in PAe. und KOH. Gibt mit $FeCl_3$ kirschrote Färbung. Gibt kein Oxim, Semicarbazon etc. — $C_8H_{13}ON,HCl$. Kristalle vom F. 186—188°; ll. in A. und W. — $(C_8H_{13}ON)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbige Platten vom F. 197—198° unter Zers.; ll. in A. und W. — $C_8H_{13}ON,C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Kristalle aus Chlf.; F. 135°. — *Acetylverb.* (*5-Keto-3-acetylamino-1,1-dimethyl-Δ^3-tetrahydrobenzol*), $C_{10}H_{15}O_2N$ (VI.). Entsteht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Läng-

V. $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot C(NH_2)\\CH=C(OH)\end{matrix}>CH$ VI. $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot C\cdot NHAc\\CH_2\text{———}CO\end{matrix}>CH$

liche Platten aus Bzl.; F. 157°; ll. in Chlf., A., W., wl. in Bzl., unl. in Lg. Liefert mit Bromwasser Dibromdimethyldihydroresorcin. Gibt keine Färbung mit $FeCl_3$. — *Semicarbazon der Acetylverb.* $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_8H_{11}\cdot NHCO\cdot CH_3$. Rhombische Platten aus W. oder aus A. + PAe.; F. 208,5—209,5°; ll. in A., unl. in PAe. — *Dibromdimethyldihydroresorcin*, $C_8H_{10}O_2Br_2$, fällt als Nd. bei Zusatz von Bromwasser zu der wss. Lsg. der Aminoverb. oder des Dimethyldihydroresorcins selbst. Nadeln aus verd. A.; F. 144—146°. Beim Kochen mit Kalilauge wird die Aminoverb. ebenfalls wieder zerlegt. Mit p-Toluidin und Chlorzink entsteht das weiter unten beschriebene Monotoluidid. Chlorketodimethyltetrahydrobenzol (8 g) liefert mit alkoh. NH_3 (35 ccm) bei 100° das Chlorhydrat des *5-Imino-3-amino-1,1-dimethyl-Δ^3-tetrahydrobenzols*, $C_8H_{14}N_2,HCl$ (Konst. analog IV.). Weifse Nadeln aus A. + Ä., die beim Stehen in Prismen übergehen; F. 257—258°; sll. in Methylalkohol und W., unl. in Chlf., Ä. und PAe. — $(C_8H_{14}N_2)_2H_2PtCl_6$. Orangegelbe, hexagonale Platten aus alkoh. Lsg.; F. 215° unter Zers. — $C_8H_{14}N_2,C_6H_2(NO_2)_3OH$. Orangegelbe Nadeln aus Aceton + PAe.; F. 175°. Die freie Base liefs sich nicht in reinem Zustande gewinnen. Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge geht das Diamin in das Monamin über. Es entsteht umgekehrt aus diesem beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 u. Chlorzink.

5-Hydroxy-3-p-tolylamino-1,1-dimethyl-$\Delta^{3,5}$-dihydrobenzol (*Monotoluidid*) (Konst. analog V.) ist schon früher dargestellt worden. F. 202°. Gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. Liefert kein Semicarbazon. — $C_{15}H_{19}ON,HCl$ aus der Chlf.-Lsg. Prismen aus A. + Ä.; F. 208—212° unter Zers.; ll. in W. — *Acetylverb.* (*5-Keto-3-acetyl-p-tolylamino-1,1-dimethyl-Δ^3-tetrahydrobenzol*), $C_{17}H_{21}O_2N$ (Konst. analog VI.). Farblose Prismen aus PAe.; F. 95—97°; ll. in k. Chlf., A., Ä. Gibt keine Färbung mit $FeCl_3$. — *Semicarbazon der Acetylverb.* $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_8H_{11}N(COCH_3)(C_7H_7)$ entsteht bei gewöhnlicher Temperatur. Platten aus A.; F. 216 oder 221°, je nach der Schnelligheit des Erhitzens; wl. in k. A. Beim Erhitzen des Hydroxytolylaminodimethyldihydrobenzols mit einer alkoh. Lsg. von Semicarbazidacetat tritt Spaltung ein, und es entsteht das *Disemicarbazon des Dimethyldihydroresorcins*, $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_8H_{12}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Kristallinisch. Unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln; F. 213—216° unter Zers. Aus Chlorketodimethyltetrahydrobenzol u. p-Toluidin entsteht beim Stehen in alkoh. Lsg. *5-p-Tolylimino-3-p-tolylamino-1,1-dimethyl-Δ^3-tetrahydrobenzol* (Ditoluidid), $C_{22}H_{26}N_2$ (IV.). Hellgelbe Platten aus A.; F. 208 bis 210°; ll. in Chlf. u. Eg., wl. in Ä., unl. in W., wl. in verd. SS. — $C_{22}H_{26}N_2,HCl$. Gelbe, hexagonale Platten aus Ameisensäure mit 1 Mol. Ameisensäure; F. 320° unter Zers. Löst man die Base in A. und setzt zur sd. Lsg. HCl, so erhält man gelbe, hexagonale Platten ohne Lösungsmittel; wl. in h. A. — $(C_{22}H_{26}N_2)_2H_2PtCl_6$. Gelber

Nd. aus alkoh. Lsg. Zers. sich bei 253°. — *Benzoylverb.* $C_{22}H_{25}N_2CO \cdot C_6H_5$. Farblose Nadeln aus verd. A.; F. 144—149° unter Zers.; sll. in A., Chlf. und Ä. Das Ditoluidid zerfällt ebenso wie das Dimethyldihydroresorcin selbst beim Erhitzen mit HCl unter B. von *ββ-Dimethylglutarsäure.* Das Ditoluidid entsteht auch aus dem Monotoluidid beim Erhitzen mit p-Toluidin und Chlorzink mit 200° oder beim Erhitzen des Monotoluidids in Chlf. mit Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid neben Chlorketodimethyltetrahydrobenzol.

Erhitzt man 4 g Dimethyldihydroresorcin mit 3 g Anilin in alkoh. Lsg. so entsteht *5-Hydroxy-3-phenylamino-1,1-dimethyl-$\Delta^{3,5}$-dihydrobenzol*, $C_{14}H_{17}ON$ (Konst. analog V.). Rhombische Platten aus Eg. oder Bzl.; F. 180°; ll. in A. und Chlf.; unl. in k. Ä. Gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. — $C_{14}H_{17}ON,HCl$. Farblose Nadeln aus A. + Ä.; F. 184—186° unter Zers. — *Acetylverb.* (*5-Keto-3-acetylphenylamino-1,1-dimethyl-Δ^3-tetrahydrobenzol*), $C_{16}H_{19}O_2N$ (Konst. analog VI.). Platten aus Chlf. + PAe.; F. 65,5—66,5°; ll. in A., Ä., Chlf. und Bzl., wl. in PAe., gibt keine Färbung mit $FeCl_3$. — *Semicarbazon der Acetylverb.* $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_9H_{11}N(COCH_3)C_6H_5$. Hexagonale Platten aus A.; F. 210,5° unter Zers.; zll. in h. A. Beim Erhitzen von Chlorketodimethyltetrahydrobenzol mit Anilin in Bzl.-Lsg. entsteht *5-Phenylimino-3-phenylamino-1,1-dimethyl-Δ^3-tetrahydrobenzol*, $C_{20}H_{22}N_2$ (Konst. IV.). Hellgelbe, längliche Platten aus verd. A.; F. 193—195°; ll. in Chlf., A. und Eg., wl. in Ä., unl. in W. — $C_{20}H_{22}N_2,HCl$. Kristallisiert in Nadeln mit 1 Mol. Ameisensäure aus diesem Lösungsmittel. Die Nadeln verlieren allmählich die Ameisensäure indem sie in kurze, rhombische Kristalle übergehen. — $(C_{20}H_{22}N_2)_2H_2PtCl_6$ aus A. Orangegelbe Nadeln; unl. in A. u. W. — *Acetylverb.* $C_{20}H_{21}N_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Prismen aus verd. A.; F. 161—162°; ll. in A. und Chlf., unl. in Ä., PAe. und W. Beim Erhitzen des Monoanilids mit Anilin und Chlorzink entsteht ebenfalls das Dianilid. Mit Methylanilin kondensiert sich weder Dimethyldihydroresorcin, noch Chlorketodimethyltetrahydrobenzol. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 17. 29/1.; J. Chem. Soc. London **89**. 187—205. Februar. London. St. Thomas Hospital.) POSNER.

W. Marckwald und **R. Meth**, *Über optisch-aktive Verbindungen, die kein asymmetrisches Atom enthalten.* Wenn die räumliche Lage der Atome im Molekül das Vorhandensein einer Symmetrieebene unmöglich macht, so müssen 2 Verbb. existieren, deren Raumformeln nicht kongruente Spiegelbilder voneinander sind. Solche Verbb. werden sich nach PASTEUR voneinander durch enantiomorphe Kristallform und entgegengesetzt optische Aktivität unterscheiden. — Die Verbb. mit asymm. C-Atom bilden gewissermaſsen nur einen Spezialfall dieser Körperklasse; ihnen reihen sich theoretisch zahlreiche andere an, von welchen jedoch bisher nur die beiden Inosite mit Sicherheit bekannt sind. Auch *Allenderivate* von den Typen I. und II. müssen nach VAN'T HOFF in 2 Spiegelbildformen existieren können; denn wenn in den Äthylenderivaten die an den doppelt gebundenen C-Atomen haftenden Radikale in einer Ebene liegen, so werden sie in den Allenderivaten in 2 aufeinander senkrecht stehende Ebenen fallen; es kann demnach keine Symmetrieebene vorhanden sein, u. es ist die Existenz von Spiegelbildisomeren anzunehmen. — Da Verss. zur Darst. für die Spaltung geeigneter Allenderivate bisher immer miſslungen sind, und andererseits nach ASCHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3396; C. **1902**. II. 1291) die Asymmetrie erhalten bleibt, wenn man eine oder beide Äthylenbindungen des Allens durch Polymethylenringe ersetzt (III.), so haben Vff.

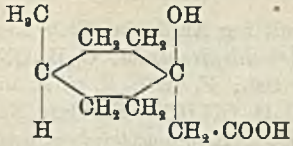
I. $\begin{matrix}a\\b\end{matrix}\!>\!C : C : C\!<\!\begin{matrix}a\\b\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}a\\b\end{matrix}\!>\!C : C : C\!<\!\begin{matrix}c\\d\end{matrix}$ III. $\begin{matrix}-CH_2\\-CH_2\end{matrix}\!>\!C : C : C\!<\!\begin{matrix}CH_2-\\CH_2-\end{matrix}$

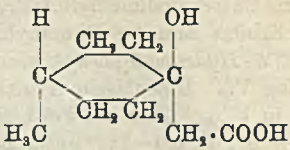
das aus p-Kresol nach dem Verf. von SABATIER und SENDERENS leicht erhältliche *1-Methyl-4-cyklohexanon* (IV.) in Bzl.-Lg. mittels Mg und Jod- oder Bromessigester

in *1-Methyl-4-cyklohexanol-4-essigester* (V.) übergeführt und das in reichlicher Menge

IV. $CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > CO$ V. $CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{matrix}$

gewonnene Prod. nach dem Fraktionieren im Vakuum mit alkoh. KOH verseift. Hierbei wurde ein Gemisch der beiden zugehörigen SS. (VI. u. VII.) erhalten, das

VI. 

VII. 

sich durch Umkristallisieren aus W. trennen liefs. Da noch nicht feststeht, welches der beiden Raumisomeren die *cis*-, bezw. die *trans*-Form ist, so bezeichnet Vf. vorläufig die höher schm., schwerer l. Modifikation als die α-Säure u. die andere als die β-Säure. Die *α-Verb.* schm. bei 140—141°; sie ist in h. W. mäfsig, in Lg. swl., sonst ll. Die β-Verb. schm. unscharf bei 78—81°, enthielt also vielleicht noch geringe Beimengungen von α-Säure; sie ist in Lg. wl., in h. W. ll., sonst sll. — Die beiden SS. spalten (wie alle β-Oxysäuren) beim Kochen mit 30%ig. H_2SO_4 W. ab und gehen in ein und dieselbe *1-Methylcyklohexyliden-4-essigsäure* (VIII.) über. Daneben bildet sich eine andere Substanz, deren Konstitution noch nicht feststeht. Beide Verbb. dest. mit Wasserdämpfen über; die ungesättigte S. erstarrt allmählich, ist in W. swl., sonst aber ll. u. kann über das wl. Ba-Salz gereinigt werden. Sie schm. bei 40,5—41° u. reduziert (im Gegensatz zu den Oxysäuren) k., alkal. $KMnO_4$-Lsg. — Die Wahrscheinlichkeit, dafs bei der H_2O-Abspaltung aus den Oxysäuren die mit VIII. isomere *1-Methylcyklohexen-3-essigsäure-4* (IX.) entstanden sei, halten

VIII. $CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > C : CH \cdot COOH$ IX. $CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} CH_2 - CH \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > C \cdot CH_2 \cdot COOH$

Vff. für sehr gering, weil β,γ-ungesättigte SS. sich beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in Laktone umwandeln; immerhin geben sie die Möglichkeit zu, dafs ein Teil der Oxysäure V. in dieser Richtung verändert worden ist, und dafs in dem erwähnten Nebenprod. der Darst. von VIII. das hiernach zu erwartende Lakton vorliegt. Zu Gunsten der Hexylidenformel führen Vff. noch an, dafs beim Erhitzen mit KOH + etwas W. eine recht glatte Spaltung der ungesättigten S. in 4-Methylcyklohexanon u. K-Acetat eintritt. — Die Zerlegung der S. VIII. in *d*- u. *l-1-Methylcyklohexyliden-4-essigsäure* gelang am besten mittels Cinchonin. Beim Verdunsten des A. hinterblieb ein langsam erstarrender Sirup, der in Lg. und W. swl., sonst sll. war; die unscharf bei 56—63° schm. M. lieferte beim Zerlegen mit verd. H_2SO_4 die rechtsdrehende Modifikation der S. VIII., mit einem $[\alpha]_D = +9{,}3°$, während aus den Mutterlaugen die *l*-Säure mit $[\alpha]_D = -10{,}4°$ erhalten wurde. Die beiden aktiven Verbb. schm. etwas weniger scharf, aber nicht deutlich verschieden von der inaktiven; es scheint hier also einer jener seltenen Fälle vorzuliegen, in welchen die beiden aktiven SS. Mischkristalle von unverändertem F. bilden.

Vff. haben Verss. in Angriff genommen, auch das *Oxeton* (X.), bei welchen das Molekül eine ganz ähnliche Asymmetrie aufweist wie bei den Allenderivaten, zu

X. $\begin{matrix} CH_2 - O \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} O - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}$

spalten, u. zwar wollen sie zunächst die Oxetoncarbonsäure, die noch ein asymm. C-Atom enthält, in die aktiven Komponenten zerlegen und dann aus letzteren durch CO_2-Abspaltung die aktiven Oxetone bereiten.

Da die Verss. von Erlenmeyer jun. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3499; **39**.

285; C. **1905**. II. 1629; **1906**. I. 670) über die *Spaltung der Zimtsäure* mit den theoretischen Grundlagen der eingangs skizzierten Betrachtungen nicht in Einklang stehen, sahen sich Vff. veranlaſst, einige orientierende Studien über die Alkaloidsalze aus synthetischer und aus Storaxzimtsäure anzustellen; hierbei kamen sie zu Resultaten, die von denen ERLENMEYERS wesentlich abwichen. Als sie das *Brucinsalz der Storaxzimtsäure* in A. herstellten, erhielten sie kein bei 135°, sondern ein unscharf bei 107—113° schm., jedoch gut kristallisiertes Prod., das alkoholhaltig war (für 1 Mol. A. berechnet 7,8%, gefunden 8,5%) und auch nach dem Vertreiben des A. bei 90—100° sich bei etwa der gleichen Temperatur verflüssigte, allerdings noch unschärfer und ohne aufzuschäumen. — Die 1%ig. Lsg. des Salzes sollte nach ERLENMEYER inaktiv sein; als Vff. aber 3 Lsgg. untersuchten, die je 1% 1. des alkoholhaltigen, 2. des alkoholfreien Salzes und 3. entsprechende Mengen Storaxzimtsäure + Brucin enthielten, fanden sie die folgenden Werte für das $[\alpha]_D$ = —16,5°, —18° und —19,5°; bringt man bei dem ersten Salz den Alkoholgehalt in Abzug, so erzielt man unter sich übeinstimmende Zahlen, die noch erheblich gröſser sind, als die von ERLENMEYER bei seinem „halbracemischen" Salz ermittelten. Für eine 1%ige Lsg. des *Brucinsalzes der synthetischen Zimtsäure* fanden Vff. das $[\alpha]_D$ = —19,5°, also einen mit der gleichbereiteten Lsg. aus Storaxzimtsäure völlig übereinstimmenden Wert. — Nach diesen Resultaten glauben Vff., daſs die Verss. ERLENMEYERS nicht dazu nötigen, an der bisher allgemein angenommenen symm. Struktur der Äthylenderivate zu zweifeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1171—77. 24/3. [12/3.*] Berlin. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Georges Darzens u. **P. Lefébure**, *Darstellung der Glycidester und Aldehyde in der hexahydroaromatischen Reihe.* Versetzt man ein auf 0° abgekühltes, äquimolekulares Gemisch von Cyklohexanon u. Monochloressigester langsam mit 1 Mol. trocknem Na-Äthylat, überläſst das Gemisch 48 Stdn. sich selbst und erhitzt es dann 6 Stdn. auf dem Wasserbade, so erhält man in einer Ausbeute von 65% das *Oxyd des Cyklohexylessigesters*, $CH_2<(CH_2\cdot CH_2)_2>\overline{C\cdot O\cdot CH}\cdot COOC_2H_5$, farblose, etwas dickliche Fl., Kp_{17}. 128—129°, schwach, aber auſserordentlich unangenehm nach faulenden Früchten und Skatol riechend. Läſst sich durch sd. Alkalilauge leicht zur freien S. verseifen, die bei der Dest. im Vakuum unterhalb 30 mm Druck glatt in CO_2 und den bereits von BOUVEAULT nach einem anderen Verf. dargestellten *Hexahydrobenzaldehyd* zerfällt; Kp. 155—157°, Kp_{30}. 75—78°, riecht stark nach Valeral; *Semicarbazon*, F. 173—174°; *Benzylphenylhydrazon*, F. 60—61°. — Aus o-Methylcyklohexanon erhält man auf die gleiche Weise das *Oxyd des o-Methylcyklohexylessigesters*, Fl., Kp_{15}. 129—131°, Geruch noch unangenehmer, als derjenige des vorhergehenden Glycidesters. Die korrespondierende freie S. zers. sich bei der Dest. im Vakuum zu CO_2 u. *o-Methylhexahydrobenzaldehyd*, Kp_{15}. 61—62°, Geruch stark kampferartig, weniger unangenehm, als derjenige des vorhergehenden Aldehyds; *Semicarbazon*, F. 137—138°. — m-Methylcyklohexanon liefert das *Oxyd des m-Methylcyklohexylessigesters*, Kp_{30}. 140—143°, die korrespondierende freie S. den bereits von TSCHITSCHIBABIN dargestellten *m-Methylhexahydrobenzaldehyd*, Kp_{15}. 60 bis 61°; *Semicarbazon*, F. 163—164°. — Aus p-Methylcyklohexanon endlich erhält man das *Oxyd des p-Methylcyklohexylessigesters*, Fl., Kp_{18}. 133°, u. durch Dest. der korrespondierenden freien S. im Vakuum den *p-Methylhexahydrobenzaldehyd*, Fl. von aromatischem, nicht unangenehmem Geruch, Kp_{16}. 64—65°; *Semicarbazon*, F. 168—169°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 714—15. [19/3.*].) DÜSTERBEHN.

Albert Hesse, *Über Pinenchlorhydrat und Kampfenchlorhydrat.* (Mitbearbeitet von **H. Volland** und **A. Kempe**.) Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, durch An-

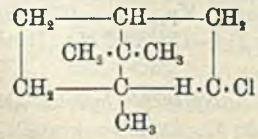
wendung der GRIGNARDschen Rk. auf Pinenchlorhydrat und Kampfenchlorhydrat, die Isomerie dieser beiden Verbb., sowie ihre Beziehungen zu den ihnen nahestehenden Alkoholen Borneol und Isoborneol aufzuklären. Trotz vieler Unterss. darüber (Literatur im Original!) sind diese Beziehungen noch unklar, da es bisher nicht gelungen ist, das Cl-Atom dieser beiden Halogenverbb. ohne Umlagerung mit anderen Atomgruppen in Umsetzung zu bringen. Wenn die Unterss. etwas über der Konstitution der Halogenderivate aussagen sollten, mufsten die beabsichtigten Rkk. möglichst quantitativ durchgeführt werden. Hierzu hat Vf., nachdem die bisher bei der GRIGNARDschen Rk. angewandten Methoden, auch die Anwendung der üblichen Katalysatoren, im vorliegenden Falle ungenügende Resultate ergaben, folgende *Methoden zur Darst. seiner magnesiumorganischen Verbb.* ausgearbeitet: Das zur Rk. zu bringende Mg wird mit einer geringen Menge (2—4%) einer äth. Lsg. von C_2H_5Br an einer Stelle befeuchtet und während der alsbald lebhaft eintretenden Rk. des Mg mit C_2H_5Br die Lsg. des Pinen-, bezw. Kampfenchlorhydrats in Ä., Bzl. etc. unter ständigem Rühren allmählich zugegeben, wobei durch Regelung des Zuflusses die Rk. gemäfsigt oder beschleunigt werden kann. Die zur Anwendung kommenden App. sind in der Arbeit abgebildet. Läfst man die verschiedenen Prodd. in umgekehrter Reihenfolge aufeinander einwirken, so erfolgt die Rk. der Mg mit dem Pinen- und Kampfenchlorhydrat nur sehr langsam und auch unvollständig (cf. HOUBEN, S. 32). Vf. schliefst daher, dafs bei seinen Verss. nicht die Alkylhalogenide, sondern die in primärer Rk. entstehenden Alkylmagnesiumhalogenide die katalytisch wirkenden Agenzien gewesen sind. Mit den so dargestellten Mg-Verbb. des Pinen- und Kampfenchlorhydrats wurden zwei Versuchsreihen angestellt:

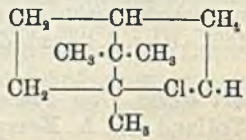
1. Sie wurden mit W. zersetzt, dabei entstand aus beiden Mg-Verbb dasselbe Kampfan vom F. 153° nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{17}MgCl + H_2O = C_{10}H_{18} + HOMgCl.$$

2. Das Pinenchlorhydratmagnesium und Kampfenchlorhydratmagnesium wurden durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff oxydiert und die nach der Gleichung: $C_{10}H_{17}MgCl + O = C_{10}H_{17}OMgCl$ entstehenden komplexen Verbb. mit W. u. verd. SS. zers. Eine quantitative Unters. des bei manchen Verss. sehr kompliziert zusammengesetzten Rk.-Prod. mittels der unten beschriebenen Methoden ergab dann folgendes: Pinenchlorhydrat bildete je nach dem Verlauf der ersten und zweiten Phase der Rk. 65—85% der Theorie an *Borneol*, geringe Mengen Isoborneol mit 10—20% des als Nebenprod. entstehenden Hydrodikampfens, $(C_{10}H_{17})_2$. Kampfenchlorhydrat ging bei der Einw. von Mg und O zu 32% in Borneol, zu 13% in Isoborneol, zu 21% in Hydrodikampfen über. Der Rest von 34% des Ausgangsmaterials war zur Hälfte in Kampfen und zur Hälfte in Kampfan umgewandelt. Aus beiden Versuchsreihen, sowie aus der in letzter Zeit besonders in einigen Patenten beschriebenen Oxydation von Borneol u. Isoborneol ergaben sich folgende Resultate:

1. Pinenchlorhydrat ist Bornylchlorid u. hat dasselbe Kohlenstoffskelett wie Kampfenchlorhydrat. — 2. Das Chloratom des Hauptanteils des Kampfenchlorhydrats mufs an demselben Kohlenstoffatom haften, an welchem sich das Chloratom beim Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid) befindet. Diese beiden Chlorhydrate sind

I.


II.


also strukturidentisch; ihre Verschiedenheit ist nur durch Stereoisomerie erklärlich, wie durch die nachstehenden Formeln I. und II. ausgedrückt wird.

3. Borneol, welches aus beiden Chlorhydraten in reichlicher Menge entsteht, und Isoborneol, welches in gröfseren Mengen nur aus Kampfenchlorhydrat erhalten wurde, sind stereoisomere, sekundäre Alkohole.

Die Verss. wurden mit aktiven (links) Chlorhydraten sowie mit inaktiven Chlorhydraten ausgeführt. Die optische Unters. des Prod. der Rk. ergab dann, dafs aus aktivem und inaktivem Pinenchlorhydrat und Kampfenchlorhydrat stets inaktives Kampfan entsteht (cf. ASCHAN, LIEBIGS Ann. **316**. 230; C. **1901**. II. 112; BREDT, WÜLLNER-Festschrift S. 125). Dagegen ist das als Nebenprod. bei der Rk. stets entstehende Hydrodikampfen, $(C_{17}H_{17})_2$, bei Anwendung von links drehendem Ausgangsmaterial aktiv, und zwar rechtsdrehend; das aus l-Pinenchlorhydratmagnesium bei der Oxydation entstehende Borneol dagegen linksdrehend. Also bei denjenigen Umsetzungen, bei denen die Asymmetrie des Moleküls erhalten bleibt, entstanden aktive Rk.-Prodd., bei der Aufhebung der Asymmetrie (Ersatz des Cl-Atoms durch H) inaktives Kampfan.

Über die Konstitution des dem Kampfenchlorhydrat zu Grunde liegenden KW-stoff, dem Kampfen, ergeben die Unterss. keine direkten Aufschlüsse. Vf. hat aber bei einigen quantitativ verfolgten Verss. *über die Einw. von methylalkoh. H_2SO_4 auf Kampfen, Borneol und Isoborneol* zwei bisher über die Hydratation des Kampfens und die Nichtmethylierungsfähigkeit des Borneols bestehende Annahmen als unrichtig beweisen können. Es ergab sich, dafs die Umlagerung von Kampfen in den Isoborneolmethyläther (SEMMLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3429; C. **1901**. I. 181) viel schneller erfolgt, als die Methylierung des Isoborneols selbst, dafs auch Borneol bei der Einw. von methylalkoh. H_2SO_4 einen Methyläther liefert. Es ist daher auch der Schlufs berechtigt, dafs bei der Methylierung des Borneols und Isoborneols sich intermediär Kampfen bildet, und dieses unter Anlagerung von Methylalkohol in den Isobornyläther übergeht.

Zur genauen Aufklärung der Zus. der bei den verschiedenen Verss. erhaltenen Rk.-Prodd. wurden folgende quantitative Bestimmungsmethoden angewandt: Das bei der Überführung in die Mg-Verb. unverändert gebliebene Ausgangsmaterial wurde durch eine Cl-Best. nach CARIUS ermittelt. In Verbindung mit dieser ergibt eine Best. der VZ. eine direkte *Best. des Kampfenchlorhydrats neben Pinenchlorhydrat*, da nur ersteres unter geeigneten Bedingungen HCl abspaltet. — *Best. von Kampfen.* Durch Hydratation nach BERTRAM u. WALBAUM [J. f. pr. Chem. [2] **49**. 1. (1894); C. **94**. I. 384), u. Ermittlung der VZ. des Hydratationsprod. (*Hydratationszahl*). — *Trennung von Kampfen und Kampfan.* Das Gemisch wird hydratisiert, Kampfan bleibt unverändert, u. Kampfen geht in Isobornylacetat über, dessen Menge durch die VZ. ermittelt wird. Durch fraktionierte Dest. werden beide Prodd. getrennt. In den ersten Anteilen der Dest. wird das Kampfan in den letzten Anteilen das aus dem Kampfen entstandene Isobornylacetat nachgewiesen. Identifizierung durch umkristallisieren der verseiften Fraktionen aus geeigneten Mitteln.

Borneol und Isoborneol. Die Methode beruht auf dem von BERTRAM u. WALBAUM angegebenen Unterschied im Verhalten von Borneol und Isoborneol gegen methylalkoh. H_2SO_4 und die Ermittlung der Methoxylzahl des Methylierungsprod. Die durch die *Methoxylierung des Borneols* bewirkte Störung des Resultats beträgt nicht mehr als 1—2%, wenn man folgendermafsen verfährt: 5 g des zu untersuchenden Gemisches von Borneol und Isoborneol werden mit 12 g einer Mischung von 20% konz. H_2SO_4 mit 80% reinem CH_3OH 1 Stde. auf dem Wasserbade gekocht. Das Rk.-Prod. mit 60 ccm W. gefällt und mit genau 15 g Xylol das sich ausscheidende Prod. aufgenommen. Die Xylollsg. wird 2 mal mit W. und 1 mal mit Na-Dicarbonatlsg. gewaschen u. mit Na_2SO_4 getrocknet. Von dieser Xylollsg.

werden 1—2½ g (je nach dem Borneolgehalt) einer Methoxylbest. nach ZEISEL unterworfen. Das Resultat, auf Isobornylmethyläther berechnet, ergibt mit 4 multipliziert, den Gehalt des Methylierungsprod. an Methyläther, woraus der Isoborneolgehalt des ursprünglichen Gemisches berechnet wird. Natürliches *Borneol* des Handels enthielt nach dieser Methode ca. 5% Isoborneol.

Zur *Methoxylbest.* wurde der in Fig. 45 abgebildete App. angewandt. Die Schlange *a* dient zur besseren Kondens. der event. auftretenden Dämpfe, das dünne Ansatzrohr *b* zum Durchleiten der CO_2. Der App. wird mit HJ beschickt u. mittels Glycerinbad erhitzt. Die Substanz läſst man durch Öffnen des Stopfens *c* in den App. gleiten, ohne an dem eingestellten App. Änderungen vorzunehmen.

Unterscheidung von Borneol und Isoborneol. Je ¼ g wird mit 2 ccm einer Mischung von 20% konz. H_2SO_4 mit 80% CH_3OH ¼—½ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Isoborneol trübt sich die Fl. beim Abkühlen, beim Borneol bleibt sie klar. KW-stoffe dürfen nicht zugegen sein. Mischungen beider Alkohole zeigen intermediäres Verhalten. Die von TSCHUGAJEW [Chem.-Ztg. **26**. 1224 (1902)] angegebene Rk. auf beide Alkohole wird empfohlen. Reines Isoborneol gibt mit konz. reiner HNO_3 niemals rote Dämpfe, Borneol dagegen in reichlichen Mengen, in der Kälte nicht sofort, sicher nach einiger Zeit. Beim Ausfällen mit W. wird aus Borneol ein weiſses, kristallinisches Prod. (Kampfer), aus Isoborneol dagegen ein dickes Öl erhalten. Gemische beider Alkohole geben die auf Borneol hindeutenden, nitrosen Gase. Die mit W. erhaltenen Fällungsprodd. sind je nach Gehalt an Borneol mehr oder weniger kristallinisch.

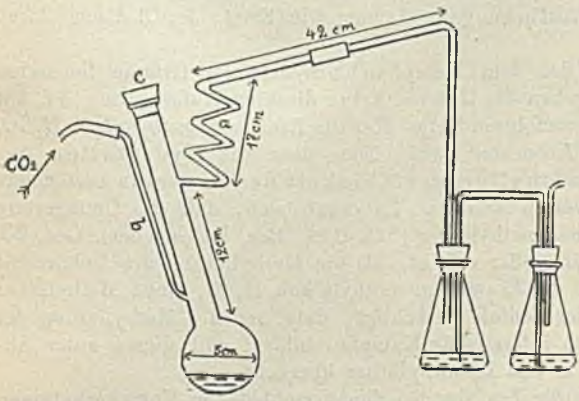


Fig. 45.

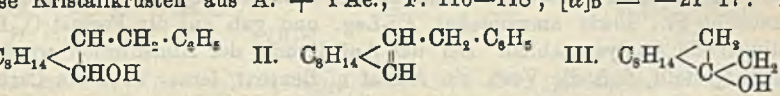
Gehalt an Hydrodikampfen. Von 5 g des Rk.-Prod. wird der Verdampfungsrückstand bestimmt und daraus der Gehalt an Hydrodikampfen berechnet. Wegen der übrigen Einzelheiten des experimentellen Teils sei auf das Original verwiesen. Von den bei den verschiedenen Verss. erhaltenen Umsetzungsprodd. sei folgendes erwähnt:

Beim Einwirken von Wasser auf Mg-Verbb. von Pinen- und Kampfenchlorhydrat verliefen die mit aktivem u. inaktivem Pinenchlorhydrat angestellten Verss. in gleicher Weise. Vf. beschreibt die Verss. mit aktivem Chlorhydrat näher; aus 50 g l-Pinenchlorhydrat wurde ein Rohprod. von 38,0 g gewonnen; AZ. 47,6, HZ. (Hydratationszahl) 44,8. Durch Umkristallisieren des Rohprod. wurde ein rechtsdrehender KW-stoff erhalten, die Unters. ergab jedoch, daſs diese Rechtsdrehung nicht dem Kampfan, sondern einem Nebenprod. (d-Hydrodikampfen) zukam. Das in einer Ausbeute von 10,5% der Theorie bei der Dest. des gesamten Prod. mit Dampf zurückbleibende *d-Hydrodikampfen*, $(C_{10}H_{17})_2$, zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den F. 76—79°, nach zweimaligem 82—83°, nach dreimaligem 84—85°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Eisessig 85—87°, $[\alpha]_D$ = +28° 42′ (α = +5° 8′ fürein 20%ig. Lsg in Bzl., D. 0,894, l = 100 mm).

Das *aus Kampfenchlorhydrat* erhaltene Kampfan, F. 152—153°, war mit dem aus Pinenchlorhydrat erhaltenen Kampfen in den Eigenschaften und im Aussehen absolut identisch.

Bei der Oxydation der Mg-Verbb. des Pinen- und Kampfenchlorhydrats wurden: a) *aus inaktivem Pinenchlorhydrat*, durch Oxydation der Mg-Verb. mit 50 l O ein Rohprod. von 210,9 g erhalten. AZ. 196, demnach waren ca. 75,3% der Theorie an Borneol entstanden. b) *aus aktivem (l-)Pinenchlorhydrat*, ($[\alpha]_D$ = —26° 3′; α = —2° 12′, D. 0,844, l = 100 mm. Lösungsmittel A.) wurden 111,2 g Rohprod. erhalten. Gehalt desselben an Hydrodikampfen 16,8%; 80% der Theorie an *l-Borneol*, welches aus PAe. mehrmals umkristallisiert, grofse, regelmäfsige Platten vom F. 208—209° gibt, u. die Drehung: $[\alpha]_D$ = —11° 6′ (α = —51°; l = 100; D. 0,852; p = 9,09) zeigt. Die niedrige Drehung des Borneols ist zum Teil der Ggw. des stark rechtsdrehenden Hydrodikampfens, $C_{20}H_{34}$, zuzuschreiben, das durch Wasserdampfdest. getrennt u. gereinigt die spez. Drehung: $[\alpha]_D$ = +27° 13′ (α = +4° 52′; p = 20; D. 0,894; l = 100) zeigte. Aus Eg. umkristallisiertes Hydrodikampfen zeigt ein erniedrigteres, das aus den Laugen ausgefällte ein höheres Drehungsvermögen. Anscheinend ist also der KW-stoff nicht einheitlich. Zum Teil ist die niedrige Drehung des aktiven Borneols auch der Ggw. geringer Mengen Isoborneol in dem Borneol zuzuschreiben. Das aus schwach aktivem Kampfenchlorhydrat erhaltene Borneol war inaktiv. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1127—55. 24/3. [26/2.*] Berlin W. Lab. des HOFMANN-Hauses.) POHL.

A. Haller u. E. Bauer, *Benzyl- und Phenylborneol und ihre Dehydratationsprodukte, Benzyl- und Phenylkampfen.* Durch Reduktion von Benzylkampfer in absol.-alkoh. Lsg. mittels eines 3—4-fachen Überschusses von Na oder durch mehrfach wiederholte Reduktion des Benzylidenkampfers erhält man ein Gemisch von *sekundären Benzylborneolen*, bestehend aus *α-Benzylborneol* u. *Benzylisoborneol* (I.), sehr zähfl. Öl, Kp_{13}. 179—181°, D^{18}_4. 1,1325, $[\alpha]_D$ = +26° 10′; *Phenylurethan*, weifse Kristallkrusten aus Ä. + PAe., F. 116—118°, $[\alpha]_D$ = —21° 17′. Durch



Erhitzen des Benzylborneolgemisches mit Phtalsäureanhydrid auf 200° bildet sich das *saure Phtalat des α-Benzylborneols*, Kristalle, F. 146°, $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = +46° 8′, neben *α-Benzylkampfen* (II.), Kp_{20}. 170—171°, $[\alpha]_D$ = 8° 20′; beim Verseifen des sauren Phtalats mittels Kalilauge wurde ein Benzylborneol mit wesentlich höherem $[\alpha]_D$ erhalten. Durch Erhitzen des Benzylborneolgemisches mit wasserfreier Ameisensäure auf den Kp. der letzteren oder mit Brenztraubensäure auf 130 bis 140° wurde ebenfalls eine teilweise Dehydratation unter B. von α-Benzylkampfen, Kp_{10}. 160—161°, $[\alpha]_D$ = +5° 20′, bezw. Kp_{10}. 157—160°, $[\alpha]_D$ = +1° 26′, bewirkt. Dieses α-Benzylkampfen bildet sich aller Wahrscheinlichkeit nach auf Kosten des Benzylisoborneols.

Durch Eintragen einer äth. Kampferlsg. (3/4 der theoretischen Menge) in eine äth. Lsg. von Benzylmagnesiumchlorid und 6—8-stündiges Erhitzen der Fl. am Rückflufskühler erhält man das *tertiäre β-Benzylborneol* (III.), Öl, Kp_{10-11}. 169—170°, $[\alpha]_D$ in absol.-alkoh. Lsg. = —12° 0′, verbindet sich nicht mit Phenylisocyanat, l. in wasserfreier Ameisensäure unter B. einer Kristallm., die sich über H_2SO_4 und KOH rasch wieder verflüssigt. — Erhitzt man das tertiäre Benzylborneol mit Ameisensäure, Brenztraubensäure oder Phtalsäureanhydrid, so bildet sich durch Austritt von W. *β-Benzylkampfen* (IV.), weifse Nadeln, F. 24°, Kp_{11}. 150—161° $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = —60° 44′, addiert in essigsaurer Lsg. HBr unter langsamer

Abscheidung weifser Kristalle, F. 63—64°, desgl. Brom unter B. eines gelben, HBr abspaltenden Öles, geht bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ in k. Acetonlsg. in Ben-

IV. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\\ \|\\ C\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$ V. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ C:CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ VI. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ C<\begin{matrix}C_6H_5\\ OH\end{matrix}\end{matrix}$

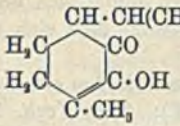
zoesäure u. Kampfersäure über. Neben diesem β-Benzylkampfen entsteht ein öliges Isomeres, welches als *Benzylidenhydrokampfen* (V.) angesprochen werden kann.

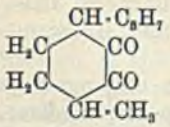
Das analog dem korrespondierenden Benzylborneol dargestellte *tertiäre Phenylborneol* (VI.) bildet eine weifse Kristallm., F. 40—41°, Kp_{12}. 157—158°; Ausbeute 25—30%. Beim Erhitzen mit Brenztraubensäure geht diese Verb. quantitativ in *β-Phenylkampfen*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ C\cdot C_6H_5\end{matrix}$, Öl, Kp_{10}. 138—141°, D^{18}_{11}. 0,9736, $[\alpha]_D = +7^0\,15'$, über. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 677—81. [19/3.*].) DÜSTERBEHN.

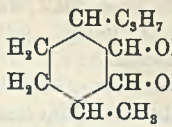
F. W. Semmler und **Mac Kenzie**, *Abbau und Synthese des Buccokampfers (Diosphenols)*, $C_{10}H_{16}O_2$. Der Buccokampfer wird aus dem ätherischen Öl gewonnen, das von verschiedenen Arten des zur Familie der Rutaceen gehörigen Genus Barosma (Diosma) stammt. Die Blätter dieser in Südafrika heimischen Sträucher werden *Buccoblätter* genannt und von den Eingeborenen zu medizinischen Zwecken verwendet. Die runden Blätter von *Barosma betulina* liefern ca. 2% eines Öles, das schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Kristallen durchsetzt erscheint, während die langen Blätter von *Barosma serratifolia* nur etwa 1% eines Öles ergeben, das für gewöhnlich flüssig bleibt. — Die Resultate der älteren Arbeiten über den anfangs für einen Oxykampfer gehaltenen Buccokampfer haben im wesentlichen ergeben, dafs eine Verb. $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ vorliegt, in welcher ein Aldehydalkohol oder ein Aldehydphenol vermutet wurde. — Die Vff. benutzten zu ihren Unterss. ein mehrfach umkristallisiertes *Diosphenol* vom F. 83—84° und Kp_{10}. 109 bis 110°, das optisch-inaktiv war und sich in Laugen langsam l. Es reduzierte FEHLINGsche Fl., sowie ammoniakal. Ag-Lsg. und gab auf die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ gut stimmende Analysenzahlen. Bei der Aufklärung der Konstitution wurde zunächst festgestellt, dafs die Verb. ein Acetat u. Benzoat, ferner auch ein Carbanilderivat liefert; stets reagierte jedoch nur ein O-Atom in dieser Art, so dafs nur eine OH-Gruppe im Molekül vorhanden sein kann. Das zweite O-Atom funktioniert als CO-Gruppe, denn der Buccokampfer liefert ein Oxim, aus welchem kein Nitril darstellbar ist. Beim Erhitzen mit HCl bildet sich quantitativ Thymol, dem nur wenig Carvakrol beigemengt ist. Die hieraus resultierende Folgerung, dafs beide O-Atome im Kern stehen müssen, wird durch die Ergebnisse des Abbaus mit Ozon bestätigt, wobei man — ebenfalls quantitativ — α-Isopropyl-γ-acetyl-*n*-buttersäure gewinnt. Die Reduktion führt zu einem Glykol $C_{10}H_{20}O_2$, das sich zu α-Isopropyl-α'-methyl-*n*-adipinsäure oxydieren läfst. — Durch diese Ergebnisse ist sichergestellt, dafs der Buccokampfer ein Ketonalkohol ist und einen Sechsring mit p-ständiger Methyl- und Isopropylgruppe enthält, in welchem die Doppelbindung sich nur an dem die Methylgruppe tragenden C-Atom befinden kann. — Auf Grund der sich so ergebenden Formel I. erscheint der Buccokampfer als erster Repräsentant der bisher noch nicht mit Sicherheit bekannten hydrierten Phenole mit dem Atomkomplex C : C(OH)·C; ausgeschlossen bleibt natürlich nicht, dafs er unter bestimmten, bis jetzt allerdings noch unbekannten Bedingungen auch als ein Diketon der Formel II. reagieren wird.

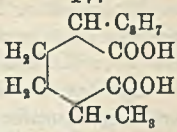
Bei der Reduktion des Buccokampfers mit Na + A. entstand (neben etwas *Menthol*) *p-Menthandiol-2,3* (III.); Kp_{10}. 135—137°; D^{20}. 0,981; n_D = 1,47593; gegen wasserabspaltende Mittel ist dieses Glykol sehr widerstandsfähig, dagegen läfst es

sich leicht oxydieren, und zwar mit CrO_3 zu einem *Ketonalkohol*, $C_{10}H_{18}O_2$ (Kp_{13}. 105—115°; D^{20}. 0,968; n_D = 1,4616; F. des Semicarbazons 200°), und mit $KMnO_4$ zu *α-Isopropyl-α'-methyladipinsäure* (IV.) vom F. 104°. — Brom in Eg.-Lsg. wandelt

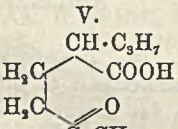
I.


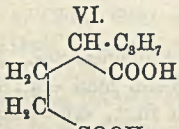
II.


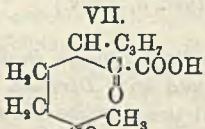
III.


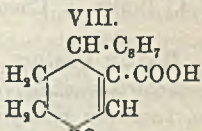
IV.


den Buccokampfer in ein *Dibromderivat*, $C_{10}H_{14}O_2Br_2$, um; 2-stünd. Erhitzen mit konz. HCl auf 150—180° ergibt (neben kleinen Mengen *Carvakrol*) fast quantitativ *Thymol* (Kp_{12}. 115°; D^{20}. 0,9777; n_D = 1,5219; F. des *Phenylurethans* 107°). Energisch wirkende Dehydratationsmittel, z. B. P_2O_5, rufen Zerss. des Glykols hervor, bei denen *Propylen* und *m-Kresol* auftreten. — Als sehr geeignetes Oxydationsmittel hat sich auch beim Buccokampfer das Ozon bewährt; bei Ggw. von W. führt es das Hydrophenol glatt in *α-Isopropyl-γ-acetyl-n-buttersäure* (V.) über; F. 41°; Kp_{14}. 165°; D^{20}. 1,041; n_D = 1,45862; das Ag-Salz ist in W. l. — *Semicarbazonsäure*, $C_9H_{16}O_3 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, F. 157°. — Alkal. Br-Lsg. oxydiert diese Ketosäure zu *α-Isopropylglutarsäure* (VI.); F. 94—95°; Kp_{10}. 202—205°; das Ag-Salz ist in W. wl. — Die Ketonsäure V. ist identisch mit der von SEMMLER aus Dihydrokampferphoron und von WALLACH aus Dihydropulegenon erhaltenen; sie bildet sich aber nur aus Buccokampfer in gröfseren Mengen. — Bei der Oxydation einer Acetonlsg. des Diosphenols mit $KMnO_4$ entsteht intermediär die S. VII., die aber unter Abspaltung von W. alsbald in eine *Säure* $C_{10}H_{14}O_3$ (VIII.) übergeht.

V.


VI.


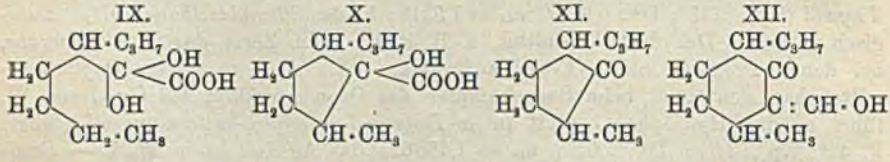
VII.


VIII.


Tafeln aus W.; F. 104—105°; Kp_{14}. 187—193°; D^{20}. 1,0767; n_D = 1,47936; das Ag-Salz ist in W. l. — *Oximsäure*, $C_{10}H_{14}O_2 : N \cdot OH$, F. 182°. — Das neben der CO-Gruppe stehende Hydroxyl des Buccokampfers beeinflufst die Reaktionsfähigkeit der ersteren mit den üblichen Reagenzien auf Carbonylreste sehr erheblich; so gelang es nicht, ein Semicarbazon zu gewinnen, und auch mit Phenylhydrazin liefs sich nur ein sehr leicht veränderliches Derivat erzielen.. Das *Oxim* $C_{10}H_{17}ON$ ist dagegen gut charakterisiert; Vff. fanden den F. 125°, während KONDAKOW und BACHTSCHIEW 156° angeben. — Die von SHIMOYAMA beschriebenen Äther u. Acylderivate des Diosphenols sind vermutlich nicht ganz rein gewesen; Vff. erhielten ein *Acetylderivat*, $C_{12}H_{18}O_3$, vom Kp_{13}. 138—143°; D^{20}. 1,034 und n_D = 1,4848, sowie ein *Benzoylderivat*, $C_{17}H_{20}O_3$, vom Kp_{11}. 218—219° und ein *Phenylurethan* vom F. 41°. — Die Ester liefern beim Verseifen den Buccokampfer zurück; ihre CO-Gruppe reagiert ebenfalls sehr schwer mit Semicarbazid. — Beim Kochen des Buccokampfers mit alkoh. KOH will SHIMOYAMA eine S. $C_{10}H_{18}O_3 \cdot H_2O$ vom F. 96—97° erhalten haben; Vff. konnten dieses Prod. nicht wiedergewinnen, beobachteten vielmehr, als sie die Rk. bei 150—160° vornahmen, die reichliche B. einer *Alkoholsäure*, $C_{10}H_{18}O_3$ (X.), die durch H_2O-Abspaltung aus der zunächst entstehenden S. IX. hervorgeht. Die Alkoholsäure gehört zu den am schönsten kristallisierenden Verbb. der Terpenreihe; Nadeln aus W.; F. 94°; Kp_{14}. 167—168°; das Ag-Salz ist wl. — *Methylester*, $C_{11}H_{20}O_3$, Kp_{18}. 104—105°; D^{20}. 1,0008; n_D = 1,45512. — *Äthylester*, $C_{12}H_{22}O_3$, Kp_{12}. 120°; D^{20}. 0,984; n_D = 1,45162. — *Acetylverb. des Äthylesters*,

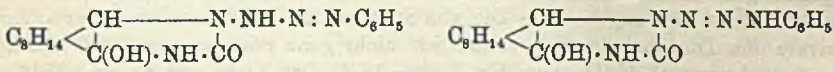
$C_9H_{16}(O \cdot COCH_3) \cdot COOC_2H_5$, Kp_9. 125—130°; D^{20}. 1,01; n_D = 1,45112. — Beim Erwärmen mit PbO_2 + Essig- oder Schwefelsäure wird die Alkoholsäure X. zu *Dihydrokampferphoron* (*Dihydropulegenon*; XI.) oxydiert; Kp_{12}. 64—65°; D^{20}. 0,893; n_D = 1,4446. — *Semicarbazon*, $C_9H_{16} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, F. 195°. — Behandelt man die Alkoholsäure X. mit konz. HCl im Rohr bei 150—160°, so bildet sich unter anderem ein *Oxyd*, $C_9H_{18}O$ (?); Kp_{14}. 63°; D^{20}. 0,893; n_D = 1,44962; läfst sich unzers. über Kalium destillieren.

Synthese des Buccokampfers. Aus den eingangs angeführten Gründen erscheint der Buccokampfer als die Enolform des *p-Menthandions-2,3* (II.); diese Verb. hat MARTINE (Ann. Chim. Phys. [8] **3.** 49; C. **1904.** II. 1043) aus dem Benzylidenmenthon gewonnen, während Vff. bei ihrer Darst. vom *Oxymethylenmenthon* (XII.) aus-



gingen. Wird dieser Ketonalkohol (Kp_{11}. 120°; D^{20}. 0,994; n_D = 1,49668) in saurer Fl. — am besten jedoch durch vorsichtige Anwendung von Ozon bei Ggw. von W. — oxydiert, so isomerisiert sich das primär entstehende Diketon gleich partiell zum Diosphenol; diese Umwandlung läfst sich durch saure, wie durch alkal. Mittel vervollständigen, und das synthetische Prod. erweist sich dann in allen Eigenschaften — vor allem durch die intensive Färbung mit $FeCl_3$ und die Löslichkeit in Alkalien — mit dem Naturprod. identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39.** 1158—70. 24/3. [10/3.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Martin Onslow Forster, *Studien in der Kampfanreihe. 21. Teil. Benzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer und seine Derivate.* Wenn man ein Diazoniumsalz zu einer wss. Lsg. von Kampforyl-ψ-semicarbazidnitrat fügt, erhält man das entsprechende Derivat des *Benzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfers* (I.) Diese sogen. *Diazo-ψ-semicarbazine* wurden aus verschiedenen diazotierten Basen dargestellt. Sie sind charakterisiert durch die Leichtigkeit, mit der sie durch verd. Alkalien in Kampforyl-ψ-carbamid u. das entsprechende Benzolazoimid gespalten werden. Sie sind offenbar Individuen von der angegebenen Konstitution und nicht feste Lsgg. zweier tautomeren Modifikationen und ähneln mehr den Buzylenderivaten als den Diazoaminoverbb. Es wurde versucht, die tautomere Verb. (II.) aus Kampforylnitroso-



ψ-carbamid u. Phenylhydrazin darzustellen, jedoch vergeblich, weil hierbei aus dem Nitroso-ψ-carbamid Cyansäure abgespalten wird. Von den erhaltenen Diazo-ψ-semicarbazinen sind die Derivate des o-, m- und p-Nitranilins intensiv gefärbt, das des Anilins schwach, aber deutlich gelb, die des Toluidins, Chlor- u. Bromanilins aber schneeweifs. Vf. hält dieselben aber trotzdem für strukturidentisch u. wendet sich gegen die von ARMSTRONG u. ROBERTSON (J. Chem. Soc. London **87.** 1272; C. **1905.** II. 327. 1339) ausgesprochenen Ansichten über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution verschiedener Kampferderivate.

Benzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer (I.), $C_{17}H_{23}O_2N_5$. 5 g Anilin in 75 ccm 10%iger HCl werden diazotiert und zu 15 g Kampforyl-ψ-semicarbazidnitrat in 100 ccm W. gegeben. Hellgelbe Nadeln durch Fällen mit W. aus k. alkoh. Lsg.

F. unscharf, bis 191°, je nach der Art des Erhitzens. $[\alpha]_D$ = 235,8° in 1,2%iger alkoh. Lsg. Wird am Licht tief gelb unter Spaltung in *Kampforyl-ψ-carbamid* u. *Phenylazoimid.* Dieselbe Spaltung tritt schneller durch Alkali ein. Das Diazo-ψ-semicarbazin ist unl. in sd. Bzl., wl. in k. Chlf., ll. in A., l. in konz. Säuren unter Schäumen, in HNO_3 in blauer, dann grüner, in H_2SO_4 mit roter, beim Verdünnen grüner Farbe. Natriumnitritlsg. u. verd. Eg. liefert eine Nitrosoverb., festes Nitrit in Eg., dagegen die p-Nitroverb. (s. später). Kalter Eg. allein liefert ein unbeständiges Acetat in weifsen Nadeln, das mit W. dissociiert; auch Pyridin liefert eine Verb., die aber leicht verharzt. Mit Quecksilberacetamid in alkoh. Lsg. entsteht ein gelber Nd., der noch näher untersucht werden soll, unl. in A., Ä. und PAe., ll. in h. Bzl. und k. Chlf.; zeigt Mutarotation.

o-Nitrobenzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer, $C_{17}H_{22}O_4N_6$. Aus 2 g diazotiertem o-Nitroanilin und 4 g ψ-Semicarbazidnitrat in W. Rote Nadeln aus Chlf., F. 160° unter Zers.; unl. in PAe., zwl. in Ä. u. Bzl., l. in h. Essigester u. Chlf. Die alkoh. Lsg. gibt mit ammoniakal. $AgNO_3$ tiefrote Färbung. Gibt keinen Nd. mit Quecksilberacetamid. Alkali zers. unter B. von o-Nitrophenylazoimid. — *m-Nitrobenzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer*, $C_{17}H_{22}O_4N_6$. Orangegelbe Nadeln aus A.; erweicht bei 135°; F. 170° unter Zers.; unl. in PAe., wl. in Ä., Bzl., Chlf., zwl. in A. Gibt mit Quecksilberacetamid einen orangefarbigen Nd.; zers. sich mit Alkali unter B. von m-Nitrophenylazoimid. — *p-Nitrobenzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer*, $C_{17}H_{22}O_4N_6$. Hellrote Nadeln aus verd. A., die bei 145° hellgelb werden und bei ca. 170° schm. Verhält sich analog der vorigen Verb. — *p-Toluoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer*, $C_{18}H_{25}O_3N_5$. Aus 6 g diazotiertem p-Toluidin und 16 g Kampforyl-ψ-semicarbazidnitrat in W. Alkoholhaltige, farblose, hexagonale Prismen aus A. F. zuerst 80° unter Verlust von A., dann 163°. $[\alpha]_D$ = 222,2° (0,3468 g in 25 ccm A.), wl. in PAe., ll. in Bzl., Ä. u. Chlf. Gibt mit ammoniakal. $AgNO_3$ u. Quecksilberacetamid gelbe Ndd. Mit Alkali entsteht *p-Tolylazoimid.* — *p-Chlorbenzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer*, $C_{17}H_{22}O_2N_5Cl$. Aus 5 g diazotiertem p-Chloranilin und 11,4 g ψ-Semicarbazid. Farblose Nadeln aus verd. A.; F. 157° nach vorherigem Erweichen und unter Zers.; zwl. in sd. PAe., ll. in Ä., Chlf. u. Bzl. $[\alpha]_D$ = 212,2° (0,0972 g in 25 ccm A.). Gibt mit ammoniakal. $AgNO_3$ und mit Quecksilberacetamid orangegelbe oder gelbe Ndd. H_2SO_4 löst magentarot, HNO_3 karminrot, Alkali liefert p-Chlorphenylazoimid. — *p-Brombenzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer*, $C_{17}H_{22}O_2N_5Br$. Aus 4 g diazotiertem p-Bromanilin und 6,8 g Kampforyl-ψ-semicarbazid. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 155—160°. Verbindet sich mit A. $[\alpha]_D$ = 180,3° (0,2738 g in 25 ccm A.). Verhält sich wie vorstehende Verb. und liefert mit Alkali p-Bromphenylazoimid. — *p-Methoxybenzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer*, $C_{18}H_{25}O_3N_5$. Aus 5 g diazotiertem p-Anisidin und 11,7 g des ψ-Semicarbazidnitrats. Braune Nadeln aus A. + W. F. 166° unter Zers., unl. in PAe. und Bzl., swl. in Ä., zll. in Chlf. Reduziert ammoniakal. $AgNO_3$. H_2SO_4 gibt purpurne Färbung, die beim Verdünnen blau wird. Zum Schlufs beschreibt **Baly** die Absorptionsspektren der p-Toluol- u. o-Nitrobenzolverb. (Proceedings Chem. Soc. **22.** 31—33; J. Chem. Soc. London **89.** 222—39. Febr. London. Royal College of Science.) POSNER.

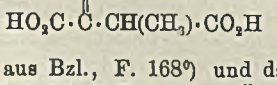
R. Marquis, *Einwirkung der Iminoester und Iminochloride auf die Organomagnesiumverbindungen.* Trägt man Phenyliminobenzoesäuremethylester allmählich in eine 100° h. Toluollsg. von Phenylmagnesiumbromid ein, so bildet sich gemäfs der Gleichung:

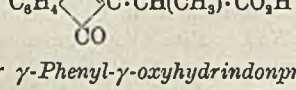
$$C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : NC_6H_5 + C_6H_5MgBr = BrMgOCH_3 + (C_6H_5)_2C : NC_6H_5$$

Benzophenonanil, gelbe Prismen, F. 112°, welches durch sd. verd. HCl leicht zu *Benzophenon* verseift wird; Ausbeute 55%. Diese Rk. ist keine allgemeine. Bei

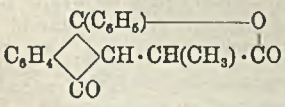
der Einw. von Isoamylmagnesiumbromid auf Phenyliminoessigester, von Propylmagnesiumbromid auf Phenyliminopropionsäureäthylester, von o-Tolylmagnesiumbromid und p-Tolylmagnesiumjodid auf Phenyliminobenzoesäureäthylester bildeten sich nur harzige und teerige Prodd. Isobutylmagnesiumjodid und Phenyliminobenzoesäuremethylester lieferten neben viel Benzanilid eine Spur eines Ketons, F. des Semicarbazons 214°, Benzylmagnesiumchlorid u. Phenyliminobenzoesäureäthylester Desoxybenzoin, aber nur in einer Ausbeute von 10%. — Die Verwendung von *Phenyliminobenzoylchlorid*, $C_6H_5 \cdot C(Cl) : NC_6H_5$, aus Benzanilid und PCl_5, Kp_{31}. 202°, führte zu keinem wesentlich besseren Resultat. Mit Phenylmagnesiumbromid entstanden etwa 30% Benzophenon, während mit Isobutylmagnesiumbromid und p-Tolylmagnesiumjodid das Resultat ein völlig negatives war. Das beste Ergebnis lieferte die Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Phenyliminobenzoylchlorid in äth. Lsg.; durch Verseifung des Reaktionsprod. mittels 10%ig. H_2SO_4 erhält man *Desoxybenzoin* in einer Ausbeute von 60%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 711—13. [19/3.*].) DÜSTERBEHN.

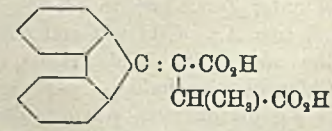
Hans Stobbe u. Ferdinand Gollücke, *Indonisierungen und Anhydrisierungen. Dritte Abhandlung über Indonessigsäuren.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1727; **37**. 1619; C. **1902**. II. 54; **1904**. I. 1418.) Das Verhalten der *α-Methyl-γ,γ-diphenylitakonsäure* (I.) ist ganz analog demjenigen der früher beschriebenen Diphenylitakonsäure. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid bildet sich das *Methyldiphenylitakonsäureanhydrid*, $C_{18}H_{14}O_3$ (Prismen aus CS_2, F. 146°), beim Lösen in k., konz. H_2SO_4 entstehen nebeneinander *γ-Phenyl-α-indonpropionsäure* (II.), orangefarbene

I. 

II. 

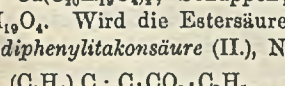
Kristalle aus Bzl., F. 168°) und das *Lakton der γ-Phenyl-γ-oxyhydrindonpropionsäure* (III.) (farblose Tafeln aus Ä., F. 94°).

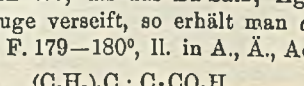
III. 

IV. 

Die aus *Brenzweinsäureester*, *Fluorenon* und Natriumäthylat erhältliche *α-Methyl-γ-diphenylenitakonsäure* (IV.) (gelbe Kristalle aus Chlf., F. 158°) liefs sich durch Acetylchlorid leicht in das *Anhydrid* (grünlichgelb, F. 147—148°, ll. in Chlf., swl. in PAe.) verwandeln. Eine Indonisierung gelang bei dieser S. aber nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1066—69. 24/3. [12/3.].) PRAGER.

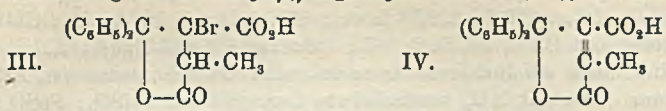
Hans Stobbe u. Max Noetzel, *Die α-Methyl-γ,γ-diphenylitakonsäure.* Durch Kondensation von *Brenzweinsäureester* und *Benzophenon* mittels Natriumäthylats erhält man *α-Methyl-γ,γ-diphenylitakon-b-estersäure* (I.). Sie schm., aus CS_2 kristallisiert, bei 143,5—144,5°, ist ll. in Ä., A., Aceton; Ba-Salz, $Ba(C_{20}H_{19}O_4)_2$, Nadeln; Ca-Salz, $Ca(C_{20}H_{19}O_4)_2$, Schuppen, schwerer l. in W., als das Ba-Salz; Ag-Salz, $Ag \cdot C_{20}H_{19}O_4$. Wird die Estersäure mit Natronlauge verseift, so erhält man *α-Methyl-γ,γ-diphenylitakonsäure* (II.), Nadeln aus W., F. 179—180°, ll. in A., Ä., Aceton,

I. 

II. 

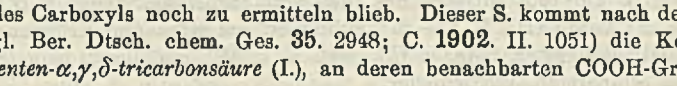
schwerer in Bzl., CS_2; Ba-Salz, $Ba \cdot C_{18}H_{14}O_4$, Schuppen; Ca-Salz, $Ca \cdot C_{18}H_{14}O_4$, Nadeln; Ag-Salz, $Ag_2 \cdot C_{18}H_{14}O_4$.

Durch Bromierung von Methyldiphenylitakonsäure bei Ggw. von W. entsteht *α-Methyl-γ,γ-diphenyl-β-bromparakonsäure* (III.) (Kristalle aus CS_2, F. 174,5°, ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., schwerer in Bzl.). Wird diese S. mit W. gekocht, so entsteht durch HBr-Abgabe *α-Methyl-γ,γ-diphenylakonsäure* (IV.), Prismen aus W.,



F. 180—181°, ll. in Ä., A., Aceton, Chlf., schwerer in Bzl., CS_2; Ca-Salz, $Ca(C_{18}H_{13}O_4)_2$, Nadeln; Ag-Salz, $Ag \cdot C_{18}H_{13}O_4$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1070—72. 24/3. [12/3.] Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

William Küster, *Über die Konstitution der Hämatinsäuren.* (Mit **H. Galler**, **K. Haas** u. **O. Mezger**.) Nach einer früheren Mitteilung des Vfs. (LIEBIGS Ann. **315**. 174; C. **1901**. I. 475) sind die Hämatinsäuren $C_8H_{10}O_5$ und $C_8H_9O_4N$ als das Anhydrid und Imid einer Carboxymethyläthylmaleïnsäure aufzufassen, in der die Stellung des Carboxyls noch zu ermitteln blieb. Dieser S. kommt nach den neueren Verss. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2948; C. **1902**. II. 1051) die Konstitution einer *γ-Penten-α,γ,δ-tricarbonsäure* (I.), an deren benachbarten COOH-Gruppen die



Anhydrid-, bezw. Imidbildung sich vollzieht, aus folgenden Gründen zu. — Das aus den Hämatinsäuren durch NH_3 bei 130° erhaltene Imid $C_7H_9O_2N$ ist das synthetisch gewonnene Methyläthylmaleïnsäureimid. Dasselbe Prod. bildet sich bei der trocknen Dest. der S. $C_8H_9O_4N$. — Das bei der Verseifung des Imids $C_7H_9O_2N$ und bei der Dest. der S. $C_8H_8O_5$ entstehende Anhydrid $C_7H_8O_3$ ist das auch synthetisch dargestellte Methyläthylmaleïnsäureanhydrid. — Die Oxydation der S. $C_8H_8O_5$ in schwefelsaurer Lsg. mit $KMnO_4$ oder in essigsaurer Lsg. mit $Na_2Cr_2O_7$ liefert Bernsteinsäure. — Die Eigenschaften und die Leitfähigkeit der bei der Reduktion der S. $C_8H_8O_5$ erhaltenen stereoisomeren Hämotricarbonsäuren $C_8H_{12}O_6$ sprechen gegen das Vorliegen von Tricarballylsäuren. — Das Anhydrid $C_7H_8O_3$ ist ein Derivat einer symmetrisch bisubstituierten Maleïnsäure, da es bei der Reduktion die stereoisomeren Formen der Methyläthylbernsteinsäure gibt, von denen die eine rein isoliert und identifiziert werden konnte. — Während die Hämatinsäure $C_8H_8O_5$ in alkal. Lsg. durch Na-Amalgam kaum verändert wird, kann die Reduktion mit diesem in saurer Lsg., sehr glatt mit Zinkstaub und Essigsäure durchgeführt werden. Auch hierin zeigt die Hämatinsäure ihre Zugehörigkeit zu den substituierten Maleïnsäuren, für deren Verhalten bei der Reduktion der Vf. mehrere Beispiele anführt. — Eine endgültige Entscheidung, welcher der beiden Hämotricarbonsäuren die fumaroide, bezw. maleïnoide Form zukommt, kann nach den bisherigen Ergebnissen nicht getroffen werden. Entgegen der früher gewählten Bezeichnung faſst der Vf. die S. vom F. 175° als die fumaroide oder para-Form, die S. vom F. 141° als die maleïnoide oder meso-Form auf.

Experimenteller Teil. Bei dem Vers., das *Methyläthylmaleïnsäureanhydrid* (II.) nach dem Verf. von FITTIG und PARKER (LIEBIGS Ann. **267**. 204) aus Brenzweinsäure und Brenztraubensäure in Ggw. von Acetanhydrid und Na-Acetat darzustellen, wurde Pyrotritarsäure, $C_7H_8O_3$, erhalten. — Man gibt zu 17,5 g Äthylacetessigester, 52,5 g Ä. und 18,5 g KCN allmählich 22 ccm HCl (D. 1,21), läſst das Gemisch 8 Tage in der Kälte stehen, verseift nach dem Abdestillieren des Ä. das Nitril durch 12-stdg. Erwärmen mit 100 ccm konz. HCl auf dem Wasserbade und

erhitzt dann die hierbei erhaltene Methyläpfelsäure sehr langsam. Die bei 140 bis 230° übergehenden Anteile gaben bei wiederholter Dest. zwischen 220 u. 230° das rohe *Methyläthylmaleïnsäureanhydrid* in durchschnittlich 40% Ausbeute. Die weitere Reinigung erfolgte über das Ba-Salz. Das Anhydrid ist ein öliges, stark lichtbrechendes Öl, Kp_{763}. 229,7—230,7° (korr.), D^{15}. 1,31; ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, Bzl., Essigester und PAe., wl. in h. W.; elektrische Leitfähigkeit *K.* = 0,0094 bei 25°; es besitzt einen an Juchtenleder erinnernden Geruch; seine wss. Lsg. reagiert schwach sauer. Die mit NH_3 neutralisierte Lsg. gibt mit $ZnSO_4$, $FeSO_4$ u. $CuSO_4$ oder Cu-Acetat in der Wärme Fällungen. — $Ba \cdot C_7H_8O_4 + H_2O$. Fettglänzende Tafeln. — $Ca \cdot C_7H_8O_4 + H_2O$. Fettglänzende Blättchen. — $Ag_2 \cdot C_7H_8O_4$. Amorpher, ziemlich lichtbeständiger, in W. kaum l. Nd. — Der *Dimethylester der Methyläthylmaleïnsäure*, $C_9H_{14}O_4$, wurde aus dem Ag-Salz und CH_3J auf dem Wasserbade erhalten; fast farblose Fl., Kp. 235°. — Beim Einleiten von gasförmigem NH_3 in die ätherische Lsg. von 1,5 g Anhydrid fiel das *Ammoniumsalz des Monoamids der Methyläthylmaleïnsäure*, $(CH_3)(CONH_2)C : C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot NH_4$, als weifser, voluminöser, in W. l. Nd. aus. — Beim 3-stdg. Erhitzen von 1 g Anhydrid mit 10 ccm bei 0° gesättigten NH_3 auf 130° entstand das *Methyläthylmaleïnsäureimid*, $C_7H_9O_2N$; Kristalle aus ganz verd. NH_3, F. 66—67°, sublimiert bei stärkerem Erhitzen, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Essigester, PAe. u. CS_2, swl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen; der Geruch erinnert an Juchtenleder.

Die Einw. von alkoh. NH_3 auf die Hämatinsäure $C_8H_9O_4N$ wurde wie bei den früheren Verss. bei 130° im Rohr ausgeführt, da ein höheres und längeres Erhitzen keinen Vorteil brachte. Der von carbaminsaurem NH_3, nicht, wie früher angegeben, Ammoniumcarbonat durchsetzte Sirup gab an Na_2CO_3-Lsg. die Prodd. saurer Natur, im wesentlichen unveränderte Hämatinsäure, $C_8H_9O_4N$, ab. Das aus der Na_2CO_3-Lsg. durch Ä. isolierte *Imid* $C_7H_9O_2N$ erwies sich in seinen Eigenschaften als identisch mit dem synthetischen Imid der Methyläthylmaleïnsäure. Das aus dem Imid $C_7H_9O_2N$ durch Verseifen mit BaOH erhaltene Anhydrid $C_7H_8O_3$ glich in seinen Eigenschaften, Salzen u. Derivaten den des Methyläthylmaleïnsäureanhydrids vollkommen. — Bei der trocknen Dest. von 5 g des Imids $C_8H_9O_4N$ gingen die Hauptanteile unter CO_2-Entw. zwischen 187 und 191° über; das sirupöse Destillat gab bei nochmaliger Dest. unter 40 mm Druck das Imid der Methyläthylmaleïnsäure. — Da zwei verschiedene Methoden von der Hämatinsäure zu demselben Prod. führen, so ist eine Umlagerung bei der CO_2-Abspaltung aus der Hämatinsäure wenig wahrscheinlich. — Bei der Dest. der Hämatinsäure $C_8H_8O_5$ unter vermindertem Druck sublimierte sie unzers. zwischen 110 u. 120°. — Auch beim Erhitzen im evakuierten Rohr auf 200° wurde sie nicht verändert. — Bei ihrer Dest. unter n. Druck entwickelte sich bei 150° CO_2, und ging bei 220° ein gelbliches Öl über, in dem durch Dest. mit Wasserdampf das *Anhydrid* $C_7H_8O_3$ von der nicht flüchtigen Hämatinsäure getrennt wurde. Nach seinen Eigenschaften u. Salzen ist es identisch mit dem synthetischen Anhydrid der Methyläthylmaleïnsäure.

5 g der S. $C_8H_8O_5$ wurden in 150 ccm W. gel. und nach Zugabe von 16 ccm 20%ig. H_2SO_4 bei 0° mit einer wss. Lsg. von 3,5 g $KMnO_4$ oxydiert. Aus der sauren Lsg. wurde durch Dest. mit Wasserdampf eine nicht näher charakterisierte S. und durch Ausäthern wenig Bernsteinsäure neben reichlichen Mengen unveränderter Hämatinsäure erhalten. — 5 g $C_8H_8O_5$, welche in 25 ccm W. und 8,7 g Eg. gelöst waren, wurden mit einer Lsg. von 5,5 g $Na_2Cr_2O_7$ innerhalb zweier Tage teils bei Zimmertemperatur, teils bei 60—70° oxydiert. Der durch Ausäthern der sauren Lsg. und Abdampfen des Ä. gewonnene Rückstand gab ein Phenylhydrazon (vielleicht der Brenztraubensäure), das in Nadelbüscheln vom F. 150° kristallisierte und die BÜLOWsche Rk. gab. In der ausgeätherten, schwach essigsauren Lsg. wurden

nach dem Zusatz von verd. H_2SO_4 und Verjagen der Essigsäure Hämatinsäure und Bernsteinsäure nachgewiesen.

In den folgenden Kapiteln bespricht der Vf. ausführlich die von ihm u. seinen Mitarbeitern angestellten Reduktionsverss. der Hämatinsäuren. Bereits 1898—99 hatte KÖLLE (Dissert. Tübingen 1898) aus der rohen Hämatinsäure $C_8H_9O_4N$ und aus der S. $C_8H_8O_5$ durch HJ (D. 1,19) bei 150° die bei 145° schm. *Hämotricarbonsäure*, $C_8H_{12}O_6$, erhalten u. durch ihre Eigenschaften u. Salze (vgl. unten) charakterisieren können. Bei der Wiederholung des Vers. durch den Vf. wurde die bei 175—176° schm. *Hämotricarbonsäure* aufgefunden und später durch MEZGER aus ihren Mutterlaugen durch eine mühsame fraktionierte Kristallisation aus W. auch die niedrigschmelzende S. isoliert. — Durch Na in amylalkoh. Lsg., sowie durch Na-Amalgam in NaOH-Lsg. wurde die S. $C_8H_8O_5$ nur sehr langsam reduziert. — Bei der Einw. von Na-Amalgam auf 2 g der S. $C_8H_8O_5$ wurden in verd. schwefelsaurer Lsg. bei höchstens 7° beide Hämotricarbonsäuren gewonnen. — Zweckmäfsig reduzierte MEZGER eine Lsg. von 1 Tl. $C_8H_8O_5$ in 15 Tln. w. W. u. 4 Tln. 80%ig. Essigsäure mit 2 Tln. Zinkstaub, fällte in der filtrierten essigsauren Lsg. das Zn durch H_2S u. dampfte das Filtrat des ZnS stark ein. Aus der Lsg. kristallisierte nach einiger Zeit die Hämotricarbonsäure vom F. 175—176° aus; aus ihren Mutterlaugen wurde dann durch weiteres Einengen und fraktionierte Kristallisation die bei 140—141° schm. S. erhalten. Einfacher konnte durch Eindampfen der Mutterlauge der hochschm. S. u. Erhitzen des Rückstandes auf 180—190° die niedrigschm. S. erhalten werden, da diese hierbei aus jener gebildet wurde. — Die *Hämotricarbonsäure vom F. 140—141°*, $C_8H_{12}O_6$, kristallisiert in zu Rosetten vereinigten Nadeln; 1 Tl. löste sich in 7 Tln. W., bezw. 29,7 Tln. Essigester von 10°; elektr. Leitfähigkeit bei 25° *K.* = 0,02108. — $(C_8H_9O_6)_2Ba_3 + H_2O$. Spröde, glasige Masse. — $(C_8H_9O_6)_2Cu_3$. Blaugrüner Nd. — $C_8H_9O_6Ag_3$. Amorpher Nd. — $(C_8H_9O_6)_2Cd_3 + 2H_2O$. Weifses Pulver. — $(C_8H_9O_6)_2Ca_3 + H_2O$. Gummiartige, spröde Masse. — Na-Salz. Glasige, spröde Masse. — NH_4-Salz. Sirupös. — Die S. gab in wss. neutraler Lsg. mit $ZnSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$ beim Erwärmen Ndd., die sich beim Erkalten wieder lösten, mit $FeSO_4$ einen bleibenden Nd. — Der *Methylester*, $C_{11}H_{18}O_6$, aus dem Ag-Salz u. CH_3J in Ä. dargestellt, wurde als gelbliches Öl vom Kp. 293° erhalten. — Aus der S., bezw. ihrem Chlorid oder Ag-Salz konnte mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid weder durch Kochen, noch durch Erhitzen auf höhere Temperatur eine Anhydrosäure erhalten werden.

Die *Hämotricarbonsäure vom F. 175—176°*, $C_8H_{12}O_6$, kristallisierte in Nadelbüscheln; 1 Tl. löste sich in 74,6 Tln. W. oder 148,75 Tln. Essigester von 10°; elektrische Leitfähigkeit bei 25° *K.* = 0,02274. — $(C_8H_9O_6)_2Ba_3 + H_2O$. Spröde, gummiartige Masse. Die S. verhielt sich gegen Salzlsg. wie die niedrigschm. S. — Der *Methylester*, $C_{11}H_{18}O_6$, wurde aus dem Ag-Salz u. CH_3J erhalten, F. 175—176°. — Bei 5-stdg. Erhitzen mit Acetylchlorid ging die S. in die bei 140—141° schm. über; zu demselben Resultat führt 10-stdg. Erhitzen der S. mit W. oder verd. HCl auf 200° oder 3-stdg. Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 180°.

Bei 10-stdg. Kochen von 5 g der S. $C_8H_9O_4N$ mit 100 ccm 60%ig. HJ und 5 g Jodphosphonium entstanden beide Hämotricarbonsäuren. — Die Reduktion der S. $C_8H_9O_4N$ mit Zinkstaub und Essigsäure wurde entsprechend der der S. $C_8H_8O_5$ durchgeführt. Aus dem Sirup, der durch Eindampfen der von ZnS abfiltrierten Lsgg. erhalten wurde, konnte nach dem Lösen in W. u. teilweisen Neutralisieren mit Alkali durch Ä. eine Verb. vom F. 80—83° isoliert werden, die annähernd die Zus. $C_6H_{11}O_4N$ besafs. — $C_8H_9O_4NAg_2$. Weifse, amorphe M. — $(C_8H_{10}O_4N)_2Ca + 2H_2O$. — Durch Verseifen des aus seinem Ag-Salz durch HCl regenerierten Imids $C_8H_{11}O_4N$ hatte MEZGER die hochschm. Hämotricarbonsäure erhalten. Bei der Wiederholung der Verseifung konnte der Vf. nach dem Erwärmen des fast reinen

Imids (F. 80—83°) mit 50%ig. H_2SO_4 auf 80° neben wenig hochschm. Hämotricarbonsäure die niedrigschm. als hauptsächliches Reaktionsprod. isolieren. Letztere ist demnach die primär aus dem Imid hervorgehende Verb., in ihr liegt die maleïnoide Form vor.

Die Lsg. von 1 g Methyläthylmaleïnsäureanhydrid in 60 ccm lauem W. u. 6 g konz. Essigsäure wurde mit Zinkstaub auf dem Wasserbade reduziert, die Lsg. wie oben angegeben von Zn befreit u. stark eingeengt. Aus dem sich ausscheidenden, unscharf schm. Gemenge wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus sd. W. die fumaroide Form der *Methyläthylbernsteinsäure*, $C_7H_{12}O_4$ (F. 174—175°), isoliert. — Die Reduktion des Anhydrids in verd., schwefelsaurer Lsg. durch Al-Amalgam führte zu derselben S.; die Reduktion durch Na-Amalgam in alkal. Lsg. gab kein brauchbares Resultat. (LIEBIGs Ann. **345**. 1—59. [20/11. 1905.] Stuttgart. Chem. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) SCHMIDT.

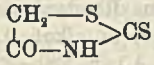
Maurizio Padoa, *Über die Hydrierungsprodukte des Pyrrols mittels reduzierten Nickels.* Trotz der vielen bekannten Bildungsweisen ist das *Pyrrolidin* noch eine verhältnismäfsig schwer zugängliche Substanz. Vf. versuchte es daher nach der Reduktionsmethode von SABATIER und SENDERENS (Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation etc. 1905) zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde über das K-Salz gereinigtes Pyrrol, Kp. 130°, mittels eines Kapillarrohres in ein Rohr gebracht, so dafs es in Berührung mit den w. Wänden des Rohres sich verflüchtigte und etwa 5 ccm in einer Stunde übergingen. Das Nickel wurde nach den Angaben der französischen Forscher durch Reduktion von $NiCO_3$ mit H bei 350° bereitet; der angewandte elektrolytische H wurde noch über glühenden Platinasbest und durch eine DRECHSELsche Waschflasche mit H_2SO_4 geleitet und das Ni-enthaltende Rohr bei 180—190° gehalten. Dabei wurden etwa 25% *Pyrrolidin* gewonnen, identifiziert durch sein Au-Salz, F. 206°, Pt-Salz, gelbe Nadeln, F. gegen 200° unter Zers., und das *Pikrat*, F. 112°. Die daneben entstehende weniger flüchtige *Base* ist nach der Analyse ihres *Pikrats*, $C_8H_{15}NC_6H_3O_7N_3$, aus A. gelbe Nadeln, F. 123°, zwl. in k. W., anscheinend ein *Hexahydroindolin*. — Bei Einw. von reduziertem Ni auf ein Gemisch von H u. Bzl.-Dämpfen erhielt Vf., wie bereits SABATIER u. SENDERENS, in guter Ausbeute *Cyklohexan*. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 219 bis 223. 18/2.* Bologna. Allgem. Chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

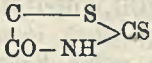
G. Minunni u. **G. Lazzarini**, *Über die 5-Methyl-1-phenyl-3-oxyphenylpyrazol-4-carbonsäure und ihr Lakton.* (Vgl. S. 139 u. 1353.) *Lakton der 5-Methyl-1-phenyl-3-oxyphenylpyrazol-4-carbonsäure*, $C_{17}H_{12}O_2N_2$. B. Bei etwas 1-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 10 g o-Oxybenzalphenylhydrazon und 10 g Acetessigester mit $ZnCl_2$-Stückchen auf 130—135°. (Ausbeute an Reinprod. etwa 50% der Theorie.) Aus A. feine weifse Nadeln, F. 182—183°, fast unl. in k. W., swl. in sd. W. und Lg., wl. in k., ll. in w. A., Ä., Bzl., sll. in Chlf. u. Aceton. Geht bei etwa 1-stdg. Erhitzen (10 g) mit 200 ccm alkoh. 10%ig. KOH am Rückflufskühler im Wasserbade und durch Zers. des gebildeten K-Salzes mit HCl in die freie *Säure* $C_{17}H_{14}O_3N_2$ über; aus A. weifse dünne Nadeln, F. ca. 160° unter Gasentw., unl. in W. und Lg. auch in der Wärme, l. in A. u. Bzl., sll. in Chlf., Ä. und Aceton. Bildet beim Erhitzen auf 200° oder bei Einw. von Benzoylchlorid bei Wasserbadtemperatur das Lakton zurück. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 136—38. 21/1.* Sassari. Chem.-pharmaceut. und toxikolog. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

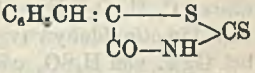
G. Bargellini, *Kondensationsprodukte der Rhodaninsäure mit Aldehyden.* Die von NENCKI (J. f. pr. Chem. [2] **16**. 1) entdeckte, von LIEBERMANN und LANGE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 1594) sowie von MIOLATI (LIEBIGs Ann. **262**. 82) in

ihrer Konstitution aufgeklärte *Rhodaninsäure*, $C_3H_3ONS_2$ (Formel I.) gibt nach NENCKI mit Aldehyden Kondensationsprodd. (Formel II. R = Aldehydrest). Vf. hat diese Rk. näher studiert, in der Absicht, auf diesem Wege nach dem Vorgang von BONDZYNSKI (Monatshefte f. Chemie **8**. 349) substituierte *Zimtsäuren* zu erhalten. Die aus den Aldehyden erhaltenen Verbb. besitzen saure Eigenschaften, lösen sich leicht in NaOH unter allmählicher Veränderung u. liefern in alkoh. Lsg. mit Bleiacetat, bezw. ammoniakal. $AgNO_3$ die entsprechenden Salze. — *Propion-*, *Butyl-*, *Isovalerian-*, *Önanthaldehyd*, *Glyoxal*, *Chloral*, *Aceton*, *Methylnonylketon*, *Acetessigester*, *Acetophenon* u. *Benzil* reagieren mit Rhodaninsäure nicht bei Ggw. von H_2SO_4 oder HCl; mit NaOH als Kondensationsmittel geben *Chloral*, *Bromal* u. *Butylchloral* rote Färbungen, ähnlich wie sie ZIPSER u. ANDREASCH (Monatshefte f. Chemie **25**. 159; C. **1904**. I. 894) beobachtet haben. Die aus aromatischen Aldehyden und Rhodaninsäure erhaltenen Verbb. geben auf Wolle oder Seide gelbe, jedoch wenig beständige Färbungen.

Experimenteller Teil. Zur Darst. der in folgendem beschriebenen Verbb. wurden zur Lsg. von 1 Tl. Rhodaninsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Aldehyd in 5—10 Tln. A. 3 Tle. konz. H_2SO_4, bezw. 5—10 Tle. HCl, D. 1,19, gefügt und $^1/_2$—1 Stde im Wasserbade erhitzt. (Ausbeuten 80—90% und darüber; bei Anwendung von sirupöser H_3PO_4 als Kondensationsmittel weit geringer.) — *Benzylidenrhodaninsäure* (Formel III.), ll. in A., Amylalkohol, Essigsäure, Essigester,

I. 

II. 

III. 

Aceton, Chlf., Bzl., unl. in Lg., zeigt die von NENCKI angegebenen Eigenschaften. Die aus Salicylaldehyd bereitete *o-Oxybenzylidenrhodaninsäure*, $C_{10}H_7O_2NS_2$, bildet gelbrote Nädelchen, ll. in A., Amylalkohol, Essigsäure, Essigester, Aceton, etwas weniger löslich in Chlf. und Bzl., unl. in Lg., F. 218—219° unter Zers. ZIPSER gibt (Monatshefte f. Chemie **23**. 958; C. **1903**. I. 284) F. 200° unter Zersetzung an. Die isomere *m-Säure*, $C_{10}H_7O_2NS_2$, bildet aus verd. A. gelbgrüne Nadeln, ll. in A., Essigsäure, Essigester, Aceton, wl. in Bzl. und Chlf., unl. in Lg. F. 244 bis 245°. Das *p-Isomere*, $C_{10}H_7O_2NS_2$, gibt aus wss. A. gelbrote Nädelchen, F. 260°, von denselben Löslichkeitsverhältnissen, wie die beiden Isomeren. — Die aus Anisaldehyd gewonnene *p-Methoxybenzylidenrhodaninsäure*, l. in A., Essigsäure, Essigester, Ä., Aceton, wl. in Bzl. u. Chlf., unl. in Lg., schm. bei 230—242° unter Zers. (ANDREASCH und ZIPSER [l. c.] wohl infolge eines Druckfehlers, 130—142°). — Die aus p-Homosalicylaldehyd gewonnene *2-Oxy-5-methylbenzylidenrhodaninsäure*, $C_{11}H_9O_2S_2N$, bildet aus verd. A. Nädelchen, ll. in A., Essigsäure, Essigester, Ä., Aceton, l. in Bzl. u. Chlf., unl. in Lg., F. 217—218° unter Zers. — Die aus Vanillin erhaltene *4-Oxy-3-methoxybenzylidenrhodaninsäure* bildet gelbe Nädelchen (aus Essigsäure), $C_{11}H_9O_3S_2N$, ll. in Essigsäure, etwas weniger l. in A., Essigester u. Aceton, noch weniger l. in Ä., Bzl. u. Chlf., unl. in Lg., F. 227—230°. — Die aus Piperonal erhältliche *Methylen-3,4-dioxybenzylidenrhodaninsäure* gibt aus Essigsäure orangegelbe Nädelchen, $C_{11}H_7O_3S_2N$, wl. in A., Ä., Aceton, Bzl., Chlf., mehr l. in Amylalkohol, Essigsäure u. Essigester; verwandeln sich bei 256—258° in eine schwarze, halbgeschm. M. (F. nach ANDREASCH u. ZIPSER 245°). — Die aus Zimtaldehyd gewonnene *Cinnamylidenrhodaninsäure* bildet aus A. gelbe Nädelchen, $C_{12}H_9ONS_2$, ll. in A., Essigsäure, Bzl., Aceton, etwas weniger l. in Ä., Essigester u. Chlf., unl. in Lg., F. 220—221°, nach ZIPSER 208—211° unter Zers. Mit Br liefert diese S. in Chlf.-Lsg. eine gelblichweiſse *Verb.*, F. 160° unter Zers. — Aus Furfurol (5 g) in 50 ccm A. und 6 g Rhodaninsäure läſst sich durch ein ccm einer 40%ig. NaOH das entsprechende *Kondensationsprodukt* durch baldiges Ansäuern mit HCl ge-

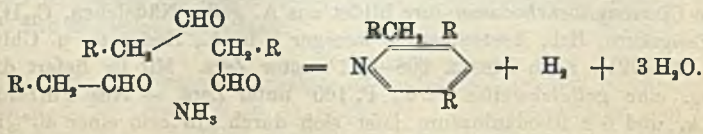
winnen, aus A. gelbe Nadeln, $C_8H_5O_2NS_2$, ll. in A., Essigsäure, Aceton, Ä., Chlf., wl. in Bzl., unl. in Lg., bei 220° beginnend sich zu zersetzen und bei 230° völlig geschmolzen. Mit H_2SO_4 oder HCl gelang die Kondensation nicht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 35—43. 7/1.*.) ROTH-Breslau.

G. Bargellini, *Kondensationsprodukte der Rhodaninsäure mit Aldehyden.* (Forts. vom vorst. Ref.) Die bereits von BONDZYNSKI (l. c.) bereitete *2-Nitrobenzylidenrhodaninsäure*, F. 188—189°, wird von $FeSO_4$ in ammoniakal. Lsg. zur *o-Aminobenzylidenrhodaninsäure*, aus wss. A. rote Kristalle, die bei 200° gelb werden und bei 265—269° sich zers., reduziert. Die isomere *3-Nitrosäure*, $C_{10}H_6O_3N_2S_2$, bildet gelbe Nädelchen, die bei 245° anfangen sich zu zers. und bei 255° völlig geschm. sind; unl. in Lg., l. in Bzl., Ä., Chlf., mehr l. in A., Essigsäure, Essigester und Aceton. Die aus der alkoh. Lsg. von Rhodaninsäure u. p-Dimethylaminobenzaldehyd durch konz. H_2SO_4 erhaltene *4-Dimethylaminobenzylidenrhodaninsäure*, blutrote Nädelchen, beginnt bei 240° zu schm. und ist erst bei etwa 270°, nach ANDREASCH und ZIPSER zwischen 200—246° geschm.; unl. in Lg., l. in Chlf., Ä., Bzl., mehr l. in A., Essigsäure und Aceton. — *4-Isopropylbenzylidenrhodaninsäure*, $C_{13}H_{13}ONS_2$, aus Rhodaninsäure und Cuminaldehyd bei Ggw. von konz. H_2SO_4, rote Nädelchen (aus verd. A.), bezw. gelbes Pulver, F. 154—157°, unl. in Lg., l. in Bzl. und Ä., ll. in Chlf., A., Essigsäure u. Aceton. — *4-Oxy-2-methyl-5-isopropylbenzylidenrhodaninsäure*, $C_{14}H_{15}O_2S_2N = SC[:CHC_6H_2(CH_3)(OH)(C_3H_7)]CONHCS$, aus Rhodaninsäure und Timotinaldehyd (vgl. KOBEK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 2096) in alkoh. Lsg. bei Ggw. von H_2SO_4 oder HCl; lange, wollige Kristalle (aus verd. A.), F. 220—221°, ll. in A., Ä., Essigester, Essigsäure, Aceton, wl. in Bzl. u. Chlf., unl. in Lg. Auch der Timotindialdehyd, $C_6H(OH)(CH_3)(C_3H_7)(CHO)_2$, liefert mit Rhodaninsäure das entsprechende *Kondensationsprodukt:*

$$C_{14}H_{25}O_2NS_2 = SC[:CHC_6H(OH)(CH_3)(C_3H_7)(CHO)]CONHCS,$$

aus A. gelbe Nädelchen, F. 239—240°, l. in A., Ä., Essigester, Aceton, Essigsäure, wl. in Bzl., unl. in Lg., sll. in Chlf. Beide Aldehydgruppen zur Kondensation zu bringen, gelang nicht. — Das aus β-Oxynaphtaldehyd u. Rhodaninsäure erhaltene *Kondensationsprodukt* $C_{14}H_9O_2NS_2 = SC[:CHC_{10}H_6(OH)]CONHCS$ bildet aus w. verd. A. dunkelrote Nädelchen, die bei 210° beginnen, sich zu schwärzen und bei 220° völlig geschm. sind; ll. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton, Essigsäure und A. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 181—85. 4/2.* Siena. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

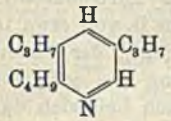
A. Tschitschibabin, *Über die Synthese von Pyridinbasen aus Aldehyden gesättigten Charakters und Ammoniak.* Vf. zeigt zunächst, welche verschiedenen Prodd. bei der Einw. von Ammoniak auf Aldehyde erhalten wurden, indem er die Literaturangaben für Acetaldehyd, Propylaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd und Isovaleraldehyd zusammenstellt. — Eine Aufklärung des Verlaufs dieser verschiedenen Rkk. schien von Wert zu sein. Zunächst hat Vf. einige ältere Arbeiten kontrollierend wiederholt u. gefunden, dafs in allen von ihm untersuchten Fällen, im Gegensatz zu anderen Autoren, bei der Einw. von Ammoniak auf Aldehyde eine trimolekulare Kondensation statthat:

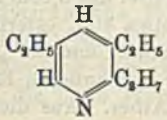


Die Struktur der entstehenden Verbb. ist analog derjenigen, welche DÜRKOPF

und SCHLAUGK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 832; C. **88**. 551) für das aus Propylaldehyd und Ammoniak von WAAGE (Monatshefte f. Chemie **3**. 693; **4**. 708) gewonnene Parvolin aufstellten. — So entsteht aus Acetaldehyd und Ammoniak neben Aldehydkollidin auch in geringer Menge α-Pikolin (vgl. DÜRKOPF und SCHLAUGK, l. c.).

Einw. von Isovaleraldehyd auf Ammoniak. Gemäfs den Angaben von N. LJUBAWIN (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **5**. 339; **6**. 32) konnte das *Valeritrin* vom Kp_{740}. 258—259° als äufserst hygroskopische Base dargestellt werden; D^{20}_0. 0,8833; D^0_0. 0,8981; das Chlorhydrat bildet Kristalle vom F. 82°, das Pikrat solche vom F. 133°. Das Valeritrin gehört aber nicht zu den Hydropyridinbasen (WISCHNEGRADSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 2317), sondern zur Pyridinreihe u. ist gemäfs den Oxydations- u. Reduktionsrkk., welche vom Vf. ausgeführt wurden, *α-Isobutyl-β,β-diisopropylpyridin*, $C_{15}H_{25}N$ (I.). Bei der Reduktion der Verb. nach LADENBURG-WISCHNEGRADSKY mittels A. u. Na erhält man das *Hexahydrovaleritrin*, $C_{15}H_{31}N$, vom Kp. 265°; D^{20}_0. 0,8556; D^0_0. 0,8694; Sirup; zieht gierig CO_2 aus der Luft an. Die Verb. ist eine sekundäre Base. Ausbeute: 60%. — Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{31}N \cdot HCl$, ist in W. wl., in A. und Ä. l. und dient zur Reindarst. der Verb.; F. 286°. — $(C_{15}H_{31}N \cdot HCl)_2PtCl_4$; gelbes Pulver vom F. 203°. — $C_{15}H_{31}N \cdot C_2H_2O_4$; in k. W. wl. Nädelchen vom F. 225°. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ konnten unter einigen Schwierigkeiten Pyridincarbonsäuren erhalten werden, welche auf die obige Strukturformel des Valeritrins weisen.

I. 

II. 

Das *Hydrovaleritrin* LJUBAWINS ist entweder mit Hexahydrovaleritrin, das eine schwierig entfernbare Beimengung enthält, identisch, oder ist eine diesem isomere Verb. — Ein Prod. der dimolekularen Kondensation, welches dem Paraconiin analog zusammengesetzt wäre, konnte nicht isoliert werden, wohl aber eine *Base* $C_{15}H_{27}N$, also mit einer Formel, welche LJUBAWIN dem Valeritrin selbst zuschreibt; Kp_{25}. 170 bis 175°; tertiäre Base, welche keine kristallisierenden Salze gibt. Die Verb. zers. sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, indem hochsiedende, lauchartig riechende Prodd. entstehen.

Einw. von Butyraldehyd auf Ammoniak. Der Aldehyd wird mit einer gesättigten Lsg. von NH_3 in absol. A. ca. 50 Stdn. auf 150° in Einschmelzröhren erhitzt. Es konnte bisher nur eine Base, das *α-Propyl-β,β-diäthylpyridin*, $C_{12}H_{19}N$ (II.), vom Kp_{745}. 242°, D^{20}. 0,9142, D^0_0. 0,9141, isoliert werden; farbloses Öl von einem dem Valeritrin ähnlichen Geruch; ll. in verd. SS. Ausbeute: 40% der Theorie. Die Verb. entsteht durch Kondensation von 3 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Ammoniak und kann mit dem Paradiconiin SCHIFFS (LIEBIGS Ann. **166**. 88) vom Kp. 209—215° nicht identisch sein. Dieses repräsentiert wahrscheinlich ein Gemisch, welches die vom Vf. isolierte Base neben anderen Verbb. enthält. Das Paraconiin von SCHIFF konnte vom Vf. bislang nicht erhalten werden. — Oxydiert man das α-Propyl-β,β-diäthylpyridin mit 2%ig. Kaliumpermanganatlsg., so erhält man die *α,β,β-Pyridintricarbonsäure* vom F. 323° (unter Zers.), welche mit Hilfe des charakteristischen Silbersalzes identifiziert wurde. Durch die B. dieser S. ist die Struktur der Base klargestellt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1229—53. 28/3. 1906. [12/9. 1905.] Moskau. Lab. d. Landw. Inst.) LUTZ.

A. Peratoner und **E. Azzarello**, *Esterifizierung des γ-Pyridons mit Diazokohlenwasserstoffen der Fettreihe.* Veranlafst durch die Arbeit von H. MEYER (S. 557) berichten Vff. schon jetzt über einige Verss., die im Anschlufs an frühere (vgl. PALAZZO, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 244; C. **1905**. II. 1184, sowie

PERATONER u. Mitarbeiter, Estr. aus Giorn. di Scienze Nat. ed Econ. **25**. 239 u. ff.; C. **1905**. II. 678 u. **1906**. I. 1105) im Zusammenhang veröffentlicht werden sollen. Oxypyridine liefern bekanntlich je nach den Versuchsbedingungen entweder O-Äther (Derivate der Enolform) oder N-Äther (Derivate der Ketoform). Nach v. PECHMANN und DEGNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 646; C. **97**. I. 908) sollen bei der Methylierung tautomerer Verbb. mit Diazomethan vorwiegend die Methylderivate derjenigen Formen entstehen, die den stärksten Säurecharakter besitzen, d. h. hauptsächlich die O-Äther. Nach den genannten Autoren bilden eine Ausnahme von dieser Regel die Nitramine. Aber auch das γ-Pyridon reagiert mit Diazomethan vorwiegend unter der schwächer sauren Ketoform. Mit dem weit stärker esterifizierend wirkenden Diazoäthan bildet das γ-Pyridon, entsprechend der v. PECHMANNschen Regel, fast ausschliefslich O-Äther (53% der Theorie).

Das durch wiederholtes Eindampfen von reinstem Pyron mit überschüssigem konz. wss. NH_3 erhaltene u. im Vakuum über H_2SO_4 getrocknete γ-Pyridon wurde (1 g) in einer äth. Diazomethanlsg. (bereitet aus 3 ccm Nitrosomethylcarbamatäthylat) suspendiert. Dasselbe wird dabei zu etwa 46% esterifiziert unter B. von etwa 16% *O-Äther* (14% der theoretischen Ausbeute) und 35% *N-Äther* (32% der Theorie). Die mit Diazoäthan weit energischer verlaufende Esterifizierung des γ-Pyridons ergab etwa 8% N-Äther und 66% O-Äther. Aus diesem Gemisch liefs sich durch einfache Dest. im Vakuum bei 15 mm Druck das *γ-Äthoxypyridin*, C_7H_9ON = $\begin{matrix} CH\text{———}N\text{═══}CH \\ \| \qquad\qquad\quad | \\ CH\text{—}C(OC_2H_5):CH \end{matrix}$, als farblose Fl. von Pyridingeruch, Kp_{15}. 96°, mischbar mit A., aber nicht mit W., gewinnen. Mit Bromwasser liefert dasselbe in alkoh. Lsg. einen voluminösen, durch schweflige S. entfärbbaren Nd. (wahrscheinlich das HBr-Salz eines *Bromsubstitutionsproduktes*), aus w. W. kleine, farblose Nadeln, die bei Zers. mit NaOH ein farbloses, bromhaltiges Öl, l. in Ä., bilden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 139—44. 21/1.* Palermo. Chem. Inst.) ROTH-Breslau.

D. B. Dott, *Die Löslichkeit von Apomorphinhydrochlorid* wird von verschiedenen Autoren verschieden angegeben. Der Grund dafür kann darin zu suchen sein, dafs übersättigte Lsgg. bestimmt wurden, oder dafs das Apomorphinhydrochlorid beim Trocknen auf dem Wasserbade etwas basisch und löslicher geworden ist. Vf. hat die Löslichkeit in W. bei 60° Fahrenheit = 1 : 59, in W. von 25° C. = 1 : 49, in 90%ig. A. = 1 : 51 bestimmt. (Pharmaceutical Journal [4] **22**. 345. 24/3. [21/3*.] Edinburgh.) LEIMBACH.

Physiologische Chemie.

L. Rosenthaler, *Über die Rinde von Pithecolobium bigeminum Mart.* Vf. isolierte aus der Rinde ein *Saponin*, dessen wss. Lsg. durch Bleiacetat u. Bleiessig nicht, wohl aber durch Barytwasser gefällt wurde. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 147 bis 148. 17/3. Strafsburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Strohmer u. O. Fallada, *Über die chemische Zusammensetzung des Samens der Zuckerrübe* (*Beta vulgaris L.*). Die Unters. einer gröfseren Probe von Rübensamen, die beim Dreschen beregneter Samenstauden frei von Hülsen gewonnen worden war, hat folgendes ergeben: Die frischen Samen enthielten 9,66% W., die sandfreie Trockensubstanz enthielt 3,16% Nukleïne, 17,25% Eiweifs, 5,76% Amide, 17,82% Glyceride, 0,96% Phytosterin (Cholesterin), 0,46% Lecithin, 19,58% Stärke (frei von Pentosen), 3,03% Pentosen, 24,70% nicht näher bestimmte N-freie Extraktstoffe, 1,9% Rohfaser, 0,39% Oxalsäure und 4,99% Asche, davon 2,70% P_2O_5,

1,09% K_2O, 0,23% CaO. Vom Gesamt-N der frischen Substanz (3,72%) waren 2,90% in Eiweifsform, davon 2,45% als Reineiweifs, 0,45% als Nukleïn, 0,474% durch Phosphorwolframsäure fällbarer N, 0,067% NH_3-N, 0,164% Amidosäureamid-N und 0,163% Amidosäure-N vorhanden. Das fast vollständig verseifbare Rohfett enthielt nur geringe Mengen an freien Fettsäuren. Die Ggw. von Rohrzucker oder reduzierenden Zuckerarten liefs sich nicht nachweisen. Von der Oxalsäure der frischen Substanz waren 0,14% an Alkalien, 0,21% an CaO gebunden; freie S. war nicht vorhanden. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. u. Landw. **35.** 12—22. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. f. Rübenzucker-Ind.) MACH.

W. Palladin, *Bildung der verschiedenen Atmungsenzyme in Abhängigkeit von dem Entwicklungsstadium der Pflanzen.* Aus den Verss. ergibt sich, dafs das Überwiegen des einen oder anderen Atmungsenzyms (cf. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **23.** 240; C. **1905.** II. 639) in Abhängigkeit von dem Entwicklungsstadium der Pflanze steht. Die anaërobe Atmung herrscht in den embryonalen Organen vor und sinkt mit dem Übergang zum Stadium des aktiven Lebens. Es ist am schwächsten in Organen, die ihr Wachstum eingestellt haben. Die Oxydase fehlt fast vollkommen in den embryonalen Organen; sie tritt mit dem Übergang zum aktiven Leben auf und ihre Menge vermindert sich in den Organen, die ihren Wuchs eingestellt haben. Das Verhältnis der CO_2 der anaëroben Atmung zu der CO_2 der Sauerstoffatmung $\left(\frac{J}{N}\right)$ ist in den untersuchten erfrorenen Pflanzen folgende: Weizenkeime = 1; etiolierte Bohnenblätter = 0,42 und 0,41; etiolierte Bohnenblätter nach Zuckernahrung (gelbe) = 0,33; etiolierte Bohnenblätter nach Zucker- und Lichtnahrung (grüne) = 0,23; altes Blatt von *Plectogyne japonica* = 0,71. — Die Menge der *Oxygenase* ist in den embryonalen Organen minimal; sie steigt mit dem Übergange zum aktiven Leben und sinkt in den Organen, die ihren Wuchs eingestellt haben. — Der als Atmung berechnete Gasumsatz mufs als das Resultat aller durch die gemeinsame Arbeit mehrerer Enzyme bewirkten Vorgänge aufgefafst werden. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24.** 97—107. 28/3. [19/2.] St. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Institut der Universität.) RONA.

Francis L. Usher und **J. H. Priestley**, *Studie über den Mechanismus der Kohlensäureassimilation in grünen Pflanzen.* Zunächst wurden die Angaben von BACH (C. r. d. l'Acad. des sciences **116.** 1145) wonach beim Durchgang von CO_2 durch eine 1,5% Uranacetatlsg. bei Einw. des Sonnenlichtes ein Nd. aus einem Gemisch aus Uranperoxyd und niederen Oxyden bestehend entsteht und die Lsg. Formaldehyd enthält, nachgeprüft und bestätigt. Die Menge der Zers. während drei Wochen in sehr klarem Wetter war jedoch ungemein gering. Um die Geschwindigkeit der Rk. zu erhöhen, wurden die Verss. mit starken Konzentrationen von CO_2 ausgeführt. 40 cm lange und 8—10 mm weite Röhren aus Jenenser Glas waren zu $^3/_4$ mit 1,5% Uranacetatlsg. gefüllt, in flüssiger Luft gekühlt und CO_2 eingeleitet, dann versiegelt und dem vollen Sonnenlicht ausgesetzt. Bei Erwärmen auf Lufttemperatur begann in 15 Minuten die B. eines Nd., in 24 Stunden war die Rk. beendet. Auf diese Weise wurde Uranperoxyd und *Ameisensäure*, aber kein Formaldehyd erhalten. 2% Lsg. von Uransulfat verhielt sich ebenso wie das Acetat. In Kontrollverss. mit Uranlsg. und CO_2 im Dunkeln, wie mit CO_2-freier Lsg. im Licht entstand kein Nd. — Wird im ersten Stadium der CO_2-Assimilation durch die Pflanze in ähnlicher Weise Formaldehyd und ein Peroxyd gebildet, so mufs ersteres wegen seiner Giftigkeit rasch weiter umgewandelt, letzteres unter O-Entw. zers. werden. Die O-Abscheidung ist nach den Unterss. des Vff. auf ein H_2O_2 zers. Enzym zurückzuführen, das sie aus *Elodea* durch Digestion der bei 30° getrockneten Pflanze mit W. von 30° während 48 Stunden und Fällung mit einem Überschufs

von absol. A. auch extrahieren konnten. Das auf diese Weise erhaltene, hellbraune Pulver enthält Distase, zers. wss. Lsg. von H_2O_2 energisch. Bei der Prüfung von einer grofsen Zahl Gefäfskryptogamen und Phanerogamen aller Hauptgruppen konnte in allen Fällen die Fähigkeit H_2O_2 katalytisch zu zers. nachgewiesen werden, wenn auch die Energie der Zers. in den verschiedenen Gruppen sehr verschieden ist. Auch in etiolierten Blättern und in Kartoffelknollen tritt das Enzym auf.

Um die Ggw. von *Formaldehyd* in der Pflanze nachzuweisen, wurden gesunde Elodeasprosse 30 Sekunden in sd. W. getaucht, um das Protoplasma und die Enzyme abzutöten, und dann in mit CO_2 gesättigtem W. dem Sonnenlicht ausgesetzt. In einigen Stunden war die grüne Farbe der Blätter gebleicht und nach Eintauchen der gebleichten Sprosse in fuchsinschweflige Säure trat Rotfärbung auf. Das in derselben Weise behandelte grüne Material rief keine Färbung hervor: in den getöteten, gebleichten Blättern war also eine Substanz von der Natur eines Aldehyds vorhanden. Nach der Ansicht der Vff. oxydiert hier das sonst zersetzte H_2O_2 das Chlorophyll zu einer farblosen Substanz, während sich gleichzeitig die der zur Zerstörung des Chlorophylls erforderlichen H_2O_2-Menge äquivalente Formaldehydmenge anhäuft. Um die Anwesenheit von Formaldehyd sicherzustellen, wurden die getöteten und gebleichten Blätter 12 Stunden lang in Anilinwasser gelegt und mkr. untersucht. Getötete und einfach durch H_2O_2 entfärbte Blätter wurden ebenso behandelt. Im ersten (nicht im letzteren) stellten sich die entfärbten Chloroplasten als Zentren von Haufen wohlausgebildeter Kristalle dar, die im Aussehen dem Methylenanilin glichen. Sie sind l. in verd. Mineralsäuren und in w. A., aus dem sie in der Kälte in den Zellen wieder auskristallisieren. — Um den Formaldehyd aufserhalb der Pflanze zu gewinnen, wurden grofse Mengen *Ulva* u. *Enteromorpha* getötet, in CO_2-Lsg. gebleicht und der Dampfdest. unterworfen, das Destillat in zwei Teile geteilt, und zu dem gröfsten Teil Anilinw. gefügt. Der nach einiger Zeit sich bildende Nd. schm. 3° oder 4° unter dem F. des künstlich dargestellten Methylenanilin. Der zweite Teil wurde mit NH_3 auf dem Wasserbad eingedampft, der in W. gel. und mit Bromwasser behandelte Rückstand gab das charakteristische Tetrabromderivat vom Hexamethylentetramin. Weitere Verss. zeigen, dafs das Protoplasma des Chloroplasten das Formaldehyd kondensierende Agens ist, wie auch, dafs eine gewisse Menge H_2O_2 zers. wird, wenn durch Chlf. nur das Protoplasma, nicht die Enzyme abgetötet wurde. — Für die Photosynthese aus CO_2 und W. in der Pflanze sind wesentlich 1. die Lebenstätigkeit des Protoplasma, 2. Ggw. katalysierender Enzyme, 3. Ggw. von Chlorophyll. (Proc. Royal. Soc. London **77**. Serie B. 369—76. 27/3. [18/1.*] Bristol. Chem. and Bot. Departments. Univ. Coll.)

RONA.

J. A. Craw, *Über die Filtration von Kristalloiden und Kolloiden durch Gelatine, mit besonderer Berücksichtigung des Verhaltens der Hämolysine.* (cf. Proc. Royal Soc. London **76**. Serie B. 179; C. **1905**. II. 150; Z. f. physik. Ch. **52**. 569; C. **1905**. II. 777.) Feuchte Gelatinefilter sind partiell (durch einen trockenen Luftstrom) getrockneten vorzuziehen. Die ersteren filtrieren gleichmäfsiger, und die Verdünnung des Filtrats durch das in der Gelatine enthaltene W. kann zum grofsen Teil vermieden werden, indem die zur Fällung der PASTEUR-CHAMBERLAND-Kerzen benutzte Gelatine in der zu filtrierenden Fl. gelöst wird. Unter konstantem Druck absorbiert die Gelatine des Filters W., u. ihre Porosität nimmt gradatim ab. Gelatine von bestimmter Konzentration besitzt augenscheinlich eine spezifische Durchlässigkeit für verschiedene Kristalloide u. Kolloide; sie ist hoch, aber nicht vollkommen für die Kristalloide NaCl, KJ und Buttersäure, sie ist niedrig, aber nicht Null für die Kolloide Ferrihydroxyd, Serum u. l. Stärke. Wird die Filtration weitergeführt, so gehen die Kristalloide in steigender Konzentration durch, während die der Kolloide rasch auf Null sinkt. Die gleichzeitige Filtration von zwei Substanzen ver-

mag ihre spezifische Durchlässigkeit zu beeinflussen; so ändert z. B. Buttersäure die Durchgänglichkeit von NaCl, Jod die von KJ. — Änderung der Gelatine beeinflufst die Durchgänglichkeit; so ist z. B. mit Formalin behandelte Gelatine weniger durchgängig für NaCl, als gewöhnliche, u. 15%ig. Gelatine ist weniger durchgängig für Megatheriumlysin als 7,5%ig. Änderung im Druck verursacht grofse Änderung in der Durchgängigkeit. Plötzliche Verminderung des Druckes veranlafst ein hoch konz. Filtrat sowohl bei Kristalloiden, als bei Kolloiden, während allmählicher Nachlafs des Druckes praktisch ohne Wrkg. ist. Substanzen, die die Gelatine färben, wie Neutralrot und Jod, geben hingegen Filtrate von niedriger Konzentration bei Druckverminderung. Die Filter liefsen bei dem meist angewandten Druck von 100 Atmosphären 0,5—2 ccm, bezw. 5—20 Tropfen in der Minute durch; Amylalkohol und Buttersäure erhöhen, wie die Verss. zeigen, die Menge des Filtrats. — Ein Teil der Befunde läfst sich durch die mechanische Anschauung der Verstopfung der Gelatineporen erklären, doch müssen auch chemische Beziehungen zwischen der Gelatine u. den zu filtrierenden Substanzen in Betracht gezogen werden, u. wahrscheinlich ist es am meisten befriedigend, die Wrkg. der Gelatine auf die untersuchten Lsgg. im wesentlichen als eine Adsorptionserscheinung aufzufassen. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 311—31. 27/3. [1/2.*] Lister Inst. of Preventive Medicine und London Hospital Medical Coll.) RONA.

Hugo Marx, *Über die Wirkung des Chinins auf den Blutfarbstoff.* Läfst man 15—20% wss. Lsg. von Chinin (Chininum hydrochloricum) auf frisches Leichenblut einwirken, so dafs nach dem Chininzusatz eine 20%ig. Blutlsg. entsteht, so nimmt das Blut nach zweimal 24 Stunden einen braunrötlichen Farbenton an, und es ist im Spektroskop neben dem Oxyhämoglobinstreifen ein breites Band im Rot festzustellen. Nach weiterem Zusatz der gleichen Menge h. gesättigter Chininlsg. wird nach weiteren 3—4 Tagen die Farbe der Blutlsg. vollkommen braun, im spektroskopischen Bilde bleibt nur das starke Band im Rot, aufserdem beginnt die B. braungoldiger, makroskopisch sichtbarer Kristalle, die allmählich sehr reichlich wird. Die Kristalle haben etwa die Gestalt eines Mauerpfeileraufsatzes oder eine Zeltform; sie zeigen in hinreichend starker Schicht ebenfalls das Band im Rot. Ähnliche Resultate erhält man, wenn man Chinin auf Lsgg. aus getrocknetem Blut einwirken läfst. Bei Einw. von 20% Chininlsg. auf Acethäminkristalle entsteht eine klare, dunkelbräunliche Lsg., die nur den breiten Streifen im Rot zeigte. Das Band liegt zwischen C und D, $\lambda = 628—596$. Entsprechend der Wellenlänge 509 beginnt eine absol. Verdunkelung. Aus der aus Acethämin gewonnenen dunkelbraunen, konz. filtrierten Lsg. scheiden nach einigen Tagen grofse, braunrötliche Konglomeratkristalle aus, die u. Mk. rubinendunkelroten Glanz und spektroskopisch das charakteristische Band im Rot zeigen. Die Kristalle geben Fe-Rk. — Wird reines, salzsaures Hämatoporphyrin in h., konz. Chininlsg. gel., so fällt das Chinin wieder in Drusen von Chininnadeln aus, die, unter Entfärbung der Hämatoporphyrinlsg., die Lilafärbung der Lsg. annehmen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 460—64. 4/4. Berlin. Unterrichtsanstalt für Staatsarzneikunde der Univ.) RONA.

M. Henze, *Chemisch-physiologische Studien an den Speicheldrüsen der Kephalopoden: Das Gift und die stickstoffhaltigen Substanzen des Sekretes.* Octopus vulgaris und macropus, ferner Eledone moschata enthalten in den hinteren Speicheldrüsen einen Giftstoff, der sich durch Macerieren mit 98%ig. A. extrahieren läfst. Er ist kochbeständig. Das Gift läfst sich im Dampfstrom übertreiben. Es fällt mit den Alkaloidreagenzien und wurde zum Teil in weifsen, kristallin. Blättchen, zum Teil als Firnis erhalten. Es wirkt auf Krustaceen. Aufser diesem Produkt finden sich noch zwei stickstoffhaltige Stoffe im Sekret dieser Drüsen. Der eine

ist Taurin, der andere fällt mit Alkaloidreagenzien und kristallisiert in spiefsigen Nadeln, die in W. ll. sind, swl. in A. Mit SS. gibt das Prod. gut kristallisierbare Salze. Das Goldsalz ist ll. in W. und A. Vf. fafst die betreffenden Drüsen als Exkretionsorgane auf. (Centr.-Bl. f. Physiol. **19.** 986—90. 24/3. Neapel. Chem. Abt. d. zool. Station.) ABDERHALDEN.

L. Hugounenq u. **Albert Morel**, *Über das Hämatogen und die Bildung von Hämoglobin.* (cf. S. 147.) Durch Hydrolyse des *Hämatogens* entsteht ein schwarzes Pigment (7%) von der Zus.: C 65,9%, H 4,37%, N 6,67%, Fe 2,6% wenig Asche, Schwefel und Phosphor enthaltend. Vff. nennen es *Hämatovin.* Es ist möglich, dafs das Hämatogen und das Hämatovin nicht nur in dem mehr oder weniger entwickelten Hühnerei vorhanden ist, sondern auch beim Erwachsenen ein Entwicklungsstadium des Hämoglobins darstellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142.** 805—6. [26/3.*].) RONA.

Th. Bokorny, *Notiz über die Giftigkeit einiger Anilinfarben und anderer Stoffe.* Vf. benutzte zu den Verss. Safranin, Viktoriablau, Methylenblau, Alizarinblau und andere Farbstoffe, die er auf Hefen, Bakterien, Infusorien etc. einwirken liefs. Zum Vergleich wurde noch ein Versuch über die Wirkung des Strychnins angestellt. Die Anilinfarben wirken auf die Mikroorganismen durch ihr Färbungsvermögen schädlich ein. Der Farbstoff verbindet sich noch bei grofser Verdünnung der Lsg. mit dem Protoplasma; ist ein gewisses Mafs der Anlagerung erreicht, dann tritt der Tod ein. Es wurde nicht entschieden, ob es sich hierbei um eine chemische Verb. oder blofse Absorptionserscheinung des Farbstoffes handelt. Jedenfalls ist die Wrkg. des Farbstoffes bei genügender Anlagerung eine ebenso sicher tödliche, als die des Strychnins. Letzteres kann im Vergleich zu den Anilinfarben sogar noch als relativ schwaches Gift für Mikroorganismen bezeichnet werden, weil bei Verdünnung von 1 : 100000 keine Spur von Rk. mehr eintritt, während die Anilinfarben bei dieser Verdünnung noch aufgesammelt werden und das Protoplasma schliefslich zum Absterben bringen. (Chem.-Ztg. **30.** 217—19. 14/3.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Luigi Montemartini, *Über Wurzelknollen von Datisca cannabina L.* Die von TROTTER (Bull. Soc. Botanica Ital. **1902.** 50) entdeckten Knöllchen an Datisca cannabina L. sind von diesem (vgl. auch LUTZ, Les microorganismes fixateurs d'azote, Paris 1904) für analoge Bildungen der bei den Leguminosen beobachteten Knöllchen gehalten worden. Nach Vf. bestehen jedoch grofse morphologische und anatomische Unterschiede. Auch ist der in den Knöllchen von Datisca lebende Mikroorganismus verschieden von dem bekannten Bacillus radicicola der Leguminosen. U. Mk. stellt der neue Bacillus dicke, starke Stäbchen, 4—5 μ lang und 0,8—1 μ dick, dar, die sich mit den gewöhnlichen Anilinfarben, besser jedoch mit dem Gentianviolett nach der Formel von EHRLICH färben. Sie entwickeln sich gut, aber sehr langsam auf den gewöhnlichen Nährböden, besser jedoch bei Ggw. eines Extraktes von Wurzel- oder anderen Organen von Datisca mit 10% Gelatine. Das Temperaturoptimum liegt zwischen 25—30°. Bezüglich der einzelnen Kulturverss. auf Agar, Gelatine, Bouillon, Kartoffeln sei auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15.** I. 144—46. 21/1.* Rom. Botan. Institut.) ROTH-Breslau.

H. Bechhold und **P. Ehrlich**, *Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Desinfektionswirkung. Ein Beitrag zum Studium der „inneren Antisepsis".*

Als Vorarbeit zur Lsg. der Aufgabe der innerlichen Desinfektion des Organismus haben Vff. versucht, die Beziehung zwischen den wichtigsten chemischen Gruppen organischer Substanzen und deren Desinfektionswrkg., so weit sie sich als relativ ungiftig und als nicht eiweifsfällend erwiesen, festzustellen. Die Verss. wurden hauptsächlich an Diphtheriebacillen, daneben auch an anderen pathogenen Bakterien (B. coli, pyocyanaeus, typhi, Strepto-, Staphylokokken) ausgeführt; geprüft wurden mit Phenol verwandte Substanzen. Die Verss. ergaben zunächst, dafs Einführung von Halogen (Cl, Br) in Phenol die Desinfektionskraft entsprechend der Zahl der Halogenatome steigert (1 Mol. C_6Br_5OH hat die gleiche Wrkg. auf Diphtheriebacillen wie 500 Mol. Phenol). Ferner steigert die Einführung von Alkylgruppen in Phenol, bezw. Halogenphenole, wie die Verb. zweier Phenole, bezw. Halogenphenole direkt oder durch Vermittlung einer CH_2-, CHOH-, $CHOCH_3$- oder $CHOC_2H_5$-Gruppe, die Desinfektionskraft. Hingegen vermindert die Verb. zweier Phenolgruppen durch CO oder SO_2, wie die Einführung von CO_2H in den Kern, die Desinfektionskraft. — Von den von Vff. neu gefundenen Desinficientia sind hervorzuheben das praktisch sehr wenig giftige *Tetrabrom-o-kresol* (hemmt die Entw. von Diphtheriebacillen in Verdünnungen von 1 : 200000; tötet diese in 1%ig. Lsg. in weniger als 2 Min.), das *Tetrachlor-o-diphenol*, das *Tetrabrom-o-diphenol* (beide etwas giftig; entwicklungshemmend auf Diphtherie bis 1 : 640000, abtötend in 1%ig. Lsg. auf Diphtherie in weniger als 2 Min.), *Hexabromdioxydiphenylcarbinol* (praktisch ungiftig; entwicklungshemmend auf Diphtherie 1 : 200000, abtötend in 1%ig. Lsg. auf Diphtherie in 2 bis mehr als 10 Min. — Ist gegen Wasserbakterien wenig wirksam). — Die Giftigkeit des Phenols — geprüft an weifsen Mäusen — sinkt zunächst durch Einführung von Halogen, steigt dann wieder an, um bei Tribrom- und Trichlorphenol etwa die gleiche Höhe wie bei Phenol zu erreichen, und steigt im Tetra- u. Pentahalogenphenol stark an. Einführung der CH_3-Gruppe kompensiert die Giftwrkg. des Halogens. Die Wrkg. der neu gefundenen Desinficientia wird im Serum hochgradig gehemmt, womit auch zusammenhängt, dafs die innere Desinfektion mit diesen Mitteln — geprüft wurde Tetrabromhydrochinonphtaleïn, Hexabromdioxydiphenylcarbinol etc. besonders gegen Diphtherie an Meerschweinchen, Kaninchen, Tetrabrom-o-kresol gegen Streptokokken an weifsen Mäusen — nicht gelang. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 173—99. 17/3. [31/1.] Frankfurt a. M. Inst. f. experimentelle Therapie.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Henry Kraemer, *Die Verwendung metallischen Kupfers zur Reinigung des Trinkwassers.* In Ergänzung des früheren Referates (Amer. Journ. Pharm. **77**. 265; C. **1905**. II. 156) sei noch folgendes mitgeteilt. Eine Kupferplatte oder Kupferfolie von 1 qcm auf 1 l W. konnte Typhus- und Colibakterien innerhalb 2—4 Stdn. vernichten. Die Einw. des Kupfers auf Typhusbacillen ist stärker, als auf Colibakterien. Erstere gehen auch zu Grunde, wenn W. durch Filter hindurchgeht, die mit Kupfernuten versehen sind. Wurde Kupferfolie in destilliertes W. 5 Min. eingetaucht, so gingen die darin eingesäten Bakterien zu Grunde. Das Kupfer scheint sich in kristalloider Form im W. zu lösen u. besitzt dann die Fähigkeit, in die Bakterienzelle zu diffundieren und toxisch zu wirken. Gewisse Organismen sind geringen Kupfermengen gegenüber sehr empfindlich. — Die Reinigung des W. durch metallisches Kupfer ist schon deshalb unbedenklich, weil es sich um viel geringere Mengen Cu handelt, als in solchen Pflanzen sich vorfinden, die ohne Schädigung genossen werden. (Amer. Journ. Pharm. **78**. 140—44. März. Philadelphia.) PROSK.

A. Rodet, *Experimente über den antiseptischen Wert der gewöhnlichen Seife.* Vf. legt die Ansichten dar, welche in der Literatur über die antiseptische Wrkg. der Seifen vorliegen. Diese weisen grofse Differenzen auf; viele sprechen der Seife jeden desinfektorischen u. antiseptischen Wert ab, einige erkennen diesen nur den parfümierten Seifen zu. Vf. hat daher die Verss. wieder aufgenommen u. zunächst mit weifser Natronseife (Marseiller Seife) gearbeitet. Nach ihm stammen die abweichenden Resultate daher, dafs die Untersucher nicht dieselbe Seifenart benutzten; auch die Zus. des Nährbodens war sehr verschieden, wodurch zwischen der Seife und den organischen Bestandteilen des Nährbodens sehr verschiedene chemische Rkk. eintreten konnten. Auf Peptonnährbouillon hinderte schon 0,166 ‰ Seifenzusatz das Wachstum von Staphylokokken, 5 ‰ dasjenige des Typhusbacillus; letzterer wird dadurch nach 48 Stdn. getötet. Vf. sieht in der Veränderung der Alkalität des Nährbodens eine Ursache mit für die Beobachtung, dafs mitunter geringere Seifenmengen intensiver wirkten, als gröfsere. Durch die Umsetzungen zwischen Seife und den organischen Stoffen der Nährbouillon kann man die Beobachtung erklären, dafs die Minimal- und Maximaldosen, die das Wachstum der Kokken hindern, bezw. letztere vernichten, weit auseinander liegen. Die 5 %ige Seifenlsg. ist im Stande, schon nach kurzer Zeit die Anzahl der in Nährbouillon gewachsenen pathogenen Keime aller Art stark zu vermindern und nach einigen Stunden sicher zu töten. Die Wrkg. wird durch Steigerung der Temperatur der Lsg. auf 37° stark erhöht. (Journ. de la Parfum. et Savonnerie franç. **1905**. Nr. 24 u. 25; **1906**. Nr. 1; Parfümeur **6**. 188—89. 21/2. 197. 7/3. 205—6. 21/3. Montpellier. Inst. Bouisson-Bertrand.) Proskauer.

C. Jacobj u. H. Walbaum, *Zur Bestimmung der Grenze der Gesundheitsschädlichkeit der schwefligen Säure in Nahrungsmitteln.* Mittels Sonde per os oder durch direkte Injektion in den Magen u. Darm wurden Katzen 0,3, 0,2 u. 0,1 % wss. Lsgg. freier schwefliger S. beigebracht. Lsgg. von 0,3 % zeigten deutliche Ätzung, bei der von 0,1 % fehlte die n. Transparenz der Schleimhaut. Weitere Verss. zeigten, dafs schon 30, selbst 10 mg freier schwefliger S. in 2 %ig. Lsg. (per os mit 0,2 % HCl eingeführt) bei Katzen genügten, um Reizung, Zittern, Schmerzen im Leibe, Durchfälle zu erzeugen; dieselben Erscheinungen traten auch bei Einführung von 60 oder auch 40 mg in 0,04 %ig. Lsg. ein. Die an Menschen angestellten 34 Verss. ergaben, dafs in 0,05 % wss. Lsg. (unter Zusatz von 0,2—0,3 % HCl) nach 50 u. selbst 25 mg — in einzelnen Fällen schon 20 und 10 mg — freier schwefliger S. meist Wärme, Druck, Schmerz im Magen, Aufstofsen, Durchfälle auftreten. Jedenfalls müssen Gaben von 10 mg in 0,04 %ig. Lsg. als eine subjektiv wahrnehmbare Störung bedingende angesehen werden. — Flimmerbewegungen der Froschmundschleimhaut verschwanden bei freier SO_2 zu 0,065 % (in physiologischer NaCl-Lsg.) sofort; zu 0,036 % nach 1 Minute; zu 0,012 % nach 20 Minuten; zu 0,006 % nach 48 Minuten. Bei Natriumsulfitlsg. (mit 0,4 % SO_2) erst nach 48 Minuten; zu 0,24 % erst nach 1 Stunde. Die Wirksamkeiten von Natriumsulfit, HCl u. SO_2 verhalten sich, die Flimmerbewegung betreffend, wie 1 : 22 : 66. — Es ist anzunehmen, dafs das Epithel der Magenschleimhaut durch Lsgg. von freier SO_2 unter 0,04 % bereits geschädigt wird. — Um zu erfahren, wieweit die im Magen n. vorkommende 0,2—0,3 %ig. HCl und durch die Gärung eventuell entstehende Milchsäure, sowie CO_2 ein Freiwerden von SO_2 aus ihren Verbb. bedingen, wurde im H-Strom, bei vermindertem Druck und 38°, aus Lsgg. von Natriumsulfit unter allmählichem Zusatz der betreffenden S. die freiwerdende SO_2 abdestilliert u. nach Haas bestimmt. Die Verss. ergaben, dafs 0,3 % HCl, 0,75 % Milchsäure, sowie ein durchgeleiteter CO_2-Strom innerhalb 1—2 Stdn. aus 50—100 ccm, 20—60 mg SO_2 als *Natriumsulfit* enthaltender Lsg. 92—99 % freie S. in die Vorlage überzuführen erlaubt. Aus einer Lsg. von *glucose-*

schwefliger S. (in 50 ccm 33 mg SO_2 enthaltend) destillierten nach Zusatz von 100 ccm 0,3%ig. HCl 69—99% als freie SO_2 innerhalb $1^1/_2$—2 Stunden über, aus 50 ccm einer Lsg., die 72 mg SO_2 als *aldehydschweflige* S. enthielt, nur 14,8%.

Es kann wohl angenommen werden, dafs alle nach Aufnahme von schwefligen Säureverbb. auftretenden und vom Magen und Darm ausgehenden Erscheinungen ihren Grund lediglich in dem Wirksamwerden freigewordener SO_2 haben. Nach den gefundenen Tatsachen kann ein Gehalt geschwefelter Nahrungsmittel an organisch gebundener SO_2 von 120 mg auf 100 g Ware nicht als unbedenklich für die Gesundheit angesehen werden, wie es im Erlafs des preufsischen Kultus- und Handelsministeriums vom 1/1. 1904 geschieht. Als höchstes zulässiges Mafs würde sich, wenn man die subjektiv noch wirksame Konzentration und die absol. Menge freier SO_2 zu Grunde legen wollte, 5 mg in einer Konzentration von 0,02% ergeben, doch auch dieser Wert kann der Anforderung, jede Gesundheitsstörung auszuschliefsen, nicht genügen. Es ist daher zu empfehlen, jeden direkten Zusatz von SO_2 oder ihrer Salze zu Nahrungs- u. Genufsmitteln zum Zweck der Konservierung oder Schönung prinzipiell zu untersagen und den Gebrauch der SO_2 nur auf ein mäfsiges Schwefeln der für die Aufnahme von Nahrungsmitteln bestimmten Behälter zu beschränken. Wie Unterss. der Vff. zeigen (cf. Original), ist im letzteren Falle die aufgenommene SO_2-Menge zu gering, um Schädigung der Gesundheit hervorzurufen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 421—38. 4/4. Göttingen. Pharmakolog. Inst.) RONA.

W. G. Tice und **H. C. Sherman**, *Proteolyse in durch Formaldehyd konservierter Milch.* Vff. haben Milchproben, die jede 0,07—0,10% Formaldyd enthielten und in dicht verschlossenen Flaschen 11—43 Monate lang bei Laboratoriumstemperatur in zerstreutem Tageslichte gestanden hatten, nach der von VAN SLYKE und HART (New-York. Agrik. Exper. Stat. Nr. 215. 81; C. **1903**. I. 672) angegebenen Methode zur Best. proteolytischer Verbb. untersucht. Die in den Proben eingetretene, sehr weitgehende Proteolyse entspricht im wesentlichen der durch Galaktase (vgl. BABCOCK u. RUSSELL Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **3**. 615; **6**. 22. 45. 79; C. **98**. I. 268; **1900**. I. 430. 508. 560) hervorgerufenen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 189—94. Febr. Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.) ALEXANDER.

Constantino Gorini, *Bakteriologische Untersuchungen über den Gorgonzolakäse.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 396; C. **1905**. II. 1813.) Charakteristisch für *Gorgonzolakäse* ist die Ggw. grünlicher Flecken im Innern der Käsemasse. Diese Flecken werden von einem Penicilliumpilz erzeugt. In der Käsereitechnik pflegt man aber, um die B. dieser charakteristischen Flecken zu beschleunigen, an mehreren Stellen zu punktieren, um die Luft mehr durchdringen zu lassen, da dadurch die Entw. des Schimmelpilzes begünstigt wird. Man beobachtet aber oft auch anders gefärbte Flecken im Gorgonzolakäse, die seiner Verbreitung, besonders aufserhalb Italiens, sehr schaden. Eine anormale vielfach bemerkte Rosa- bis Rotfärbung rührt nun nach Isolierungs- u. Kulturverss. vom Vf. von der Ggw. eines Bacillus vom Typus des Bac. lactis erythrogenes Hüppe her. Die Ursachen zu diesen anormalen Färbungen sind in der unvorsichtigen Art des Punktierens mit oft unsauberen Nadeln zu suchen, wodurch auch andere Verschlechterungen des Käses in seiner Konsistenz, im Geruch, Geschmack etc. bewirkt werden können. Jedenfalls wird man bei der grofsen Ausfuhr an Gorgonzolakäse aus Italien und bei der ihm drohenden Konkurrenz, besonders durch Rocquefort- u. Stiltonkäse vor allem auf Beseitigung von Mifsständen bei seiner Herst. bedacht sein müssen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 298—301. 4/3.* [13/2.] Bakteriolog. Lab. Mailand. Kgl. höhere Agrikulturschule.) ROTH-Breslau.

E. Kayser und **E. Manceau**, *Über die Krankheit des Zähewerdens der Weine.* Vff. haben aus jungen Weifsweinen der Champagne, Vendée und Yonne, welche zähe geworden waren, den Erreger dieser Krankheit in üblicher Weise isoliert. Der fragliche Mikroorganismus zeigt gewisse Ähnlichkeit mit dem Mannitferment von GAYON, unterscheidet sich aber von demselben vor allem durch die schleierlose Trübung der Kulturen. Die Form des neuen Fermentes ist eine deutlich stäbchenförmige, der Charakter ein mehr anaerober. Das Temperaturoptimum liegt bei etwa 30°; durch 15 Minuten langes Erhitzen auf 50—55° werden die Bacillen getötet. In einer Nährlsg., welche 10 g Pepton, 10 g Lävulose, 0,5 g Kaliumphosphat u. 0,1 g $MgSO_4$ pro l enthielt, erzeugte das Ferment aus 100 g Lävulose 60—62 g Mannit, 20—23 g Milchsäure, 11—12 g Essigsäure mit Spuren höherer Fettsäuren, 3—4 g CO_2 u. 1,5—2 g A. H entwickelt sich nicht. Pro l Nährlsg. bildete sich 0,040 g NH_3. Glucose an Stelle von Lävulose gärte weniger gut unter B. von Milchsäure, Essigsäure u. A. Saccharose an Stelle von Lävulose wurde in der schwach sauren Nährlsg. invertiert, wobei die Lävulose zuerst verschwand. Laktose an Stelle von Lävulose wurde ebenfalls angegriffen. Ammoniumsalze, Harnstoff, Glykokoll, Asparagin, Allantoin, Eieralbumin, Hausenblase eignen sich nicht als N-Nahrung. Die Nährlsg. wird noch bisweilen zähflüssig, wenn sie pro l einen Zusatz von 1,5 g Weinsäure oder Äpfelsäure, 1 g Citronensäure oder 1,5 g Bernsteinsäure erhält; bei einem höheren Gehalt an diesen SS. nimmt das Wachstum des Fermentes sehr rasch ab. Essigsäure ist bei zehnfach höheren Mengen noch ohne Einflufs. Alkohol wirkt den erwähnten SS. analog. Ein Zusatz von 1,5 g Kaliumbitartrat ist nicht schädlich, indessen wird die Fl. nicht mehr zähe, obgleich selbst bei einem Zusatz von 6 g pro l ein Wachstum des Fermentes deutlich wahrnehmbar ist.

Ein zuckerhaltiger, besonders lävulosehaltiger Wein kann nur dann zähe werden, wenn seine Zus. die Entw. des Mikroorganismus begünstigt. Wichtig sind hierbei freie S., Alkohol, N-haltige, organische Substanzen u. Kaliumsalze. Die langsam gärenden Weine, z. B. gewisse Weine der Champagne, sind dem Mikroorganismus sehr ausgesetzt, weil die in ihnen enthaltene CO_2 das Ferment gegen die Wrkg. des Luftsauerstoffs schützt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 725—27. [19/3.*].) DÜSTERBEHN.

W. Seifert, *Über die Veredelung des Gelägerbranntweines.* Den Hauptbestandteil des im jung vergorenen Wein entstehenden Absatzes bildet die Hefe; man bezeichnet ihn als „Geläger" oder „Lager". Vf. stellte es sich zur Aufgabe, ein Verf. ausfindig zu machen, das es ermöglicht, den Gelägerbranntwein in möglichst einfacher Weise von Önanthäther und Fuselölen gröfstenteils zu befreien u. dadurch dem Weinbranntwein in seiner Qualität näher zu bringen. Die Verss., mit Holzkohle diesen Zweck zu erreichen, führten zu keinem nennenswerten Erfolg. Die Ausscheidung der Fuselöle durch Vermischen des Rohsprits mit Salzlsgg. bestimmter Konzentration liefs zwar einen Branntwein von gröfserer Reinheit erzielen, diese Entfuselung ist jedoch sehr umständlich. Dieselbe gelang dadurch, dafs der ursprünlich 46-grädige Branntwein, mit der gleichen Menge W. verd., in einem SEITZschen Cylinderfilter über Asbest und $MgCO_3$ filtriert wurde. Dadurch wurde die ölige Trübung beseitigt. Der so gröfstenteils entölte Branntwein wurde nochmals in den Brennapp. gebracht, und über direkter Feuerung ungefähr der 4. Teil abdestilliert, während der nachher übergehende Teil, der schon sehr alkoholarm und weniger rein ist, gesondert aufgefangen wurde. Der jetzt erhaltene Branntwein enthielt 70 Vol.-% A. und trübte sich erst bei Verdünnung mit der 3-fachen Menge W. Mit W. auf 56 Vol.-% gebracht, besafs er nunmehr den Geschmack und Geruch eines frischgebrannten Weinbranntweines.

Behufs Filtration des verd., trüben Gelägerbranntweines kann man das $MgCO_3$

gleich mit dem Asbest in einer kleinen Menge des zu filtrierenden Branntweines verrühren und diese Aufschwemmung auf das Filter bringen, worauf das Filter mit einer weiteren Menge Branntwein beschickt wird. — Eine wenn auch weniger vollständige Veredelung des Gelägerbranntweines kann man bereits erzielen, wenn der beim Brennen des Gelägers erhaltene, schwache, aber an Önanthäther reiche Branntwein (Lutter) nach genügender Abkühlung mit der angemessenen Menge W. verd., über Asbest u. $MgCO_3$ filtriert und dann erst neuerdings gebrannt wird. In gleicher Weise läfst sich mit einer kleinen Abänderung des Verf. auch der Tresterbranntwein veredeln. (Mittlg. a. d. Chem. Vers.- u. Hefereinzuchtlab. K. K. höhere Lehranst. f. Wein- u. Obstbau in Klosterneuburg **1906**; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

A. Kickton, *Versuche über die Aufnahme von schwefliger Säure durch in schwefelsäurehaltiger Luft aufbewahrtes Fleisch.* Vf. hat Verss. zur Entscheidung der Frage angestellt, ob durch Aufbewahren von Fleisch in Räumen, die durch Verbrennen von Schwefel geschwefelt werden, SO_2 ins Fleisch gelangen kann. In der Tat nahm Fleisch bereits nach der ersten Schwefelung nicht unerhebliche Mengen von SO_2 auf, u. zwar in der äufseren Schicht prozentual fast die fünffache Menge, wie im inneren Anteil. Nach jeder weiteren Schwefelung vermehrte sich der Gehalt an SO_2 sowohl in der äufseren Schicht wie im inneren Anteil bedeutend. Doch glichen sich die Unterschiede mehr aus. Bei einem gröfseren Stück liefs sich in den inneren Anteilen des Fleisches bis zur vierten Schwefelung qualitativ mit Kaliumjodstärkepapier keine SO_2 nachweisen. Nach der fünften Schwefelung wurde dagegen auch beim inneren Anteil deutliche Blaufärbung des Kaliumjodatstärkepapiers erhalten. Der Durchschnittsgehalt des untersuchten Fleischstückes an SO_2 war bereits nach der vierten Schwefelung ein solcher, wie er zuweilen in notorisch mit schwefigsaurem Natrium versetztem Hackfleisch, welches in Ausführung der polizeilichen Kontrolle zur Unters. gelangte, gefunden wurde. Nach Vfs. Ansicht ist das Verf. als eine gesetzwidrige Behandlung des Fleisches mit SO_2 zu betrachten, und Fleisch, das auf die angegebene Weise einen Gehalt an SO_2 erhalten hat, vom Verkehr auszuschliefsen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 324—38. 15/3. Hamburg. Staatl. hyg. Inst.) WOY.

E. v. Raumer, *Die Wirkung der Verwendung von Bindemitteln bei der Wurstfabrikation.* Ein unter der Bezeichnung *Eiweifs-Althen* in den Handel gebrachtes Wurstbindemittel ist ein gelblichweifses Pulver, ohne besonderen Geschmack und Geruch und besteht aus 85,6 % Eiweifs (aus 13,7 % N berechnet), 10,38 % W. und 0,63 % Mineralstoffen. Das Pulver läfst sich mit Wasser zu einem klebrigen, zähen Teig anrühren, der beim Erhitzen erstarrt. Vf. hat durch eigene Verss., bei denen ein Wurstbrei mit gewogenen Mengen des Bindemittels und Wasserzusatz in wechselndem Prozentsatz zu Würsten verarbeitet wurde, festgestellt, dafs sich mit Hilfe dieses Mittels über 10 % W. mehr in die Wurst hineinverarbeiten lassen, wobei die Würste trotz des erhöhten Wassergehaltes ein tadelloses Aussehen haben und sich mit einem scharfen Wurstmesser in die dünnsten Blättchen aufschneiden lassen. Der Übergewinn kann bis 35 % gehen. Verfasser spricht sich für ein energisches Einschreiten gegen den Verkauf derartiger Wurstbindemittel aus. (Z. f. Unters. Nahr-Genufsm. **11**. 335—39. 15/3. Erlangen.) WOY.

Wilhelm Plahl, *Über flüssiges Sitogen und seine Haltbarkeit.* Neben dem extraktförmigen Sitogen gelangt auch ein Präparat von sirupöser Konsistenz in den Handel, das einen nicht besonders angenehmen Geruch hat, der den Anschein erweckt, als sei das Präparat verdorben. Vf. hat durch Verss. festgestellt, dafs dieser Geruch dem fl. Sitogen von Haus aus eigen und nicht erst als das Ergebnis

einer stattgefundenen oder stattfindenden Zers. anzusehen ist. An daraufhin besonders geprüften Proben hatte sich selbst während fünfmonatlichem Aufbewahren den Sommer über eine Zers. nicht gezeigt. Das fl. Sitogen hat bei guter Übereinstimmung von verschiedenen Geschäften entnommener Proben im Mittel D^{15}. 1,2352, 37,67 % Extrakt, 20,67 % Asche, davon 17,39 % NaCl, 1,66 % P_2O_5, 2,013 % N, 0,220 % NH_3-N, 0,018 % N des wss. Destillats, 0,250 % flüchtige SS. als Essigsäure berechnet.

Bei Stehen in ursprünglicher Konsistenz veränderte sich das Sitogen nicht. NH_3-N und flüchtige SS. blieben völlig gleich. In Verdünnung mit W. auf eine Konzentration von etwa 0,5 % NaCl trat starke Entw. sporenbildender Bakterien ein, wobei sich reichlich NH_3-N bildete. Ein sich in jedem Sitogen zeigender Bodensatz besteht hauptsächlich aus Ca-Phosphat. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11.** 329—34. 15/3. Prag. K. k. Allgem. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel, deutsche Univ.) Woy.

Frehse, *Künstlich gefärbte Trüffelkonserven.* Die innere fleischige oder erdige M. dieser Trüffel fühlt sich, im Gegensatz zu guten Trüffeln, welche sich elastisch erweisen, weich u. klebrig an. Verd. HCl hellt die Farbe auf und läfst die Adern sichtbarer werden. Die Vergleichsanalyse mit der inneren Masse einer schwarzen Trüffel ergab für Konserve: W. 83,04 %, Asche 1,19 %, unl. Asche 0,50 %, in HCl unl. Asche 0,057 %, Alkalinität der Asche (gegen H_2SO_4) 0,16 %, Cl(NaCl) 0,29 %, Fe_2O_3 0,05 %. Für schwarze Trüffel: W. 77,56 %, Asche 1,58 %, unl. Asche 0,62 %, in HCl unl. Asche 0,01 %, Alkalinität (gegen H_2SO_4) 0,41 %, Cl(NaCl) Spuren, Fe_2O_3 nicht vorhanden. Nach Ausäthern der durch Behandeln des Innern dieser Trüffel mit HCl erhaltenen Fl. und Abdampfen derselben blieb ein schwärzlicher Rückstand, welcher Fe als Tanninverb. enthielt. Da die Verzinnung der Büchse vollständig war, und kein Fe offen liefs, und da die weifsen Adern der Trüffel sich bei Ggw. von Fe-Salzen nicht färben, so ergibt sich daraus, dafs diese mangelhaft konservierten Trüffel mittels Tannin und einem Eisensalz gefärbt waren. (Ann. Chim. anal. appl. **11.** 98. 15/3. Brüssel. Lab. d. Steuer-, Zoll- u. Verbrauchs-Steuer-Verwaltung.) Pohl.

Alexander Kossowicz, *Die Zersetzung des französischen Senfes durch Bakterien und deren Bekämpfung.* Bei einem nach französischem Verf. hergestellten Senf zeigten sich Zerss., die in Querrissen und Entw. von Gasen bestanden und mit Auftreten eines eigentümlichen tranig-ranzigen Geruches und Geschmackes, sowie Entmischung der fl. und festen Bestandteile einhergingen.

Vf. isolierte aus dem frisch gemahlenen Senf und aus den in gut verschlossenen Senftiegeln enthaltenen Proben zwei Spaltpilze, *Bacillus sinapivorax* u. *sinapivagus*, deren morphologische Eigenschaften er beschreibt. Der erstere peptonisiert Gelatine, vergärt Dextrose und Galaktose, aber nicht Lävulose, Saccharose und Raffinose, zersetzt Senf unter Gasbildung und Entw. von Knoblauchgeruch. Der Bac. sinapivagus vergärt Zuckerarten nicht, ebensowenig Bier, Würze, Milch, welch letztere er zu einer gelben, klaren Lsg. aufhellt. Er erzeugt (auch auf Senf) einen braunen Farbstoff, beschleunigt die Entmischung des Senfes unter Verschlechterung seines Geruches und Geschmackes. In Bouillon-Agar erzeugt er einen starken Geruch nach $(CH_3)_3N$ und ruft im Senf keine Gasentw. hervor. Diese Bakterien wirken direkt auf Tafelsenf zers. ein.

Aufserdem findet auch ein indirekter Einflufs von Bakterien auf den Senf statt, der mit Gasbildung einhergeht. Die Zers. des Sinigrins durch das Myrosin in der Senfmaische wird schon durch das entstehende K_2SO_4, noch mehr durch die Essigsäure zu einer Zeit gehemmt, wo noch hinlänglich gärfähiges Sinigrin vorhanden

ist. Spaltpilze, die eine Säureabnahme im Senf zu bewirken imstande sind durch B. von NH_3 etc., beseitigen die Ursache der Hemmung der Myrosineinw., und es tritt dann je nach der Konsistenz des Senfes eine mehr oder weniger kräftige Nachgärung ein.

Die Senfzers. wird verhindert durch Förderung der Senfölbildung (vgl. hierzu Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. **8.** 645; C. **1905.** II. 643), die durch Verwendung eines $^1/_2$—$1^1/_2$ %ig. Essigs statt des W. und kräftiges Mischen herbeigeführt werden kann, ebenso durch 12-stdg. Einlegen der Gewürze in ca. 4—5 %ig. Essig. — Zu den chemischen Veränderungen des Senfes gehört das Ranzigwerden der im Senfsamen enthaltenen fetten Öle durch Oxydationsvvorgänge, die die Wrkg. der Bakterien ergänzen. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. **9.** 111—16. März 1906. [Nov. 1905.] Wien. Lab. f. Gärungsphysiol. u. Bakter. K. K. Techn. Hochschule.) PROSKAUER.

W. D. Bigelow u. H. C. Gore, *Untersuchung des Apfelmarkes.* Vff. gelangten zu den folgenden Resultaten: Durch Extraktion mit h. W. können dem *Apfelmark* bis zu 40 % entzogen werden. Das Extrakt besteht aus einem Kohlehydratkomplex einem Galaktoaraban. — Die durch A. aus Apfelmost und aus Zider zweiter Pressung ausgefällten Kohlehydratkomplexe enthalten in beiden Fällen, auf den Pentosangehalt bezogen, mehr Galaktan, als das Heifswasserextrakt des Apfelmarkes. — Die Behandlung mit h. W. erniedrigt die Ausbeute an Rohfaser und Zellulose, und es wird eine reinere Zellulose erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28.** 200—7. Febr. U. S. Dep. of Agr., Bureau of. Chem.) ALEXANDER.

O. May, *Zur Verwendung von Saponinen in Brauselimonaden.* Allgemeine Bemerkungen über die Natur u. die physiologische Wrkg. der Saponinsubstanzen, deren Verwendung in der Limonadenfabrikation vom Vf. bekämpft wird. (Pharm. Centr.-H. **47.** 223—26. 22/3.) DÜSTERBEHN.

A. Bonn, *Bericht über die Tätigkeit des städtischen Laboratoriums von Lille für das Jahr 1905.* Von 3165 Proben waren 0,57 % verdorben ohne schädlich zu sein, 6,66 % verdorben und schädlich, 11,60 % verfälscht. Von 409 Butterproben enthielten 60 Margarine, 21 Kokosfett, 25 Antiseptika, 44 einen übermäfsigen Wassergehalt. Von 34 Proben Schokolade hatten 3 ein verfälschtes Fett. Die Milch hatte einen durchschnittlichen Fettgehalt von 3,26 %. (Rev. intern. falsific. **19.** 4—5. Jan.-Febr.) WOY.

Medizinische Chemie.

Paul Bruère, *Medizinisch-pharmazeutische Anwendung der Sterilisation in der Kälte zur raschen Herstellung von sterilisierten Einspritzungen von neutralem Chininchlorhydrat in künstlichem Serum.* Durch einfache Umsetzung von $NaHCO_3$ und $FeCl_3$ in berechneten Mengen (15 g $NaHCO_3$, W. ad 500 ccm; 25 g offizineller Eisenchloridlsg., W. ad 500 ccm) ist es möglich, rasch und ohne Anwendung von Hitze ein steriles, künstliches Serum herzustellen, welches zur Bereitung der Chininchlorhydratlsgg. dient. Dieses Verf. kann auch auf dem Marsche und im Felde Anwendung finden, wenn man sich mit einer entsprechenden Ausrüstung versieht. Mufs das W. an Ort und Stelle verwendet werden, so ist zuvor dessen Härtegrad und NaCl-Gehalt mit Hilfe der Seife-, $K_2Cr_2O_7$- und $AgNO_3$-Tabletten von PIGNET u. HUE festzustellen, die Härte, wenn sie 15° übersteigt, durch die nötige Anzahl Entmineralisationstabletten (0,25 g Na_2CO_3) auf 10—15° herabzusetzen u. der NaCl-Gehalt bei der Darst. des künstlichen Serums in Rechnung zu ziehen. (J. Pharm. Chim. [6] **23.** 277—81. 16/3. 328—32. 1/4. Medea. Militärhospital.) DÜSTERBEHN.

Friedrich Wohlwill, *Der Kaliumgehalt des menschlichen Harns bei wechselnden Zirkulationsverhältnissen in der Niere.* Vf. untersuchte vier jugendliche Kranke mit orthostatischer Albuminurie. Es ergab sich, dafs der Kaliumgehalt des Urins in der orthostatischen Periode einen Anstieg erfährt, der auch dann hervortritt, wenn man die Kaliumwerte in ihrem Verhältnis zu Δ betrachtet. Das Verhältnis $\frac{K}{Cl}$ wächst um das 2—2½-fache. Das K macht also die Schwankungen des Cl nicht mit u. folgt annähernd den Phosphaten. Zu einer Vermehrung der absol. Kaliummenge kommt es in der Aufstehperiode wohl nie; ganz konstant findet man dagegen neben der beträchtlichen Verminderung der Chloride ein Sinken der molekularen Diurese überhaupt. Die Acidität des Harns (auf Δ bezogen) wurde in zwei Fällen während des Aufstehens relativ vermindert gefunden. Neben der qualitativen Veränderung des Harnes, die in seinem Eiweifsgehalt besteht, erfahren nur das W. u. NaCl eine beträchtliche Änderung, d. h. Abnahme, während die übrigen Harnbestandteile im grofsen und ganzen der Konzentration entsprechend steigen. — Ferner zeigt ein Fall, dafs Kranke mit insuffiziertem Herzen auch in Beziehung auf Kalium analoge Veränderungen der Harnzus. beim Aufstehen zeigen, wie Kranke mit orthostatischer Albuminurie. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 389—97. 4/4. Strafsburg. Mediz. Klinik.) RONA.

H. Füth u. G. Lockemann, *Über den Nachweis von Fleischmilchsäure in der Cerebrospinalflüssigkeit Eklamptischer.* In einem Falle von Eklampsie wurden durch Lumbalpunktion etwa 200 ccm Cerebrospinalfl. entnommen. Diese hatte D. 1,00061, reagierte gegen Lakmus und Phenolphtalein alkal., war frei von Sulfaten, enthielt geringe Mengen Eiweifs, gröfsere Mengen Chloride. Die angesäuerte Cerebrospinalfl. wurde mit Ä. ausgeschüttelt. Das alkal. Extrakt gab die UFFELMANNsche Rk. (Z. f. klin. Med. **8**. 392), Gelbfärbung der Eisenchloridphenollsg. Von den organischen SS., die diese Rk. aufser Milchsäure noch geben, geht nur Ameisensäure in Ä. über. Diese aber gibt mit dem UFFELMANNschen Reagens keine gelbe, sondern mehr rötliche Färbung, welche beim Schütteln mit Ä. vollständig verschwindet. Somit läfst sich die Gelbfärbung in diesem Falle nur durch die Anwesenheit von Milchsäure erklären. Die UFFELMANNsche Rk. auf Milchsäure läfst sich in folgender Weise noch deutlicher gestalten: Die amethystblaue Eisenchloridphenollsg. (20 ccm H_2O, 0,1 ccm 10%iges $FeCl_3$, 10 ccm 4%iges Phenol) wird, im Reagensglase mit etwas Ä. geschüttelt, dadurch entfärbt. Auf Zusatz der geringsten Menge Milchsäure entsteht die gelbe Färbung, welche bei ihrem Auftreten in der vorher farblosen Lsg. bedeutend deutlicher zu erkennen ist, als wie beim Umschlag aus dem dunklen Amethystblau. In zwei weiteren Fällen wurde die Milchsäure als Zinklaktat abgeschieden und 0,106, bezw. 0,047%, auf die Fl. bezogen, gefunden. Der Milchsäuregehalt der Cerebrospinalfl. war von den untersuchten Proben (Blut u. Harn) der stärkste, u. zwar doppelt so grofs als im Aderlafsblute vom gleichen Tage. (Centralblatt f. Gynäkologie **1906**. 41—43. Leipzig. Univ.-Frauenklinik und Lab. f. angew. Chemie d. Univ. Sep. von den Vff.) WOY.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Arsenferratose* ist eine wohlschmeckende, haltbare Lsg. von Arsenferratin, die 0,3% Fe und 0,003% As enthält. — *Cascoferrin* enthält Triferrin u. einen entbitterten Auszug aus Rhamnus Purshiana. — *Secretin* ist eine Zubereitung aus dem Zwölffingerdarm des Schweines, die von MOORE u. ABRAM als Mittel gegen Diabetes empfohlen wird. Ein längere

Zeit haltbares Präparat ist das Pulvis duodenalis von MARSDEN. — *Jodomaisin* nennt VAUDIN eine Jodeiweifsverb. aus Maisin, einem Eiweifskörper des Maises; hygroskopische, gelbweifse, in W. l. M. von bitterem Geschmack. — *Kasucolum* ist Kalium sulfoguajacolicum. — *Sojodin* ist das von E. FISCHER und F. v. MEHRING dargestellte Ca-Salz der Monojodbehensäure, $(C_{22}H_{42}O_2J)_2Ca$, weifses, geruch- und geschmackloses, in W. unl. Pulver mit 26% Jodgehalt. Soll an Stelle von KJ innerlich gegeben werden. — *Suprarenal-Tonogen* ist eine Lsg. von 0,1 g Nebennierenextrakt, 0,5 g Chloretone und 0,7 g NaCl in 100 g W. — *Acidum amidoformicicum condensatum* nennt J. ROSENBERG ein aus Ameisensäure hergestelltes Präparat, eine schwach alkal. reagierende, etwas bitter schmeckende, ölige Substanz, l. in W., A. und Aceton, unl. in Ä., Chlf., Bzl., welche sich als Antiepileptikum bewährt haben soll. — *Eucalyptine* ist ein öliges Extrakt aus den Blättern von Eucalyptus globulus, dem etwas Guajakol und Jodoform zugesetzt ist, ein grünes, klares Öl, welches bei den verschiedensten Infektionktionskrankeiten subkutan zur Anwendung kommen soll. — *Eucathymin* ist ein konz. Auszug aus Thymus vulgaris, Thymus Serpyllum und Eucalyptus globulus. — *Fortose* ist eine aus Fleisch hergestellte Hemialbumose, ein weifses, fast geruch- u. geschmackloses, in wss. Fll. ll. Pulver mit 85,93% organischer Substanz, 7,73% Mineralbestandteilen, 6,34% W. und 7,918% N. — *Lecin* ist eine klare Lsg. von neutralem Eisenalbuminat. — *Lyptol* ist ein mit W. in jedem Verhältnis mischbares Desinfiziens, welches u. a. Eucalyptol, Menthol und Thymol enthält. (Pharm. Zeitung **51**. 180—81. 24/2. 227. 10/3. 248. 17/3. 278. 28/3.) DÜSTERBEHN.

M. I. Wilbert, *Naszierendes Silberjodid.* Als Mischung, in der ca. 3% des als Heilmittel bekannten frisch gefällten Jodsilbers in wirksamer Form vorhanden sind, empfiehlt Vf. 2,2 g $AgNO_3$, 2,2 g KJ, 50 ccm dest. W. und Schleim von irischem Moos zur Auffüllung auf 100 ccm. Will man groben Nd., so löst man jedes Salz in 5 ccm W. und mischt diese Lsgg., will man leichten flockigen Nd., so löst man in je 50 ccm und giefst nach der Fällung 50 ccm W. wieder ab. (Amer. Journ. Pharm. **78**. 64—68. Febr. GERMAN Hospital, Philadelphia.) LEIMBACH.

Constantin Kollo, *Analyse von Mixture Broux oder Mixture vénitienne.* Unter diesem Namen kommt ein französisches Haarfärbemittel in den Handel. Flasche *A* enthält eine wss., ammoniakal. Kobaltnitratlsg., Flasche *B* eine durch einen Teerfarbstoff rot gefärbte, wss. Pyrogallollsg. Preis 12 Fr. (Pharm. Centr.-H. **47**. 226. 22/3. [März] Bukarest.) DÜSTERBEHN.

C. Bührer, *Über Digitalisdialysat.* Vf. hat GOLAZsches Dialysat, ein Ersatzpräparat, eine Digitalistinktur, sowie ein 10%ig. Digitalisinfus der Kapillaranalyse u. einer chemischen Unters. unterworfen. Die Kapillaranalyse — es wurden 2 cm breite, 20 cm lange Streifen Filtrierpapier 20 Stunden etwa 5 mm tief in die betreffende Fl. eingetaucht — ergab bei der Tinktur einen Absorptionsstreifen von 7 cm Höhe mit 4 Linien, zwei grünen unten und zwei braunen oben, beim Infus einen homogenen Absorptionsstreifen von 12 cm Höhe mit dunklem Rand. Die beiden Dialysate zeigten ein ähnliches Bild, wie das Infus. Die chemische Unters. liefs erkennen, dafs das Ersatzpräparat mehr einem wss. Infus, als dem GOLAZschen Dialysat glich. Der Vorzug des letzteren besteht in seinem konstanten Gehalt an wirksamer Substanz. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **44**. 153—54. 17/3.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Alfred Daniel Hall u. **Arthur Amos**, *Die Bestimmung der nutzbaren Pflanzennahrung im Boden durch Anwendung schwach saurer Lösungsmittel.* Die Vff. haben den Einflufs der wiederholten Einw. schwacher SS. auf Boden von bekannter Vorbehandlung untersucht. Als Lösungsmittel dienen W., das mit CO_2 gesättigt ist, und eine 1%ig. Citronensäurelsg. Die erste Extraktion entfernt nicht die gesamte Phosphorsäuremenge, die in dem betreffenden Lösungsmittel l. ist, vielmehr ist die Rk. eine umkehrbare, und es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der Phosphorsäuremenge in der Lsg. und im Boden. Für CO_2 und W. ist die Gleichgewichtsstellung für die folgenden Extraktionen annähernd konstant und charakteristisch für die vorhergegangene Behandlung des Bodens. Mit verd. Citronensäure fällt die in Lsg. gehende Phosphorsäuremenge für die ersten 4—5 Extraktionen und wird dann annähernd konstant. Für einen Boden, der jahrelang mit Superphosphat gedüngt worden war, nahm die in Lsg. gehende Phosphorsäuremenge logarithmisch ab. Dies zeigt, dafs der gel. Betrag proportional der aktiven M. einer bestimmten, im Boden gegenwärtigen Verb. ist, von der bei jeder Extraktion $^6/_{10}$ gel. werden. Die Gesamtmenge dieser Verb. ist gleich der während der letzten 50 Jahre als Düngung verwendeten Phosphorsäuremenge nach Abzug des mit den Pflanzen entfernten Betrages. Böden, die mit verschiedenen Phosphaten gedüngt worden sind, zeigen diese Regelmäfsigkeit nicht. Hieraus geht hervor, dafs im Boden Phosphate von verschiedener Löslichkeit vorhanden sind. Die vorliegenden Resultate sprechen nicht für die Richtigkeit der Theorie, dafs alle Böden in dem Bodenwasser eine Phosphorsäurelsg. bilden, die annähernd die gleiche Zus. zeigt und unabhängig von den benutzten Düngemitteln ist. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 11—13. 29/1.; J. Chem. Soc. London **89**. 205—22. Februar.) POSNER.

G. S. Fraps, *Nitrifikation und Ammonifikation einiger Düngemittel.* Bei der Forts. früherer Unterss. (vgl. **C. 1904**. II. 1426 und 1427) gelangte Vf. zu Resultaten, die folgendermafsen zusammengefafst werden: 1. Stickstoffdünger können in zwei Klassen eingeteilt werden, in solche, die direkt von den Pflanzen assimilierbaren N enthalten, und solche, deren N erst von Wert ist, wenn er in assimilierbare Verbb. übergeführt worden ist. — 2. Der Wert eines Düngemittels, gemessen an der relativen Menge der gebildeten Nitrate, hängt von der Natur des Bodens ab. — 3. Die auftretenden Variationen werden zuweilen von dem Bedürfnis des Bodens nach anderen düngenden Stoffen veranlafst, die durch das Material gleichzeitig zugeführt werden. — 4. Die relativen Mengen HNO_3- und NH_3-N, die unter gleichen Bedingungen aus verschiedenen Materialien gebildet werden, hängen hauptsächlich von der Art des Materials ab. Der Bodenist jedoch von einigem Einflufs. — 5. Die ammonifizierende Gruppe von Organismen ist nicht so empfindlich gegen die Beschaffenheit der Pflanzennährstoffe im Boden, als die nitrifizierenden Organismen. — 6. Bei einem Versuch zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit von Nitraten und NH_3 wurde NH_3 am schnellsten während der ersten Woche gebildet, in der zweiten ist die Bildung noch positiv, wird aber in der dritten Woche infolge der Umwandlung in Nitrate negativ. Die Nitrifikation beginnt in der zweiten Woche, erreicht während der dritten ihr Maximum und nimmt dann wieder ab, ist also periodisch. Die Gesamtumwandlung ist während der ersten Woche am gröfsten, nimmt bis zur vierten Woche ab und wird dann unregelmäfsig. — 7. Da ein grofser Teil des assimilierbar gewordenen N in Form von NH_3 vorhanden ist, ist der Anteil des NH_3 an der Ernährung der Pflanze

wahrscheinlich ein gröfserer, als gewöhnlich angenommen wird. — 8. Für die meisten kultivierten Pflanzen ist NH_3 wahrscheinlich von geringerem Werte, als Nitrate, und das Nitrifikationsvermögen der Böden ist von Wichtigkeit. — 9. Für den Vergleich verschiedener organ. Materialien ist die Best. der relativen Mengen HNO_3- und NH_3-N von Wichtigkeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 213—23. Febr. Texas. Exp. Stat.) ALEXANDER.

W. F. Sutherst, *Acidität des Wurzelsaftes.* Die Acidität des Wurzelsaftes, welche, wie DYER gezeigt hat, bei den verschiedenen Kulturpflanzen beträchtlich schwankt, steht nicht in Zusammenhang mit der Mineralstoffaufnahme der Pflanzen; vielmehr enthalten nach der vom Vf. mitgeteilten Tabelle gerade die Pflanzen mit stark saurem Wurzelsaft weniger Mineralstoffe wie die mit schwächer saurem Saft. Da sich nun in allen Pflanzenwurzeln eine saure Fl. findet, so ist zu vermuten, dafs das Wachstum in sehr kalkreichen Böden durch die neutralisierende Wrkg. des $CaCO_3$ gehemmt wird. Hierauf bezügliche Verss. mit Weizen in einem Boden, der 1,30, 11,26, bezw. 21,40% $CaCO_3$ enthielt, ergaben in der Tat, dafs sich die Menge der oberirdischen Organe mit zunehmendem CaO-Gehalt des Bodens verminderte. Das Gewicht der Wurzeln blieb nahezu konstant, ihre Länge nahm erheblich zu. Die Wrkg. des $CaCO_3$ äufserte sich ferner in einer Verminderung der Acidität des Wurzelsaftes u. in einem niedrigeren Gehalt der Trockensubstanz an Asche. Die Wurzeln hören nach Aufnahme ihres Bedarfs an CaO sehr wahrscheinlich auf, die Mineralsubstanz zu lösen, u. die Pflanze vermag eine bestimmte Mineralsubstanz, z. B. ein Phosphat, bei grofsem Überschufs einer anderen nicht zu bevorzugen. Möglicherweise bilden die Wurzeln in Berührung mit grofsen Mengen $CaCO_3$ eine Kruste von Ca-Oxalat u. -Tartrat, die den Eintritt der Bodenfeuchtigkeit und den Austritt des sauren Wurzelsaftes hindert; daher suchen auch die Wurzeln aus dem Bereich der Carbonatregion herauszuwachsen. (Chem. News **93**. 131—32. 23/3.) MACH.

Siegfried Strakosch, *Über den Einflufs des Sonnen- und des diffusen Tageslichtes auf die Entwicklung von Beta vulgaris (Zuckerrübe).* In 2-jährigen Verss. wurde auf einem frei gelegenen Felde das direkte Sonnenlicht durch eine Holzwand, bezw. durch Gazewände verschiedener Dichte abgehalten. Aus seinen Beobachtungen und Unterss. folgert Vf.: Die *Zuckerrübe* kann in ausschliefslich diffusem Tageslicht, genügende Stärke vorausgesetzt, zu n. Entw. gebracht werden; doch bewirkt das direkte Sonnenlicht eine sich besonders in Substanzvermehrung äufsernde Förderung (bei der Wurzel viel stärker als bei den Blättern). Fehlt die direkte Besonnung, so nehmen die Nichtzuckerstoffe im Rübensaft zu, und der Zuckergehalt nimmt ab, doch nicht in dem Mafse wie die Substanzmenge des Rübenkörpers. Bei den im diffusen Lichte gezogenen Blättern, die auch kleinere u. anders verteilte Stomata aufweisen, ist die interzellulare Transpiration schwächer, u. die Ableitung der Assimilate eine langsamere. Mit zunehmender Lichtintensität verringern sich in den Blättern die Monosaccharide, unter denen anscheinend die *Glucose* vorherrscht, im Verhältnis zu den Disacchariden. Es ergaben sich ferner Anhaltspunkte dafür, dafs der *Rohrzucker* im Rübenblatt nicht als intermediäres Prod., sondern als fertig gebildeter Reservestoff anzusehen ist, und als solcher in den Rübenkörper wandert. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 1—11.) MACH.

F. Strohmer u. H. Briem, *Beobachtungen über normale und abnormale Stengelbildung bei Schofsrüben und Untersuchungen über die Wanderung des Zuckers in der Rübe.* Während der von n. Schofsrüben gebildete Stengel als Träger der Assimilations- und Fruktifikationsorgane dient, bildeten 2 abnorme, von den Vff.

näher untersuchte Rüben bis 31 cm lange Stengel, an deren Ende sich, wie bei einjährigen nicht samentragenden Rüben Blattrosetten entwickelten. Die chemische Unters. ergab, dafs die Wurzeln der abnormen Pflanzen relativ reich an Zucker, u. dafs auch die Stengel 4,0, bezw. 6,1% Rohrzucker, dagegen keine reduzierenden Zuckerarten enthielten. Hieraus ist zu schliefsen, dafs die Umwandlung der reduzierenden Zucker auch bei n. Rüben bereits in den Blättern selbst erfolgt, und der Zucker schon als *Rohrzucker* in die Wurzel transportiert wird (vgl. auch das vorst. Ref.). Eine weitere Stütze für die Annahme, dafs unter sonst gleichen Bedingungen der Zuckergehalt der Wurzeln in erster Linie von einer für die B. des Zuckers günstigen Entw. des Blattapp. abhängig ist, sehen Vff. darin, dafs die eine Rübe mit einem Stengel und einer Blattrosette im ganzen 140,2 g, die andere mit 3 Stengeln u. Rosetten trotz geringeren Gesamtgewichts 165,5 g Rohrzucker erzeugt hatte. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 23—28. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. für Rübenzucker-Ind.) MACH.

F. Strohmer und **B. Bauriedl**, *Über die Strohaufschliefsung zu Futterzwecken nach dem Verfahren von Prof. F. Lehmann (Göttingen).* An einer in Steinitz in Österreich eingerichteten Anlage wurde das LEHMANNsche Verf. (Dtsch. landw. Presse **19**. 445; C. **1902**. II. 1388) eingehend studiert. Nach Schilderung des technischen Prozesses, bei dem sich die Anwendung einer 3%ig. Natronlauge und einer Dauer des ganzen Kochprozesses von 10 Stunden als zweckmäfsig erwiesen hat, wird über Fütterungsverss. berichtet, worüber im Original nachzusehen ist.

Die chemische Unters. der gewonnenen Prodd. (es werden eine Reihe von Analysen der nach verschiedener Arbeitsweise hergestellten Dämpfstrohsorten von Roggen und Leguminosen mitgeteilt) liefs erkennen, dafs das Rohproteïn, die Eiweifsstoffe und das Rohfett durch das Dämpfen eine beträchtliche Verminderung erfahren, und dafs auch die Verdaulichkeit der verbleibenden Eiweifsstoffe stark herabgesetzt wird. Die N-freien Extraktstoffe nehmen gleichfalls etwas ab, während die Rohfaser zunimmt. Der Wert des Verf. liegt, wie auch schon LEHMANN hervorgehoben hat, darin, dafs das Stroh von den die Verdauung hemmenden, inkrustierenden Substanzen (Lignin) befreit wird und die N-freien Extraktstoffe, sowie die Rohfaser in eine für den tierischen Organismus viel leichter aufnehmbare Form verwandelt werden; zudem kommt der Gehalt des Cerealienstrohes an Fett und Eiweifs kaum in Betracht. Der wahre Produktionswert des Futters kann jedoch nur durch exakte Ausnutzungsverss. festgestellt werden. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 54—77. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. f. Rübenzucker-Ind.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ferruccio Zambonini, *Über die Konstitution des Titanits.* Im Anschlufs an die Unterss. über die Drusenmineralien des Syenits der Gegend von Biella (Z. f. Kristall. **40**. 246; C. **1905**. I. 953) hat Vf. sich näher mit der dem *Titanit* zukommenden Konstitution beschäftigt. H. ROSE (POGG. Ann. **62**. 253) stellte für den Titanit die Formel $\dot{C}a_2\ddot{S}i + \ddot{T}i_2\ddot{S}i$ auf, BERZELIUS (Årsberättelse **1845**. 275) schlug dagegen $2\dot{C}a\ddot{S}i + \dot{C}a\ddot{T}i_3$ und BLOMSTRAND (Dentesk. kongl. physiograph. Förenig. i Lund 1878) $(TiO \cdot O_2)(Ca \cdot O_2)Si$ vor. Letzterer nahm für die, dreiwertige Elemente enthaltende, Titanite die allgemeine Formel $2(\overset{II}{R}, \overset{III}{R}_2O_3, TiO)O, SiO_2$ an, GROTH dagegen (Tabellarische Übersicht der Mineralien **1882**. 118) betrachtet sie als Gemische von $CaTiSiO_5$ u. $(Al, Y)_2SiO_5$. Alle neueren chemischen Unterss. über das

Ti, das ihm homologe Zr u. das diesen beiden Elementen nahestehende Sn zeigen aber nach Vf. die grofse Tendenz dieser Metalle zur B. komplexer Anionen. Nach dem allgemeinen Verhalten des Ti wird man daher wohl folgern können, dafs der Titanit das Ca-Salz einer komplexen *Titankieselsäure* der Formel $TiO:SiO_4 \cdot Ca$ ist. Die in manchen Varietäten des Titanits sich findenden Metalle Fe, Al, Y und Ce ersetzen höchst wahrscheinlich das zweiwertige Titanit TiO: durch 2 einwertige Gruppen $\overset{III}{R}O$. Denn auch nach den Analysen, deren Übereinstimmung allerdings noch manches zu wünschen übrig läfst, nimmt bei Ggw. dieser dreiwertigen Elemente im allgemeinen der Gehalt an TiO_2 ab. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 291—95. 4/3.*) ROTH-Breslau.

Luigi Colomba, *Über den Scheelit von Traversella.* Die Arbeit ist mehr kristallographischen Inhalts. Vf. beschreibt Formen, wie sie für den *Scheelit* von Traversella und zum Teil für den Scheelit überhaupt nicht beobachtet worden sind. Die Analyse von 4 Proben ergab folgende Zahlen in %:

Varietät [1])	WO_3	MoO_3	CaO	MgO	Summe
Farblos	77,03	3,15	19,73	—	99,91
Rotbraun	77,35	2,46	18,33	1,67	99,81
Braungrün	78,75	1,47	19,23	0,55	100,00
Orangegelb	79,68	0,72	19,43	Spuren	99,83

[1]) Alle diese Varietäten enthielten geringe Spuren von Di_2O_3 u. Ce_2O_3, die als Kalk mitberechnet wurden.

Die Kristalle des Scheelits sind sehr verschieden u. manchmal auch sehr grofs. So ist z. B. ein Kristall der Sammlung der Scuola d'applicazione degli Ingegneri über 10 cm hoch und 1,275 kg schwer. In den grofsen Kristallen, vergesellschaftet mit Dolomit, finden sich manchmal Einschlüsse anderer kleinster Scheelitkristalle. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 281—90. 4/3.* Turin. Mineralog. Univ.-Institut.) ROTH-Breslau.

K. Dost, *Die Löslichkeit des Luftsauerstoffs im Wasser.* In natürlichen Gewässern ist des öfteren schon ein höherer O-Gehalt festgestellt worden, als er der WINKLERschen Löslichkeitstabelle entspricht. Man hat hierfür als Grund angegeben, dafs mikroskopische, grüne Pflanzen unter der Einw. des Lichtes im Stande sind, so erhebliche O-Mengen an das W. abzugeben, dafs dessen O-Gehalt auf mehr als das 3-fache desjenigen Wertes wachsen kann, der beim vollkommenen Ausgleich mit dem O-Gehalt der Atmosphäre erreicht wird. Von der Erwägung ausgehend, dafs W., bei einer tiefen Temperatur mit Luft gesättigt langsamer Erwärmung überlassen, den Luft-O nicht proportional der Temperaturerhöhung abgeben wird, sondern, ihn zurückhaltend, *übersättigte Lösungen von Luft-O in Wasser* bildet, hat Vf. Verss. über diesen Punkt angestellt. Die Verss. zeigten, dafs durch langsames Erwärmen gesättigter Lsgg. von O in W. tatsächlich übersättigte Lsgg. erhalten werden können. Bei den Verss. stieg der Gehalt an überschüssigem O bis auf 20% des WINKLERschen Wertes. Dafs trotzdem bei allen Nachprüfungen der WINKLERschen Tabelle immer dieselben Werte erhalten wurden, erklärt sich dadurch, dafs man immer bemüht war, nur W. zu untersuchen, das bei stets gleich bleibender Temperatur mit Luft gesättigt worden war. (Mittlgg. d. Kgl. Prüfungsanst. für Wasserversorg. u. Abwässerbes. **1906**. Heft 7. 168—71. Berlin.) PROSKAUER.

H. Grosse-Bohle, *Untersuchungen über den Sauerstoffgehalt des Rheinwassers.*

Vf. beobachtete bei Unterss. des Rheinwassers bei Köln mehrfach einen O-Gehalt, der höher war als der von WINKLER für die betreffende Wassertemperatur ermittelte Sättigungswert (vgl. vorstehendes Referat). Der Umstand, dafs an Tagen, an denen eine Übersättigung mit O gefunden war, die Temperatur des Rheinwassers bei Köln ziemlich hoch und durchweg im Steigen begriffen war, führte den Vf. zu der Vermutung, dafs die *O-Übersättigung des Wassers eine Folge der eingetretenen Erwärmung des Wassers* sei. Diese Vermutung wurde durch den Vers. bestätigt. Im Sommer fand Vf. die O-Sättigungsgrenze vielfach überschritten, während sich im Winter die verhältnismäfsig gröfsten O-Fehlbeträge ergaben. Bei einem verunreinigten Gewässer liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt: in der w. Jahreszeit bewirken die Bakterien eine starke Veränderung des O Gehaltes, in der k. üben sie nur einen sehr geringen Einflufs in dieser Richtung aus, so dafs man in einem verunreinigten Flusse im Sommer einen geringen, im Winter einen ziemlich hohen O-Gehalt antreffen wird.

Die O-Zehrung im Rheinwasser war gering und an den Tagen, an denen es mit O übersättigt war, nicht merklich verändert. Im Winter kann sie fast vernachlässigt werden, während sie im Sommer höchstens 0,3—0,6 ccm in 24 Stunden betragen dürfte.

Dem beobachteten zähen Festhalten des O-Überschusses beim Erwärmen des W. entspricht eine träge Aufnahme neuer Gasmengen beim Abkühlen. Die beim langsamen Erwärmen u. Abkühlen kleiner Wassermengen gemachten Beobachtungen geben dasselbe Bild, wie es der Rhein in verschiedenen Jahreszeiten darbietet. (Mittlgg. d. Kgl. Prüfungsanst. für Wasserversorg. u. Abwässerbes. **1906**. Heft 7. 172—83. Köln a. Rh.) PROSKAUER.

D. **Negreanu**, *Die spezifischen Widerstände der Mineralwässer. Unterscheidung natürlicher Mineralwässer und künstlicher Mineralwässer mit Hilfe der spezifischen Widerstände.* Vf. hat nach der Methode von KOHLRAUSCH mittels Wechselströmen den spezifischen Widerstand einer Reihe Mineralwässer zu bestimmen gesucht und gefunden, dafs er nur Widerstände, die den OHMschen proportianol sind, und nicht diese selbst messen kann. Der spezifische Widerstand eines jeden Mineralw., der umso kleiner ist je gröfser die Konzentration, ist nahezu eine physikalische Konstante und dient dazu, das W. von anderen natürlichen und künstlichen Wässern zu unterscheiden. Der Widerstand nimmt mit der Temperatur ab und läfst sich bei einer Temperatur t als Funktion des Widerstands bei 18° nach der Formel $R_t = R_{18} [1 - a(t - 18)]$ ausdrücken, wobei a angenähert $= 0{,}02$. Vf. hat sein Gesetz geprüft an Trinkw. von Bukarest ($R_{18} = 1760$ Ohm, $a = 0{,}025$), W. von Caciulata ($R_{18} = 328$, $a = 0{,}019$), Mineralw. der Slanic-Quelle I. ($R_{18} = 114$ Ohm, $a = 0{,}024$), W. der Slanic-Quelle III. ($R_{18} = 48$ Ohm, $a = 0{,}023$), W. der Slanic-Quelle VI. ($R_{18} = 27{,}5$ Ohm, $a = 0{,}024$), W. der Vichy-Quelle Celestins ($R_{18} = 140$ Ohm, $a = 0{,}023$), W. von Vitel, Grofse Quelle ($R_{18} = 500$, $a = 0{,}027$) Mineralw. von Evian, Quelle Cachat ($R_{18} = 1280$ Ohm, $a = 0{,}026$) und 2 künstl. Wässern. (Bullet. Societ. de Sciinte din Bucaresci **14**. 577—601. Nov.-Dez. 1905.) LEIMBACH.

Analytische Chemie.

J. **Brand**, *Getreidekontrollmappe.* Bei der äufseren Prüfung von Getreide, besonders von Gerste u. Malz, ist man bestrebt, die auf einer Fläche ausgebreiteten Körner von allen Seiten zu betrachten. Um es mit Sicherheit zu erreichen, dafs alle Körner auf beiden Seiten zur Betrachtung kommen, benutzt Vf. zwei mit Stoff gefütterte Metallplatten nach Art von Mappendeckeln, welche sich in einem zu

einer Röhre erweiterten Rückenscharnier um 180° drehen lassen. Auf eine Seite der geöffneten Mappe wird das zu untersuchende Getreide flach ausgebreitet, durchsucht, dann der Deckel zugeklappt, die Mappe gewendet und jetzt, da durch die beiden Deckel die Körner so geprefst liegen, dafs sie sich nicht im geringsten bewegen können, sicher die Rückseite der Körner betrachtet. Zu beziehen durch O. Reinig, München. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 184. 23/3. München. Wissenschaftl. Station für Brauerei.) Woy.

Otto Mohr, *Refraktometrische Extraktbestimmung bei der Malzanalyse.* In Fortführung der Verss. (Wchschr. f. Brauerei **22**. 616; C. **1905**. II. 1611) hat Vf. Tabellen ausgearbeitet, bei denen die mit dem Zeisschen Eintauchrefraktometer erhaltenen Refraktometeranzeigen auf Grade Balling umgerechnet sind. Die von Wagner in seiner Inauguraldissertation gegebene Tabelle gibt für den Extraktgehalt in Malzwürzen keine zutreffenden Resultate. Es hat sich gezeigt, dafs der Malztypus, ob dunkel oder helles Malz vorliegt, für die Umrechnung der Refraktometerzahlen von gewissem Einflufs ist. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 136—40. 24/3. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.) Woy.

Henry Julius Salomon Sand, *Die schnelle Elektroanalyse der Metalle.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Vf. hat eine Methode zur schnellen elektrolytischen Fällung von Metallen zur Analyse durch ein bestimmtes Potential beschrieben. *Silber* kann aus sd. Acetatlsg. in ca. 6 Minuten vom Kupfer getrennt werden; *Kupfer* von Bi in sd. Tartratlsg. in ca. 8 Minnten. (Die Operation mufs einmal wiederholt werden, weil der erste Nd. noch Spuren von Kupfer enthält.) Infolge der starken Rührwirkung der Elektroden wird *Wismut* leicht als festhaftender Nd. aus Nitratlsg. gewonnen. Folgende Metalle sind bisher mit Erfolg untersucht worden: Kupfer wurde mit Strömen von 10 Amp. und ca. 3 Volt abgeschieden, Blei als Peroxyd, Silber aus sd. ammoniakal. oder Acetatlsg. u. Wismut. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 43. 9/2. Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) Posner.

R. Namias, *Zur Untersuchung von Eisenerzen und Schlacken.* Vfs. Arbeit (Mon. scient. [4] **19**. I. 279; C. **1905**. I. 1483) ist von Macri (S. 395) ungünstig beurteilt worden. Macri hat sodann ein Verf. angegeben, das Vf. in gleicher Weise schon 1892 beschrieben, inzwischen aber als ungenau verlassen hat, wie er in oben genannter Arbeit näher auseinandergesetzt hat. Die Verluste bei der Zerkleinerung des durch ZnO erhaltenen Nd. werden dadurch unschädlich gemacht, dafs man den zerkleinerten Nd. vor Fortsetzung der Analyse abermals wägt. Die Tonerde braucht sich nach dem Glühen gar nicht mehr in HCl zu lösen, das allein notwendige Fe_2O_3 l. sich aber völlig. (Mon. scient. [4] **20**. I. 266. April.) Woy.

George T. Holloway, *Die Untersuchung von Quecksilbererzen.* Bei der Best. des Hg-Gehalts von Erzen ist die Eschkasche Probe in ihrer Verbesserung von Chism (Berg-Hüttenm.-Ztg. **58**. 149; C. **99**. I. 996) noch immer die beste. Vf. hat an ihr nur die Abänderung getroffen, dafs er auf das Silberblech zur Kühlung ein mit Zu- und Ablauf versehenes, geschlossenes Kupferschälchen stellt. Von Erzen mit weniger als 1% Hg werden 2 g, von Erzen mit 1—2% Hg 1 g, mit 2—5% 0,5 g, mit 5—10% 0,25 g eingewogen. Das Erz wird mit Eisenfeilspänen gemischt. Der zur Benutzung kommende Porzellantiegel wird am oberen Rande durch Schmirgelpapier glattgeschliffen. Die Methode ist auch auf Hg-Salze anwendbar. (The Analyst **31**. 66—71. März. [7/2.].) Woy.

Kurt Mentzel, *Zur Bestimmung der schwefligen Säure im Fleisch.* Durch

Verss. mit Fleisch, das sicher frei von SO_2 war, hat Vf. festgestellt, dafs bei der Destillationsmethode mit Phosphorsäure Stoffe überdestillieren, die durch Jod zu H_2SO_4 oxydiert werden. Ihre Menge entspricht etwa 1 mg SO_2 aus 100 g Fleisch. Durch den Zusatz von Zwiebeln zum Fleisch findet eine Vermehrung des scheinbaren Gehalts des Fleisches an SO_2 bis zu etwa $^1/_2$ mg für 100 g zwiebelhaltigen Fleisches statt. Aus 50 g Zwiebeln wurde eine 0,0060% SO_2 entsprechende Menge $BaSO_4$ im Destillat erhalten. Bei der Prüfung der Empfindlichkeit der Rk. mit Kaliumjodatstärkepapier fand Vf. folgendes: Werden 20 g Hackfleisch in einem Erlenmeyerkolben von 150 ccm Rauminhalt mit etwa 30 ccm frisch ausgekochtem k. W. vermischt, so lassen sich auf Zusatz von Phosphorsäure beim raschen Erwärmen durch ein am Korkstopfen befestigtes, feuchtes Kaliumjodatstärkepapier noch 2 mg SO_2 in 100 g Hackfleisch nachweisen. Geringere Mengen entziehen sich der Beobachtung. Bei der Destillationsmethode mufs man bei so niedrigem Gehalte stets einen blinden Vers. nebenhergehen lassen und für die mit Wasserdämpfen flüchtigen, durch Jod zu H_2SO_4 oxydierbaren Stoffe des Fleisches einen Durchschnittswert im Betrage von 1 mg SO_2 auf 100 g Fleisch in Anrechnung bringen. Nach den vorliegenden Unterss. ist man berechtigt, ohne besondere Berücksichtigung des blinden Vers. u. der H_2SO_4 liefernden Stoffe der Substanzen von einem Zusatz von SO_2 zu sprechen, sobald der gefundenen $BaSO_4$-Menge mehr als 4 mg SO_2 in 100 g Fleisch, oder mehr als 5 mg SO_2 in 100 g zwiebelhaltigem Fleisch entsprechen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11.** 320—24. 15/3. 1906. [Dez. 1905.] Hamburg. Staatl. hyg. Inst.) Woy.

H. B. Bishop, *Die Bestimmung kleiner Mengen Arsen.* Nach Verss. des Vf. können entsprechend den Angaben von Lockemann (Z. f. angew. Ch. **18.** 416; C. **1905.** I. 1336) $^1/_{10000}$ mg As durch die Marshsche Probe nachgewiesen werden. Aus konz. H_2SO_4 oder Substst., die sich in konz. H_2SO_4 lösen oder durch diese zers. werden, kann As leicht durch Dest. mit HCl und SO_2 isoliert werden. Diese Abscheidungsmethode bietet den Vorteil, dafs grofse Proben angewendet werden können, dafs verhältnismäfsig wenig Reagenzien erforderlich sind, und dafs keine störenden Substst. in den Marshschen App. gebracht werden, so dafs unter einheitlichen Bedingungen gearbeitet werden kann. HCl kann, entgegen den Angaben von Lockemann (l. c.), As-frei erhalten werden, und zwar auf folgende Weise: Aus einer Vorratsflasche, die durch $KClO_3$ oxydierte HCl enthält, wird die S. mittels eines Hebers auf den Boden eines 2 Liter-Destillationskolbens gebracht, der ca. 500 ccm konz. H_2SO_4 enthält. Der Kolben wird gelinde erwärmt, und die entweichende, etwas Cl_2 enthaltende HCl durch 2 mit je 1 l k. konz. H_2SO_4 beschickte Waschflaschen und dann in gekühltes dest. W. geleitet. Die so gewonnene, 20—22° Bé starke S. wird mit SO_2, das einem mit fl. SO_2 gefüllten Cylinder entnommen wird, gesättigt.

Zur Abscheidung des As durch Dest. benutzt Vf. den in Fig. 46 abgebildeten App. Die H_2SO_4-Probe wird in den Destillierkolben *A* gebracht. *B* enthält das SO_2-HCl-Gemisch. Das Verbindungsrohr hat einen Glashahn *C* u. ist an dem am Boden von *A* befindlichen Ende zu einer Kapillare ausgezogen. Das Ansatzrohr von *A* ist durch einen Vorstofs mit der Vorlage *D* verbunden, die zur vollständigen Absorption des Gases noch mit dem U-Rohr *E* verbunden ist. Der Druck, der erforderlich ist, um die HCl durch die Kapillare in die h. H_2SO_4 zu pressen, wird durch komprimierte Luft ausgeübt. Die Druckluft wird durch ein mit *B* und *F* verbundenes T-Rohr eingeführt. Die Luft durchstreicht die in *F* befindliche Wassersäule und übt auf *B* einen Druck aus, der der Höhe dieser Wassersäule (ca. 3 Fufs) entspricht. Die H_2SO_4-Probe (ca. 95%ige H_2SO_4) wird auf 150—200° erhitzt und der Zuflufs des SO_2-HCl-Gemisches so reguliert, dafs 50—75 ccm während der ein-

stündigen Dest. verbraucht werden. In *D* wird das entweichende $AsCl_3$ in 50 ccm k. W. absorbiert. Das erste Destillat enthält alles As, das zweite zuweilen eine Spur. Der Inhalt von *D* und *E* wird in einer Schale mit etwas $KClO_3$ oxydiert, auf dem Wasserbade auf 5—10 ccm eingedampft und dann mittels einiger ccm 15%iger H_2SO_4 in den MARSHschen Apparat gespült. Die Form des vom Vf. benutzten MARSHschen App. ist in Fig. 47 abgebildet. *A* faſst ca. 10 ccm und ist mit einem Glasstopfen versehen. Der engere Schenkel von *A* geht in das Trichterrohr *C* über u. hat einen Glashahn. Das Ansatzrohr *D* ist mit neutralem, entwässertem $CaCl_2$ gefüllt, und an dieses ist das Rohr *E* aus schwer schmelzbarem Glase angeschlossen, das durch *F*, einen Brenneraufsatz aus Drahtgewebe, geführt u. in eine Kapillare ausgezogen ist. Zur Ausführung der Probe werden in *A* einige Stücke verkupfertes Zn eingelegt, die Luft durch einen einem Cylinder mit komprimierter CO_2 entnommenen CO_2-Strom, der durch den Quetschhahn *B* reguliert wird, verdrängt. Nachdem nach einigen Minuten der Gasstrom unterbrochen worden ist, wird die Probe durch *C* eingeführt. An einer durch einen in W. eintauchenden Wattebausch gekühlten Stelle der Kapillare wird der As-Spiegel zur Abscheidung gebracht. Bei jeder Probe werden genau die gleichen Bedingungen eingehalten, wie bei der Darst. der Vergleichsspiegel. (Zeitdauer immer 1 Stunde.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 178—85. Febr.) ALEXANDER.

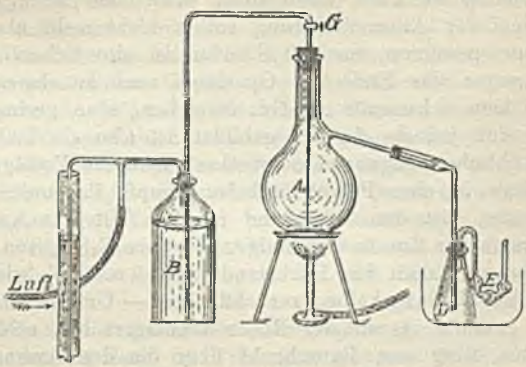


Fig. 46.

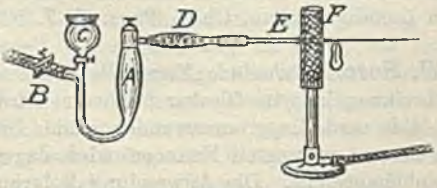


Fig. 47.

Gabriel Bertrand und Zoltán Vámossy, *Über die Bestimmung des Arseniks nach der Marshschen Methode.* (Vgl. S. 703.) Bei der Behandlung des Arsenringes mit HNO_3 wird bisweilen auch das Glas selbst angegriffen und in diesen Fällen ein gröſserer Gewichtsverlust erhalten, als dem Arsenring entspricht. Vff. empfehlen deshalb, den Arsenring nicht durch HNO_3, sondern durch k. NaOCl-Lsg. zu lösen. — In dem Entwicklungskolben haben Vff. nach beendigter Best. nie mehr als $^1/_{100}$ mg As nachweisen können. — Das weitere Studium der MARSHschen Methode hat die Vff. dahin geführt, die von BERTRAND bereits früher (Ann. Chim. Phys. [7] **29**. 242; C. **1903**. II. 127) eingehend beschriebene Arbeitsweise in einigen wenigen Punkten wie folgt abzuändern. Die Röhre, in der sich der Arsenspiegel absetzt, ist in einer Länge von 40 cm (bisher 20 cm) zu erhitzen. Die Weite dieser Röhre hat, wenn mehr als 0,01 g As zu bestimmen sind, 2 mm (bisher 1 mm) zu

betragen. Das die Röhre verlassende Gas ist nicht mit W., sondern mit einer wss. $AgNO_3$-Lsg. zu waschen.

Die Schnelligkeit des Gasstromes ist noch mehr zu verlangsamen und der Überschufs an H möglichst zu beschränken. Dies führt dazu, die Zn- und H_2SO_4-Menge zu verringern. Der kleine Kühler, welcher beim Nachweis von Arsenspuren notwendig ist, kann wegbleiben, wenn mehr als $^1/_{100}$ mg As vorhanden sind. Bei Beginn der Arseneinführung sollen nicht mehr als 1—3 ccm Gas den App. pro Minute passieren, nach 2 Stunden ist eine Schnelligkeit von 4—5 ccm gestattet, die gegen das Ende der Operation noch zunehmen darf. — In der $AgNO_3$-Lsg. darf kein schwarzer Ag-Nd. entstehen, eine geringe Färbung ist ohne Belang. Hat sich jedoch ein Nd. gebildet, ist also ein Teil des AsH_3 unzers. durch den App. hindurchgegangen, so wechselt man die Vorlage, giefst den Inhalt der ersten Vorlage in eine Porzellanschale, dampft ihn unter Zusatz von etwas HNO_3 zur Trockne, löst den Rückstand in W., fällt das Ag durch NaCl aus, dampft das Filtrat unter Zusatz von einigen Tropfen H_2SO_4 von neuem ein, um die HNO_3 zu entfernen, nimmt den Rückstand in 4—5 ccm W. wieder auf und läfst die Lsg. in den Entwicklungskolben zurückfliefsen. — Um sich davon zu überzeugen, dafs sich das gesamte As in der Röhre abgelagert hat, schiebt man einen etwa 1—2 cm breiten Ring von Rauschgold über die den Arsenspiegel enthaltende Stelle der Röhre und erhitzt den Ring gelinde, wobei der unter diesem Ring liegende Teil des Arsenspiegels sich in der Richtung des Gasstromes verflüchtigt. Setzt sich an dieser freien Stelle der Röhre nachher kein neuer Arsenspiegel ab, so ist die Operation beendigt. (Ann. Chim. Phys. [8] **7**. 523—36. April.) DÜSTERBEHN.

D. W. Horn, *Wechselnde Empfindlichkeit bei der Kolorimetrie des Chroms.* Bei der Beschreibung kolorimetrischer Methoden wird entweder angegeben oder angenommen, dafs verd. Lsgg. anzuwenden sind. Die Wahl der für die quantitative Best. am besten geeigneten Nuancen wird dagegen meist dem individuellen Ermessen anheimgestellt. Die Anwendung kolorimetrischer Methoden in dieser allgemeinen Weise beruht auf der Annahme, dafs bei allen Lsgg., die verdünnter sind, als die durch ihre Farbtiefe zweifellos ungeeigneten konz. Lsgg. die Empfindlichkeit praktisch die gleiche ist. Beobachtungen, die Vf. bei der *Kolorimetrie des Chroms* gemacht hat, haben gezeigt, dafs diese Annahme unrichtig ist. Die Empfindlichkeit ist zweifellos variabel, und die Leichtigkeit, mit der die Best. ausgeführt werden kann, ändert sich mit der Konzentration. Eine einfache Beziehung zwischen Konzentration und Empfindlichkeit existiert nicht, noch kann eine solche Beziehung mit Wahrscheinlichkeit vorausgesagt werden. Messungen, die Vff. mit Kaliumdichromatlsgg. ausgeführt hat, haben das (auch von mehreren anderen Analytikern bestätigte) Resultat ergeben, dafs die Empfindlichkeit am gröfsten ist bei Lsgg., deren Konzentration, bezogen auf das Grammatom des Chroms 0,004—0,008 n. ist. Die kleinste Menge Cr, die in dest. W. nachgewiesen werden konnte, betrug 0,000013 g, während 0,000001 g bei den Konzentrationen der maximalen Empfindlichkeit eine leicht nachweisbare Differenz der Farbtiefe hervorrief. Die Differenz der Farbtiefe zweier gefärbter Lsgg. ist also bei weitem leichter nachweisbar, als der Unterschied zwischen einer gefärbten und ungefärbten Fl. — Es ergibt sich daraus, dafs bei kolorimetrischen Methoden die Konzentrationen der gröfsten Empfindlichkeit experimentell ermittelt und die Versuchsbedingungen genau festgesetzt werden müssen. (Amer. Chem. J. **35**. 253—58. März 1906. [Nov. 1905.] BRYN MAWR Coll., Chem. Lab.) ALEXANDER.

G. Giusti, *Beitrag zum Studium über die Bestimmung des Bleies in Legierungen von Zinn und Blei.* Die von GRIMALDI (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 1026; C.

1905. I. 1112) vorgeschlagene Best. des Bleies in Zinnlegierungen durch Ermittlung der D. ist für angenäherte Bestst. zu empfehlen. Zweckmäfsig wird man diese Methode nach Vf. hauptsächlich dann anwenden können, wenn es sich um D.D. zwischen 7,6—7,7 handelt, d. h. um einen Bleigehalt von 10—15%. Eine Legierung mit D. >7,70 ist, selbst wenn noch andere Metalle wie Sb, Fe, Cu etc. zugegen, wegen ihres zu hohen Bleigehaltes nach den italienischen Vorschriften zu beanstanden. Bei der Unters. von Konservenbüchsen, Schachteln u. dgl. (17 Proben) fand Vf. bis zu 66% Pb, das eben wegen seiner Billigkeit, seiner leichteren Verarbeitbarkeit etc. weit über die gesetzlichen Vorschriften verwandt wird. In einer Tabelle stellt Vf. die von GRIMALDI, WAGNER (Technische Chemie, Reinheit des Zinns) und von ihm selbst gefundenen Zahlen zusammen. Aufserdem schmolz Vf. ganz reines Sn, D. 7,29, und Pb, D. 11,44 (mit einem Reingehalt von 99,9915% und 0,0003 Cu, 0,0006 Zn, 0,015 Fe, 0,004 Sb und 0,001 Ag), bezw. auch andere Bleiproben des Handels zu Legierungen zusammen, um die Beziehungen zwischen D. und Pb-Gehalt festzulegen. Die gefundenen Zahlen weichen von den früheren anderer Forscher nur wenig ab. (Staz. sperim. agrar. ital. **38**. 820—31. [1905].)
ROTH-Breslau.

Emil Bürgi, *Über die Methoden der Quecksilberbestimmung im Urin.* Vf. unterzog die bekannten Methoden der Hg-Best. im Urin einer genauen Nachprüfung (cf. Original) u. bediente sich bei seinen eigenen Unterss. der FARUPschen Methode. Bei jeder Behandlungsart mit Hg war ein besonderer, gesetzmäfsig auftretender Typus der Hg-Ausscheidung durch die Nieren nachweisbar. So wurde bei der intramuskulären Injektion von l. und unl. Salzen während der Kur ca. 25%, bei intravenösen Sublimatinjektionen während der Behandlung ca. 60%, bei Injektionen von salicylsaurem Hg in den drei der Kur nachfolgenden Monaten noch ca. 10% der eingeführten Menge durch die Nieren eliminiert. Dies spricht dafür, dafs der Hg-Gehalt des Harnes einen Rückschlufs auf die vom Organismus aufgenommene Metallmenge, und damit auf die pharmakologische Wrkg. der betreffenden Anwendungsform gestattet. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 439—59. 4/4. Bern. Inst. f. mediz. Chemie u. Pharmakologie.) RONA.

D. Ottolenghi, *Über eine neue Farbenreaktion des Cholesterins.* Nach NEUBERG und DORA RAUCHWERGER (Festschrift für ERNST SALKOWSKI 279; C. **1904**. II. 1434) soll nur das typische *Cholesterin* mit δ-Methylfurfurol (Rhamnose) + konz. H_2SO_4 eine himbeerrote Färbung geben, *Phytosterin* aber nicht. Vf. fand aber, dafs unter gleichen Versuchsbedingungen, wobei nach den Angaben von NEUBERG und RAUCHWERGER verfahren wurde, sich die Cholesterine oder Phytosterine von *Ei*, aus dem Öle von *Seidenwurmpuppen*, von *Tomaten*, *Nüssen*, *Melonen* und *Maissamen* vollkommen gleich verhalten. Etwaige Unterschiede sind nur durch die mehr oder weniger starke Reaktionsfähigkeit, aber nicht durch eine Verschiedenheit im Verhalten zu erklären, wie NEUBERG und RAUCHWERGER angenommen. Auch Phytosterin aus Olivenöl, sowie auch das vom Vf. isolierte (vgl. S. 541) *Ergosterin* geben diese angeblich typische Cholesterinrk., die also nicht zur Unterscheidung von Cholesterinen und Phytosterinen und ähnlichen Körpern dienen kann. Nach erfolgter Mischung geht bei Zusatz von 2—3 ccm absol. A. die himbeerrote Färbung ziemlich rasch in Magentarot und dann in Tiefviolett über. Diese Farbenänderung beobachtet man auch, allerdings in weit längerem Zeitraum (etwa 24 Stunden), bei den nicht verdünnten Proben, vor allem auch den Cholesterin-(Phytosterin-)Lsgg. 0,004 : 6 Tln. A. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 44—47. 7/1.* Mailand. Agrikulturchem. Lab. Agrikulturschule.) ROTH-Breslau.

Josef Hanuš und **Karl Chocenský**, *Anwendung des Zeifsschen Eintauch-*

refraktometers in der Nahrungsmittelanalyse. Vff. haben das Refraktometer zur Best. des *Kaffeïn*gehalts wss. Lsgg. angewendet. Die Refraktion ist der Konz. der Lsg. direkt proportional, und zwar ist für die Konzentration 0—1% und das Vol. 100 ccm $x = \frac{y - 15}{5}$, worin x %-Gehalt Kaffeïn, y die Skalenteile bei 17,5° bedeuten. Bei Trocknungsverss. wurde gefunden, dafs ein Teil des Kaffeïns schon bei 4-stdg. Trocknen bei 85° sich mit den letzten Resten des W. verflüchtigt, während es bis dahin solches sehr hartnäckig zurückhält. Bei der Temperatur von 100° sind bedeutende Verluste durch Sublimation schon in der ersten Stunde zu verzeichnen. Zum Schlufs wird eine Tabelle zur Best. des prozentualen Gehalts (g in 100 ccm) wss. Kaffeïnlsgg. mittels des ZEISSschen Eintauchrefraktometers bei 17,5° gegeben. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 11. 313—20. 15/3. Prag. Lab. für Nahrungsmittelchemie an der k. k. böhm. techn. Hochschule.) WOY.

Johann Lewinski, *Über die Verdeckung des Traubenzuckers und des Glucosamins durch andere in Lösung befindliche Körper.* Vf. prüfte den Einflufs der Lsgg. von Pepton, Fleischextrakt, mit S. gekochtem Pepton und Kasein, Gelatine, Glykogen, Leber-, Nieren- und Milzextrakt in verschiedenen Konzentrationen bei Gegenwart von Traubenzucker auf die FEHLINGsche Reaktion. Gleichlaufend wurden dieselben Versuche mit Glucosaminchlorhydrat angestellt, das in seinem Verhalten durchgehend mit dem Traubenzucker übereinstimmte. Zunächst wurde festgestellt, mit welchen Mengen FEHLINGscher Lösung es möglich ist, in Peptonlösungen verschiedenen Gehaltes die eben noch nachweisbaren Zuckermengen deutlich zu erkennen. 1 ccm FEHLINGscher Lösung zeigte in ½%ig. Peptonlösung den geringsten nachweisbaren Zuckergehalt (0,01%) an, während die gleiche Menge FEHLINGscher Lösung in einer 2%ig. Peptonlösung selbst bei 0,5% Zucker (der bezügliche Grenzwert beträgt 0,03%) noch keine Reduktion gab. Bei Gegenwart von ½% LIEBIGschem Fleischextrakt war Zucker noch nachweisbar bis 0,04%, bei 1 und 2% Fleischextrakt bis 0,07, bezw. 0,1%. Hier schied sich das Cu_2O in der Form eines dünnen, goldigglänzenden Häutchens ab, das beim heftigen Schütteln zu feinen Nadeln und Flocken (Pseudokristallen) zu Boden sank. Bei 1% hydrolysiertem Kaseïn war Zucker bis 0,02%, bei 2% mit HCl erhitztem Pepton bis 0,1%, bei 1% Gelatine bis 0,005%, bei 1% Glykogen bis 0,006% nachweisbar. Bei Ggw. von 1% Leberextrakt ist Zucker nachweisbar bis zu 0,1%, bei Nierenextrakt, bezw. Milzextrakt bis 0,05%. Durch Fällung mittels A. in Peptonlsgg. ist eine Verfeinerung der Reduktionsprobe zu erreichen, nicht aber durch Phosphorwolframsäure, während durch die letztere bei Fleischextraktlsg. und bei mit S. gekochtem Pepton die Empfindlichkeit der Rk. gesteigert wird. Der Einflufs der Auszüge aus Organen war weder durch A., noch durch Phosphorwolframsäure zu beseitigen; hier führte auch die Ausfällung mit Pb-Lsgg. allein nicht zum Ziele. Erst die Behandlung mit basischem Bleiacetat und NH_3 verfeinerte die Rk.; das Filtrat, das nach 1-stdg. Stehen des Nd. in der Fl. erhalten wird, dampft man auf ⅕ des ursprünglichen Vol. ein. Die Nachweisbarkeit lag dann für 1% Leberextrakt bei 0,005% und bei 1% Nieren- oder Milzextrakt bei 0,02%. (Berl. klin. Wchschr. **43**. 125—27. 29/1. Berlin. Chem. Abt. Pathol. Inst.) PROSKAUER.

Josef Adorján, *Versuche mit der Sinacidbutyrometrie.* Vf. hat vergleichende Verss. zwischen der SICHLERschen Sinacid- u. der GERBERschen Acidbutyrometrie angestellt. Bei genügender Übung und Umsicht lassen sich mit dem erstgenannten Verf. einwandfreie Resultate erzielen. Trotz mehrfacher Vorzüge wird es das einfachere und raschere Verf. mit H_2SO_4 nicht verdrängen können, besonders dort nicht, wo massenhafte Unterss. durchzuführen sind, u. wo die mit der Milchunters.

Beschäftigten vor der Manipulation mit H_2SO_4 nicht zurückschrecken. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **9**. 117—25. März. Ungarisch Altenburg. Kgl. ungar. Versuchsstation f. Milchwirtschaft.) WOY.

C. **Reichard**, *Über eine Morphinreaktion.* Trocknet man ein Gemisch von Morphin, bezw. Morphinsulfat oder -chlorhydrat mit einigen Tropfen 35%ig. Formaldehydlsg. auf einer glasierten Porzellanplatte ein, versetzt den fast trocknen, aber noch deutlich nach Formaldehyd riechenden Rückstand mit einem Tropfen $SnCl_2$-Lsg. und dunstet die M. vorsichtig bei gelinder Wärme ein, so erhält man eine prachtvoll violette, unbegrenzt haltbare Färbung. Alkal. Morphinlsgg. müssen zuvor mit HCl neutralisiert werden. Konz. H_2SO_4 ruft bereits bei gewöhnlicher Temperatur einen Farbenumschlag von Violett in Blau, HCl eine Entfärbung hervor; Natronlauge bewirkt einen Übergang der Farbe in Rötlichgelb, während NH_3 die violette Färbung kaum merklich beeinflufst. (Pharm. Centr.-H. **47**. 247—49. 29/3.) DÜSTERBEHN.

Wilh. Vaubel, *Zur Kenntnis der Terpentinöle des Handels.* Vf. hat sein Verf. S. 199 vereinfacht. Er gibt jetzt zu 1—2 g Terpentinöl in Chlf. 100 ccm W., 5 g KBr und 10 ccm konz. HCl oder die entsprechende Menge H_2SO_4, u. so viel einer titrierten Lsg. von $KBrO_3$ zu, bis bleibende Bromrk. auftritt. An Stelle von Chlf. kann irgend ein anderes, mit W. nicht mischbares und gegen die Bromeinw. möglichst unempfindliches Lösungsmittel benutzt werden. Die Aufnahme erfolgt jetzt sehr rasch und erst gegen Ende der Rk. etwas langsamer. Wenn die Bromrk. ca. $^1/_2$ Stunde bestehen bleibt, kann man die Aufnahme als vollendet ansehen. Vf. berechnet jetzt die Bromaufnahme auf das Tetrabromid, das theoretisch 254 g Brom aufnimmt, verdoppelt also seine früheren Zahlen. Amerikanische u. französische Terpentinöle zeigen eine mittlere Bromaufnahme von 220—230. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 107—8. 30/3. [1/3.] Darmstadt.) WOY.

R. Weber, *Bleihaltige Abziehbilder.* Die Herst. bleihaltiger Abziehbilder ist zu beanstanden, wenn festgestellt wird, dafs die Abziehbilder vom Fabrikanten als Spielware in den Handel gebracht werden, und wenn diese als Spielware in den Handel gebrachten blei- etc. haltigen Abziehbilder die gesundheitsschädlichen Farben als Wasserfarben enthalten. In gewissen Fällen gestattet die Ausstattung einen Rückschlufs darauf, ob die Abziehbilder zu Spielwaren bestimmt sind. Diese Ausstattung besteht in jenem weifsen Überzug, welcher bei sehr vielen Abziehbildern das Bild verdeckt, und welcher fast immer aus in verd. Essigsäure ll. Bleiweifs besteht. Dieser Überzug verleiht durch die hervorgerufene Überraschung der Spielware einen besonderen Reiz, während er der technischen Verwendung des Abziehbildes nur hinderlich sein würde. Der Überzug ist an sich ganz besonders bedenklich, da er von Kindern meist durch Lecken mit der Zunge befeuchtet wird. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 108—9. 31/3. [18/3.] Dresden.) WOY.

Technische Chemie.

Ed. Haag, *Ein neuer Apparat zur Gewinnung des Magnesiums.* Vf. beschreibt an der Hand einer Zeichnung Vorrichtungen, die bei der elektrolytischen Verarbeitung von schnellfl. Carnallit und Haloiddoppelsalzen der Erdalkalimetalle in ununterbrochenem Betrieb dienen sollen und die getrennte Abführung von Metall, Chlorgas und Rückstand des Elektrolyten bezwecken. (Elektrochem. Ztschr. **12**. 243—44. März. Berlin.) LEIMBACH.

Heinrich Wehner, *Die Sauerkeit der Gebrauchswässer als Ursache der Rostlust und Mörtelzerstörung und die Mittel zu ihrer Beseitigung.* Die Korrosionen, die durch gewöhnliche Wässer an Metall und Mörtel ausgeübt werden, sind teils auf den Gehalt des W. an freier und halbgebundener CO_2 zurückzuführen, teils auf den im W. gel. Sauerstoff. Vf. empfiehlt zur Vorbeugung aller durch Korrosion zu erwartenden Schäden die Rieselung des W. in evakuierten Kesseln nach einem von ihm erfundenen Verf. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 185—87. 23/3. [27/2.*] Frankfurt a/M.) Woy.

K. Imhoff, *Die biologische Abwasserreinigung in Deutschland.* Die Arbeit enthält die Ergebnisse von Besichtigungen der wichtigsten biologischen Abwasserreinigungsanlagen in Deutschland. Unter den Anlagen für städtisches Abwasser sind beschrieben und in Abbildungen erläutert diejenigen von Beuthen O/Schl., Binz auf Rügen, Bersigwalde b. Berlin, Brieg, Brockau, Culmsee, Haynau i/Schl., Homberg b. Kassel, Lötzen, Merseburg, Mülheim a. d. Ruhr, Naumburg a/S., Weifsensee b. Berlin, Stargard i/Pomm., Tempelhof b. Berlin, Unna, Wilhelmsburg a/E. Kleinere Anlagen mit vorwiegend häuslichen Abwässern sind diejenigen der Centrale der oberschlesischen Gas- und Elektrizitätswerke in Chorzow bei Königshütte, Kurhaus in Flinsberg, Volksheilstätte vom Roten Kreuze am Grabowsee b. Berlin, Landesirrenanstalt Grofsschweidnitz i/Sachs., Hohenhonnef a/Rh., Genesungsheim Hohenwiese i. Riesengebirge, Jüterbog Artillerieschiefsplatz, Militärkurhaus Landeck i/Schl., Idiotenanstalt in Lübben, Invalidenheim Neubabelsberg b. Berlin, Truppenübungsplatz b. Posen, Kaserne der Luftschifferabteil. in Reinickendorf b. Berlin, Genesungsheim Schmiedeberg i. Riesengebirge, Haus Sunem in Schreiberhau im Riesengebirge, Fürstl. Hohenlohesches Krankenhaus in Slawentzitz b. Oppeln, Magdalenenstift in Teltow b. Berlin, Artillerieschiefsplatz Wahn b. Köln, Maschinenfabrik Schwarzkopff in Wildau b. Berlin, Verwaltungsgebäude der Kokswerke und chemischen Fabrik A.-G. in Zabrze O/Schl.

Das III. Kapitel enthält die Reiseergebnisse selbst und erstreckt sich zuerst auf die Kanalisation, wobei auf die Beschaffenheit der Abwässer bezüglich ihrer Reinigungsfähigkeit in biologischen Anlagen allgemein Rücksicht genommen wird, ferner auf die Lage der Anlagen, Allgemeines über deren Bau, die Vorreinigung durch Siebe, Absitzverf., Becken, Brunnen und Türme. Nach einer kurzen Notiz über die Verwendung der chemischen Vorreinigung geht Vf. näher auf das Faulverf. ein, wobei er den Schlufs zieht, dafs die Fälle, wo der Faulbetrieb vorzuziehen ist, bei weitem vorherrschen, und dafs bei kleinen Anlagen nur dieser Betrieb zu empfehlen ist. Es werden dann die Vorgänge im biologischen Körper besprochen, ferner die Körperarten, Vorteile der Füllkörper und Tropfkörper, die Stufenzahl der Körper, Aufbau der letzteren, Materialbeschaffenheit, Korngröfse, Menge und zulässige Belastung des Materials, Zuleitung u. Verteilung des Abwassers. Vf. erörtert weiter die Nachbehandlung von biologisch gereinigten Abwässern, die entweder bezweckt, der Infektionsgefahr vorzubeugen oder das W. weiter zu reinigen, dann den Einflufs der Kälte auf den Reinigungseffekt und geht schliefslich zur Schlammfrage und zur Desinfektion der Abwässer über, worauf die Leistung biologischer Verff. und deren Beziehung zur Vorflut besprochen wird.

Hierbei wird betont, dafs dem biologischen Verff. zwei Aufgaben zufallen: 1. das Rieselverf. da zu ersetzen, wo dieses nicht ausführbar oder zu teuer ist, und 2. zwischen den mechanischen Reinigungsverff. und der Bodenberieselung einen geschlossenen Übergang herzustellen, damit man sich in dem Grad der Reinigung den verschiedenartigsten Anforderungen anpassen kann. Das biologische Verf. scheidet aber von vornherein aus, wenn für die Vorflut ein mechanisches Verf. genügt, oder wenn die Vorflut, zwar eine weitgehende Reinigung des Abwassers

verlangt, aber Rieselfelder oder unterbrochene Bodenfiltration möglich und billiger sind, als das biologische Verfahren.

Weiter behandelt Vf. den Betrieb und die Kosten biologischer Anlagen und stellt die bei kleinen Anlagen und bei Anlagen für gewerbliches Abwasser in Betracht kommenden Gesichtspunkte zusammen. Den Schlufs bildet eine Zusammenfassung der Ergebnisse. (Mitteil. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbes. **1906**. Heft 7. 1—157. Berlin.) PROSKAUER.

Weldert, *Versuche über die Brauchbarkeit verschiedenartigen Materials zum Aufbau von Tropfkörpern.* Die in einer Versuchsanlage kleineren Mafsstabs für *Abwasserreinigung* mit dem Charlottenburger Kanalwasser ausgeführten Verss. ergaben, dafs in Bezug auf den Reinigungseffekt an erster Stelle der sehr harte Schmelzkoks und die aus hartgebrannten Klinkern geschlagenen Ziegelbrocken stehen. An 2. bezw. 3. Stelle folgen die Kesselrostschlacke und Steinkohle, während Granit die niedrigsten Effekte lieferte. Über die Widerstandsfähigkeit der Materialien liefs sich infolge der verhältnismäfsig kurzen Dauer des Vers. ein endgültiges Urteil noch nicht fällen. Die bei den Verss. verwendete Steinkohle, die allerdings nicht die härteste Handelsmarke vorstellte, hat sich nach dieser Richtung hin weniger gut bewährt, als die übrigen benutzten Materialien. Der Eisengehalt der Materialien spielte hier bei den Tropfkörpern nicht dieselbe Rolle, wie bei Füllkörpermaterial. (Mittlgg. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbes. **1906**. Heft 7. 158—67. Berlin.) PROSKAUER.

R. Perotti, *Über die spontane Bildung von Dicyandiamid in den Calciumcyanamid enthaltenden Düngemitteln.* (Vgl. Vf., Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 787; **38**. 581; Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. I. 174; Gaz. chim. ital. **35**. II. 228; C. **1905**. I. 117. 1181; II. 1053. 1507.) Bekanntlich verliert der Kalkstickstoff, besonders wenn er nicht in trockener Luft aufbewahrt wird, NH_3, aufserdem aber geht ein Teil des Calciumcyanamids in *Dicyandiamid* über. So enthielt eine Probe Kalkstickstoff im März 1904 14,6% CN_2Ca — nach der vom Vf. früher (l. c.) angegebenen Methode bestimmt, die sich übrigens gut bewährte —, im Mai 1904 13,3, im Oktober 1904 9,35 und im Oktober 1905 0,8—0,87% CN_2Ca. Durch Extraktion mit A. liefs sich aus dem Kalkstickstoff Dicyandiamid, $C_2H_4N_4$, aus W. oder A. dünne Tafeln oder Blättchen, F. 205°, isolieren, das noch durch die Verb. $C_2H_4N_4 \cdot AgNO_3$ (vgl. BEILSTEIN und GEUTHER, LIEBIGS Ann. **123**. 241) identifiziert wurde. Durch diese Umwandlung von CN_2Ca erklären sich Analysendifferenzen, wie sie infolge der Unters. frischer, bezw. gelagerter Proben entstehen können, da das Dicyandiamid mit ammoniakal. $AgNO_3$ keinen Nd. gibt. Jedenfalls wird man bei der weiteren Beurteilung des Kalkstickstoffs als Düngemittel auch auf die mögliche Ggw. und B. von Dicyandiamid Rücksicht nehmen müssen, zumal man die Wrkg. der letzteren Verb. noch nicht kennt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 48—53. 7/1.*.) ROTH-Breslau.

Julius Pusch, *Elektrolytisches Verfahren zur Wiedergewinnung des Zinns.* Ohne vorher gereinigt zu sein, werden die durchlöcherten Konservenbüchsen in 100 cbm-Gefäfsen mit 2%iger Zinnchloridlsg. nach der Gleichung: $SnCl_4 + Sn = 2SrCl_2$ ausgelaugt. Die Zinnchlorürlsg. wird dann in Elektrolysierzellen mit unl. Anoden nach derselben Gleichung in umgekehrten Sinne durch einen elektrischen Strom von 47 Kilowatt pro 1000 kg Zinn zersetzt und liefert ein sehr reines Zinn, das zum Preis des Bankazinns verkäuflich ist. Die Lauge läfst sich 3—4 Monate lang verwerten, mufs dann aber ihres Eisengehaltes wegen weggeworfen werden. Diesem in Dänemark unter dem Namen Bergsolprozefs eingeführten Verf. gibt Vf. den

Vorzug vor dem bisher üblichen Alkaliverf., bei dem der doppelte Strom gebraucht und das Salz fast gar nicht angegriffen wird. (Elektrochem. Ztschr. **12**. 244—46. März.) LEIMBACH.

Edmund O. von Lippmann, *Rübenzuckerfabrikation.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 233—35. 17/3.) BLOCH.

W. Daude, *Vorrichtungen zur Gewinnung von Zuckersaft aus Zuckerrüben.* Übersicht mit zahlreichen Abbildungen über die Methoden und Apparate zur Saftgewinnung. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 319—57. April.) BLOCH.

F. Strohmer, *Über Trockenschnitte von der Verarbeitung gefrorener Rüben.* Das Auftreten einer eigentümlich grauen Farbe bei Trockenschnitten, die von gefrorenen *Zuckerrüben* herstammten, veranlafste eine nähere Unters. der frischen (geprefsten) und getrockneten Schnitzel. Hiernach unterscheiden sich Trockenschnitte aus gefrorenen, direkt oder kurze Zeit nach dem Auftauen verarbeiteten Zuckerrüben nicht wesentlich in ihrem Futterwert von Schnitten aus n. Rüben. Auffallend war, dafs gegenüber den nassen Schnitzeln die Trockenschnitte in der sandfreien Trockensubstanz eine erhebliche Erhöhung des Ätherextrakts, des Nichteiweifses und der verdaulichen N-Substanz aufwiesen. Die Ursache für letzteres ist vermutlich, dafs sich durch das Gefrieren Stoffe bilden, die hemmend auf die Verdauungsenzyme wirken, beim Trocknen aber zersetzt oder verflüchtigt werden. Die erwähnte graue Farbe rührt wahrscheinlich von der B. saurer Prodd. beim Gefrieren (vgl. Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **33**. 831; C. **1905**. I. 625) her, welche die noch vorhandenen geringen Zuckermengen in dunkelgefärbte Prodd. verwandeln. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 50—53. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. f. Rübenzucker-Ind.) MACH.

Isidor Pollak, *Über diastatische Präparate und deren praktische Anwendung.* Vf. bespricht die im Malz vorkommenden Enzyme, die Diastasen (Cytase und Amylomaltase), Peptase, Oxydasen und die Verwendung der diastasehaltigen Präparate in Form dickflüssiger Extrakte im Bäckereigewerbe u. in der Textilindustrie beim Entappretieren, Schichten und Appretieren. — Das Prinzip der Darst. gut wirksamer diastatischer Präparate, die meist durch Patent geschützt ist, beruht auf der Extraktion der Diastase aus dem gemälzten Getreide auf kaltem Wege und Eindampfen der hieraus zu erhaltenden kalten Infuse bei entsprechend niedriger Temperatur (Vakuum) in der 1. Phase, sowie auf der weiteren Verarbeitung des Extraktionsrückstandes zu Maltose und stark abgebauten Dextrinen in der 2. Phase. Die einzelnen Verff. der Darst. (DRP. 151255, 113602 und 148844) unterscheiden sich voneinander dadurch, dafs beim ersteren die Darst. unter Vermeidung der Mitextraktion der in den Keimen und Spelzen vorhandenen Bitterstoffe ermöglicht wird, beim 2. die Konservierung der fertigen Prodd. durch CO_2 und beim 3. ohne obige Vorsichtsmafsregel, durch besondere Operationen während des Maischens, ein gleichwertiges Präparat zustande kommt.

Die so dargestellten Präparate kommen mit 25—26% Wassergehalt in den Handel. Die diastatische Kapazität soll für Backzwecke 4000—5000, für medizinische und Textilzwecke 7000—8000, bestimmt nach einem vom Vf. auf dem 5. internat. Kongrefs für angew. Chemie zu Berlin besprochenen Verf., betragen. Die Ggw. der überschüssigen Maltoselsg. scheint in diesen Prodd. die Wirksamkeit der vorhandenen Oxydasen zu hemmen; letztere könnten auch durch das längere Verbleiben im Vakuum geschädigt worden sein. (Chem.-Ztg. **30**. 219—20. 14/3. Stadlau. Chem. Lab. d. I. Wien. Export-Malzfabr. HAUSER & SOBOTKA.) PROSKAUER.

C. Schwalbe und W. Hiemenz, *Über den Blaustich beim Paranitranilinrot.* Vff. demonstrieren an Hand von Ausfärbungen den Einflufs, welchen die bei der Herstellung von *Paranitranilinrot* zur Anwendung kommenden Chemikalien auf den Farbenton ausüben. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 106—10. 15/3. [Jan.] Darmstadt. Techn. Hochschule.) PRAGER.

R. Namias, *Über den Einflufs der Harze auf die Entfärbung alkoholischer Firnisse durch Belichtung.* Alkoh. Harzfirnisse werden bis auf einige gelbe Farben mit Teerfarbstoffen gefärbt. Vf. hat beobachtet, dafs sich bei Belichtung nur Pikrinsäure und Nigrosin halten, während die anderen nach Aufstrich auf Platten durch die Einw. des Lichtes fast völlig entfärbt werden. Hierbei spielen die Harze der Lsg. augenscheinlich eine sehr wichtige Rolle, da die gleichen Farben ohne Harzzusatz sich unverändert halten. Schellack und Myrrhenharz üben den geringsten Einflufs aus, Elemi und Mastix den stärksten. Sandarak, Kolophonium und Dammar sind mittelstark wirksam. Möglicherweise kommt eine B. von Ozon durch das Harz in Betracht. Auffällig ist aber, dafs die gleichen Harzlsgg. ohne Belichtung die Farben nicht verändern. Es scheint eine direkte Wrkg. der Strahlen vorzuliegen. Die Entfärbung vollzieht sich bei verschiedenen Farben mit verschiedener Geschwindigkeit, doch scheint die Einw. jeden Harzes auf alle Farben in gleicher Weise stattzufinden. Die Schnelligkeit der Entfärbung steht mit den Absorptionsspektren der Farben in gar keiner Beziehung. (Mon. scient. [4] **20**. I. 265—66. April.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 168728 vom 31/3. 1904. [26/3. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 164365 vom 22/3. 1904; vgl. C. **1905**. II. 1563.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Halogenalkylen neben aromatischen Nitrilen oder Imidchloriden oder der daraus durch Einwirkung von Wasser entstehenden Acylverbindungen.* Gemäfs Patent 164365 werden sekundäre Basen mit geschlossener Atomgruppierung in Aminohalogen- oder in Dihalogenverbb. mit offener Atomgruppierung umgewandelt. In der zugehörigen Patentschrift ist schon erwähnt, dafs die Amidchloride aus aromatischen SS. und sekundären Basen beim Erhitzen zunächst in Imidchloride und Chloralkyle zerfallen. Eine weitere Zers. der Imidchloride in Nitrile u. Chloralkyl findet nur dann statt, wenn der am Stickstoff befindliche Rest aliphatischer Natur ist, das Ausgangsmaterial also eine Base der Fettreihe war (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 612; C. **1900**. I. 763). Diese Rkk. sind sehr geeignet, sekundäre Amine in die entsprechenden primären umzuwandeln u. gleichzeitig Alkylchloride zu gewinnen. Dies gilt aber nur von Acidylverbb. mit aromatischen Säureresten. Die der aliphatischen Reihe angehörigen Verbb. verhalten sich dem Phosphorpentachlorid gegenüber ganz anders und geben komplizierte Derivate, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt werden konnte. — *Dimethylbenzamid*, $(CH_3)_2N \cdot COC_6H_5$, beginnt bei 110° mit Phosphorpentachlorid stürmisch zu reagieren. Die M. kommt ins Schäumen, u. es bildet sich Phosphoroxychlorid, welches zu sieden beginnt. Schon bei dieser Temperatur findet ein Zerfall des primär entstandenen Amidchlorids, $C_6H_5CCl_2 \cdot N(CH_3)_2$, statt. Um diesen aber vollständig herbeizuführen, erwärmt man noch 2 Stunden auf 115

bis 120°. Dabei entweicht mit grün gesäumter Flamme brennendes *Chlormethyl*, u. das Reaktionsprod. stellt zum Schlusse wesentlich ein Gemenge von Phosphoroxychlorid u. *Methylbenzimidchlorid* ($C_6H_5 \cdot CCl : N \cdot CH_3$) dar; bei der Dest. im Vakuum geht zuerst Phosphoroxychlorid und dann unter einem Druck von 10 mm bei etwa 80—105° das Imidchlorid über. Dieses liefert mit W. *Monomethylbenzamid*, F. 75°, Kp_{11}. 167°; in verd. SS. und in W. ll., in Alkalien unl. Ein vollständiger Zerfall des *Dimethylbenzamidchlorids* unter B. von *Benzonitril* läfst sich leicht erzielen, wenn man etwa 6 Stunden lang im auf 170—180° erhitzten Ölbade erwärmt; neben Benzonitril kann man aus dem Reaktionsprod. *Kyaphenin*, F. 234°, gewinnen. Aus *Diäthylbenzamid* erhält man in analoger Weise *Äthylbenzamid*, F. 62—63°, neben *Äthylchlorid*. Aus dem Einwirkungsprod. von Phosphorpentachlorid auf *Dibenzoylmethylanilin* entsteht bei der Einw. von W. *Benzanilid*. *Benzoylbenzylanilin*, F. 102°, gibt *Benzylchlorid* und *Benzanilid*. *Brombenzoyldimethylanilin*, Kristalle (aus Ä.), F. 72°, liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit Phosphortrichlorid auf 170° *Chlormethyl* und *p-Brombenzonitril*. Das *α-Naphtoesäuredimethylamid*, F. 62°, Kp_{15}. 207—208°, gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid *Chlormethyl* u. *α-Naphtoesäurenitril*, F. 37°, Kp. 296°.

Kl. 12o. Nr. 168729 vom 22/4. 1904. [15/3. 1906].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure.* Gemäfs Patent 165807 (vgl. C. **1906**. I. 422) kann man das Einwirkungsprod. von *Formaldehyd* auf *Hydrosulfite* durch Reduktion in Verbb. von etwa der doppelten Reduktionskraft überführen. Diese Verbb. werden als Salze einer neuen S., der *Formaldehydsulfoxylsäure*, angesprochen. Weitere Unterss. haben nun ergeben, dafs man aus dem genannten Einwirkungsprod. von Formaldehyd auf Hydrosulfit auch durch fraktionierte Kristallisation, fraktionierte Fällung oder Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln ein Prod. von etwa dem doppelten Reduktionsvermögen — bezogen auf gleiche Gewichtsmengen angewendeten Materials — darstellen kann. Die so erhaltenen Körper sind aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit den nach dem Verf. des Patents 165807 dargestellten und demnach vermutlich gleichfalls Salze der Formaldehydsulfoxylsäure. Als Nebenprodd. erhält man bei vorliegendem Verf. die Bisulfitverbb. des Formaldehyds. Da diese letzteren sich gemäfs den Angaben des Patents 165807 in Salze der Formaldehydsulfoxylsäure überführen lassen, findet das Verf. des genannten Patents hierdurch seine Erklärung. Für das vorliegende Verf. können die verschiedenartigsten Lösungsmittel Anwendung finden. Am schwierigsten erfolgt die Trennung der Alkalisalze mittels W., indem die Löslichkeitsdifferenzen hier nur gering sind; wesentlich vorteilhafter wirken organische Lösungsmittel, zumal Alkohole, von denen in erster Linie Methylalkohol in Betracht kommt. Man kann z. B. die trockene Verb. mit A. (event. wasserhaltigem) extrahieren oder aber zweckmäfsig in der Weise verfahren, dafs man die wss. Lsg. des Formaldehydhydrosulfits mit einer geeigneten Menge des Alkohols versetzt, wodurch die Disulfit-Formaldehydverb. ausfällt. Bei Verwendung von Methylalkohol z. B. gelingt es, durch geeignete Wahl des Verhältnisses der Lösungsmittel zueinander die Trennung bereits in einer Operation nahezu quantitativ durchzuführen. In allen Fällen besitzen die Salze der Formaldehydsulfoxylsäure eine gröfsere Löslichkeit, als diejenigen der Bisulfitverbb. Führt man die Alkalisalze des Einwirkungsprod. von Formaldehyd auf Hydrosulfit zunächst in andere Salze über, so sind die Löslichkeitsdifferenzen oftmals noch gröfser. Besonders sind aus diesem Grunde die Salze der alkal. Erden für vorliegendes Verf. geeignet, indem letztere mit der formaldehydschwefligen S. swl., mit der Formaldehydsulfoxylsäure dagegen in W. ll. Salze bildet.

Kl. 12o. Nr. 168941 vom 27/1. 1905. [26/3. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Dihalogenderivaten tertiärer Alkohole von der Formel $R \cdot C(OH)(CH_2 \cdot Halogen)_2$.* Es wurde gefunden, dafs bei der Einw. von *Magnesiumhalogenalkyl-* oder *-arylverbb.* auf symm. Dihalogenacetone Magnesiumverbb. der Formel $R \cdot C(\cdot O \cdot Mg \cdot Halogen)(CH_2 \cdot Halogen)_2$ entstehen, welche bei der Zers. mit W. oder verd. SS. β-substituierte Dihalogenhydrine der Formel $RC(OH)(CH_2 \cdot Halogen)_2$ geben. So erhält man aus symm. *Dichloraceton* und Magnesiumbromäthyl das *β-Äthyldichlorhydrin*, $C_2H_5C(OH)(CH_2Cl)_2$, ein farbloses, aromatisch riechendes Öl, Kp_{15}. 77°; Magnesiumbrombenzol liefert *β-Phenyldichlorhydrin*, $C_6H_5C(OH)(CH_2Cl)_2$, Kp_{22}. 162°. Aus symm. *Dijodaceton* entsteht *β-Äthyldijodhydrin*, Kp_{12}. 103—104°. Die β-substituierten Dihalogenhydrine sind Ausgangsmaterialien zur Darst. physiologisch wertvoller Derivate.

Kl. 57b. Nr. 168397 vom 19/5. 1904. [3/3. 1906].

John H. Smith, Zürich, *Verfahren zur Herstellung von beiderseitig mit aus dem festen Rückstand einer Nitrozelluloselösung bestehenden Schichten überzogenen Gelatinehäutchen für photographische und andere Zwecke.* Man hat bereits dergleichen photographische Häutchen durch Eintauchen einer Gelatinehaut in Nitrozelluloselsg. und Aufbringen einer lichtempfindlichen Schicht nach dem Trocknen der letzteren Lsg. erzeugt, doch verzieht sich dabei die Gelatinehaut, und die Häutchen sind daher nicht allseitig verwendbar; auch hat man zu gleichem Zweck bereits der Reihe nach auf eine feste Unterlage Nitrozelluloselsg., Gelatinelsg. und nochmals Nitrozelluloselsg. aufgegossen, doch war dabei die Verb. der Gelatineschicht mit der untersten Nitrozelluloseschicht bedeutend schwächer als jene zwischen den beiden oberen Schichten, was die Häutchen ebenfalls nicht für photographische Zwecke verwendbar machte. Die Vorteile beider Herstellungsverff. werden nun dadurch vereinigt, dafs man durch Aufgiefsen von Gelatine und nachheriges Aufgiefsen einer Nitrozelluloselsg. auf einer festen Unterlage zwei Teilhäutchen bildet und die schwach angefeuchteten Gelatineschichten der beiden von der Unterlage abgezogenen Teilhäutchen durch Zusammenquetschen in innige Verbindung bringt. Die lichtempfindliche Schicht wird vor dem Abziehen des einen Teilhäutchens von der Unterlage durch Aufgiefsen einer Gelatineemulsion auf die Nitrozelluloseschicht aufgebracht.

Kl. 78c. Nr. 168490 vom 7/4. 1905. [15/3. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 166804 vom 18/3. 1905; vgl. S. 626.)

Claessen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Zündsätzen.* An Stelle des im Hauptpatent angegebenen Tetranitromethylanilins können nun auch *Tetranitroäthylanilin* oder Mischungen beider als Ersatzstoffe für Pikrinsäure u. Trinitrotoluol bei der Herst. von Zündsätzen zwecks Erhöhung ihrer Durchschlagskraft verwendet werden; dabei bietet das Tetranitroäthylanilin noch den Vorzug der billigeren Darstellungsweise, was für die Herst. im Grofsen von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung ist.

Kl. 89c. Nr. 168030 vom 6/8. 1904. [2/3. 1906].

Henriette Breyer geb. Mitterbacher, Kogel, N.-Österr., und **Alfred Ritter Jurnitschek von Wehrstedt**, Schlofs Puchberg bei Wels, Ob.-Österr., *Verfahren zur Reinigung von Zuckerrohsaft mittels eines Gemenges von Kalk und Ziegelmehl.* Man hat bereits, um die Reinigung von Rohzuckersäften durch Scheidung u. Saturation zu vervollkommenen, dem Kalk Ton zugesetzt; es dauert hierbei aber infolge der Feinheit der Tonteilchen das Absetzen zu lange. Dies wird nun vermieden,

wenn an Stelle von Ton *Ziegelmehl* mit dem Kalk zugleich bei der Scheidung dem heifsen Zuckersaft zugesetzt wird.

Kl. 89c. Nr. 168634 vom 1/3. 1905. [13/3. 1906].

Heinrich Müller, Braunschweig, *Verfahren zur Gewinnung von Zuckerrohsaft aus frischen oder getrockneten Rüben- oder Zuckerrohrschnitzeln etc. unter Anwendung der Luftverdünnung.* Die Diffusionsarbeit erfordert viel Zeit und liefert einen sehr verd. Saft; um schneller einen konzentrierteren Saft zu gewinnen, wird die Auslaugung in einem ROBERTschen Verdampfer bewirkt, der unten einen stehenden, von Dampf umspülten Ringrohrkörper besitzt, dessen für die Erwärmung der Auslaugeflüssigkeit bestimmten Rohre durch ein Sieb abgedeckt sind, während die Auslaugung vorgenommen wird. Das Sieb verhindert, dafs die Schnitzel in die Zirkulationsröhre gelangen. Nach Beendigung der Auslaugung wird der gesamte Inhalt des Gefäfses den gebräuchlichen Prefsvorrichtungen — Schnitzelpressen — oder dergl. — zugeführt.

Bibliographie.

Fischer, E., Taschenbuch für Mineraliensammler. 4., verbesserte und vermehrte Auflage. Leipzig 1905. kl. 8. XII und 324 SS. mit 2 farbigen Tafeln und Figuren. Leinenband. Mark 3.

Fischer, O. W., Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie (Wärmeerzeugung, Brennstoffe, Wasserreinigung). Wien 1905. 8. 179 SS. mit 17 Figuren. Gebunden. Mark 2,40.

Fritsch, J., Fabrication et raffinage des Huiles végétales. Paris 1905. 8. 600 pg. av. 83 figures. Mark 10.

Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie. 7., gänzlich umgearbeitete Auflage, unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen herausgegeben von **C. Friedheim**. (3 Bände in ca. 70 Lieferungen.) Heidelberg 1905. gr. 8. mit Figuren. — Liefg. 2 und 3: pg. 1—128 (v. Band II). Jede Liefg. Mark 1,80.

Band I wird enthalten: Nichtmetallische einfache Stoffe; Band II und III (4 Abteilungen): Metalle.

Holland, J. W., Text-Book of Medical Chemistry and Toxicology. Philadelphia 1905. 8. 592 pg. bd. Mark 15.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von **G. Bodländer** und **W. Kerp**. Für 1904. Heft I. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. 1—240. Mark 10.

Journal of Biological Chemistry, edited by **J. J. Abel** and **C. A. Herter**. Volume I (6 Nrn.). Baltimore 1905—1906. roy. 8.

Jüptner, H. v., Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien. Band I: Chemische Technologie der Wärme und Brennmaterialien. Teil 1: Wärmemessung, Verbrennung u. Brennmaterialien. Wien 1905. gr. 8. V u. 340 SS. mit 118 Abbildungen. Mark 7.

Kausch, O., Die Herstellung, Verwendung und Aufbewahrung der flüssigen Luft. 2. Auflage. Weimar 1905. 8. mit 109 Figuren. Mark 3,75.

Schlufs der Redaktion: den 9. April 1906.