

Apparate.

E. Wedekind, *Magnesiageräte bei hohen Temperaturen.* (Vgl. K. ARNDT, S. 1213.) Bei Verss. bei den Temperaturen des elektrischen Lichtbogenofens nahm ein *Magnesiatiiegel* der Kgl. Porzellanmanufaktur Berlin beim schroffen Temperaturwechsel (von Zimmertemperatur auf 2000—3000°) keinen Schaden, das eingefüllte, schwer schmelzbare Eisenborid FeB war vollständig geschmolzen, haftete jedoch hartnäckig an den Gefäßwandungen. Nach nochmaligem, hohem Erhitzen mit der Schmelze und Erfassen mit der Zange zerbrach der *Tiegel*. Hoherhitze Magnesiageräte müssen daher langsam abgekühlt werden. — „Reine Magnesia“ ist ein sehr schlechter Wärmeleiter, es empfiehlt sich daher, Geräte daraus nicht zu schnell und möglichst gleichmäßig zu erhitzen; sie ist sehr sauber, schm. sehr schwer, wird dabei kristallinisch und ist für Verss. im elektrischen Ofen sehr empfehlenswert, da auch der Schmelze anhaftende Magnesiareste leicht entfernbar sind. — Ein *Reagensrohr aus Magnesia* bewährte sich beim Erhitzen auf der Bunsenflamme, sowie im Gebläse sehr gut; beim Erhitzen im feuerfl. Thermit brach es oberhalb der glühenden M. ab, der untere Teil wurde durch den Druck der erstarrenden Schmelze zum Teil zertrümmert. Ein schmales Röhrchen und ein kurzes *Schiffchen* aus Magnesia strahlten, auf dem Gebläse, dann in der Knallgasflamme erhitzt, ein blendendes Licht aus; das mit Manganantimonid gefüllte Röhrchen wurde minimal gekrümmt, zeigte aber eine Anzahl Sprünge. Das Schiffchen war spröde, von rauher Oberfläche, es gelang, in ihm pulverförmiges Eisenborid zu einer Kugel zusammenschmelzen. — *Tiegel aus Magnesit* sind für Lichtbogenverss. zu spröde und brüchig, dagegen haben sich Blöcke aus ähnlichem Material von der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt sehr gut bewährt, besonders wenn sie in starke eiserne Bänder eingespannt wurden. (Chem.-Ztg. 30. 329. 11/4. Tübingen.)

BLOCH.

Kurt Arndt, *Über Thermostaten.* Übersicht über die wichtigsten Methoden zur Erzeugung konstanter tiefer, mittlerer u. hoher Temperaturen, über Dampf- u. vor allem Flüssigkeitsbäder, Regulatoren, Rührer und Heizmethoden. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 255—63. 15/2.)

BLOCH.

M. C. Schuyten, *Temperaturschwankungen im Innern eines Trockenschrankes.* Organische Doppelsalze, wie Quecksilberphenyldimethylpyrazolonbromid (Bull. Acad. roy. Belgique 1897. 825; C. 97. II. 614), schmolzen im Trockenschrank, auch wenn das Thermometer des Trockenschrankes die Temperatur des richtigen F. noch nicht erreicht hatte. Die Ursache ist, daß die inneren Metall- oder Porzellanwände und die Horden des App. höhere Temperatur haben als die geheizte Luft, und so den trocknenden Körper höher erhitzen als die Luft. Das zeigt sich auch darin, daß flüchtige Substanzen sich rascher verflüchtigen, wenn sie direkt mit den Horden in Berührung kommen. Von dem Vf. an einem elektrisch geheizten Trocken;

schränk angestellte Verss. (s. Original) ergaben, daß auch die Luft in demselben unter sogenannten normalen Bedingungen nicht in jedem Punkt ihres Raumes ein und dieselbe Temperatur hat. Die jetzt gebräuchliche Methode zur *Bestimmung der Temperatur im Trockenschrank* ist daher nicht richtig. (Chem.-Ztg. 30. 369—70. 21/4. Antwerpen.) BLOCH.

Arthur Edwin Hill, *Neue Form einer Calciumchloridröhre für die Elementaranalyse*. Nebenstehende Form des Chlorcalciumrohres (Fig. 52) enthält ein Ableitungsrohr *A*, eingeschmolzen bei *D* in das weitere Rohr *B*, an dem die übliche Kondensationskugel *E* angebracht ist. Zum Füllen von *A* u. *B* mit CaCl_2 wird der App. gestürzt, dann Glaswolle in den oberen Teil von *A* u. *B*, dann CaCl_2 und wieder Glaswolle eingeführt; bei *G* wird der App. durch einen versiegelten Kork verschlossen. — Die Vorteile des App. sind: Kompaktheit gegenüber den U-Röhren (Vermeidung der schwachen Biegestellen), doppelte Wirkungsfähigkeit bei kleinen Mengen CaCl_2 , Gewicht des gefüllten App. 25—30 g, leichte Füllbarkeit und bequemes Entleeren, gleichmäßige Verteilung des Wasserdampfstromes in *B* (erzielt durch Leerbleiben des Teiles von *B* oberhalb *E*), leichtes und rasches Reinigen vor der Wägung. (Proceedings Chem. Soc. 22. 87—88. 22/3.) BLOCH.

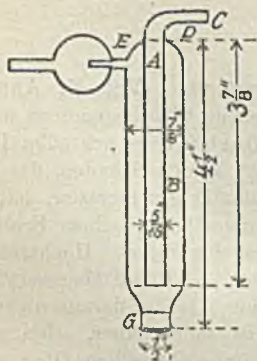


Fig. 52.

C. Glatzel, *Intensivdoppelkühler mit geteilter Zuführung des Kühlwassers*. Bei dem sowohl als Destillationskühler (besonders beim Arbeiten mit niedrig sd. Fl.), wie auch als Rückfluskkühler verwendbaren App. ist die Leitung des Kühlwassers außerhalb des Kühlers durch ein Dreiwegestück so geteilt, daß ein Teil des W. von unten ab wie gewöhnlich das Kühlrohr umspült, der andere Teil aber schon unten durch die Windungen des Kühlmantels und des Kühlrohres geführt wird und so in k. Zustand eintritt, während bei Doppelkühlung durch den einseitig eintretenden Wasserstrom zu einem Teil der Kühlung bisher schon vorgewärmtes W. benutzt wurde. Oben vor dem Ausflus führt die Innenleitung wieder mit der Außenleitung zusammen. — Zu beziehen von WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin. (Chem.-Ztg. 30. 330. 11/4.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alfred W. Porter, *Über den Umkehrpunkt für eine Flüssigkeit, die durch einen porösen Pfropfen streicht, und über seine Anwendung zur Prüfung von Zustandsgleichungen*. Nach ROSE-INNES (Philos. Mag. [5] 19. 227) gilt für die Temperaturänderung, die beim JOULE-THOMSON-Effekt auftritt, die empirische Gleichung $A - \frac{B}{T}$. Hiernach muß es für jeden Stoff eine Temperatur geben, bei welcher der Effekt sein Vorzeichen ändert. In der vorliegenden Abhandlung wird nun gezeigt, daß es, je nach der Zustandsgleichung, die für das betr. Gas als gültig angenommen wird, nicht einen Umkehrpunkt geben muß, sondern jedem beliebigen Druck ein solcher entsprechen muß. Möglicherweise können für denselben Druck auch 2 Umkehrpunkte existieren. Die Durchrechnung zeigt, daß

verschiedene Zustandsgleichungen, die alle brauchbare Annäherungen für das wirkliche Verhalten der Gase geben, zu ganz verschiedenen Umkehrpunkten führen. Man kann daher aus der experimentellen Best. derselben ein Kriterium für die relative Gültigkeit der Zustandsgleichung gewinnen. (Philos. Mag. [6] 11. 554—68. April.)

SACKUR.

A. Byk, *Zu den Ableitungen der Phasenregel*. WIND (Z. f. physik. Ch. 31. 390; C. 1900. I. 325) hat behauptet, daß die von NERNST in dessen „Lehrbuch der theoretischen Chemie“ gegebene Ableitung der Phasenregel im Gegensatz zu seiner eigenen unbefriedigend sei (cf. Z. f. physik. Ch. 43. 113; C. 1903. I. 1908). Vf. vergleicht beide Ableitungen eingehend. Während WIND für seinen Beweis den Vorzug größerer Voraussetzungslosigkeit in Anspruch nimmt, zeigt Vf., daß dies nicht zutrifft, sondern daß die von NERNST vorausgesetzte Existenz von Zustandsgleichungen auch für die WINDsche Ableitung Vorbedingung ist. Die Annahme NERNSTs, daß wenigstens in einer Phase alle unabhängigen Bestandteile zugegen sind, ist eine sehr wahrscheinliche Hypothese, die für die gasförmige Phase übrigens streng bewiesen ist. WINDs Beweisführung ist komplizierter und hat keine großen Vorteile gegenüber der von NERNST. (Z. f. physik. Ch. 55. 250—56. 6/4. 1906. [Nov. 1905.] Berlin.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Rohde, *Über Oberflächenfestigkeit bei Farbstofflösungen, über lichtelektrische Wirkung bei denselben und bei den Metallsulfiden*. I. Teil. Lsgg. von Fuchsin und Methylviolett in W. bilden bei längerem Stehen feste Oberflächenschichten von grüner Farbe und Metallglanz. Durch Zerreißen der Schicht mit einem Schwimmer, der an einem Torsionskopf befestigt ist, kann die Festigkeit derselben bestimmt werden. Die Festigkeit wächst mit dem Alter der Schicht und wird schliesslich konstant. Dieser konstante Wert entspricht der B. einer Haut festen Farbstoffs und ist um so größer, d. h. diese Haut ist um so dicker, je konzentrierter die Lsg. ist. Lichtelektrische Verss. nach dem Verf. von ELSTER u. GEITEL deuten gleichfalls auf eine kontinuierliche Veränderung der Oberfläche mit dem Alter der Lsg. Die Schichtbildung beruht offenbar darauf, daß die Oberfläche mit der Zeit konzentrierter wird und schliesslich festen Farbstoff ausscheidet. Das bestätigt der Vergleich der lichtelektrischen Wrkg. der abgehobenen Oberflächenhaut und des festen Farbstoffs. Alkoh. Lsgg. zeigen die Schichtbildung nicht, die also nicht auf Verdunstung, sondern auf Zusammenwirken von Lösungsmittel und Gelöstem, wahrscheinlich auf die bei der Oberflächenspannung tätigen Molekularkräfte zurückzuführen ist.

II. Teil. Die gleichen Verbb. verhalten sich lichtelektrisch oft verschieden. Eingehende Verss. mit einer Reihe von Metallsulfiden in Form der Mineralien, in Pulver, sowie in Pastillenform zeigen, daß nicht die Art der Darst. der Substanz, wohl aber deren Oberflächenbeschaffenheit (Rauigkeit) und deren D. für die Größe des lichtelektrischen Effekts maßgebend sind. Durch das Pressen der gefällten Sulfide von Pb, Zn, Sb unter 8000 Atmosphären Druck zu Pastillen gehen die Pulver in kristallinische Modifikationen über und zeigen nun völlig anderes lichtelektrisches Verhalten. (Ann. der Physik [4] 19. 935—59. 10/4. [17/1.] Kiel. Physik. Univ.-Inst.)

W. A. ROTH-Greifswald.

P. S. Barlow, *Der osmotische Druck von alkoholischen Lösungen*. Nach TAMMANN diffundiert A. durch eine Ferrocyankupfermembran entgegen dem osmotischen Druck. Zur Messung des osmotischen Druckes von alkoh. Lsgg. muß man daher sich anderer Membrane bedienen. Zunächst wurden Verss. mit einer tierischen Blase und Lsgg. von LiCl, *Methyloxalat* und *Kampfer* in absol. A. angestellt. Nur

die Lsgg. von SiCl und Kampfer gaben überhaupt einen osmotischen Druck, der aber weit hinter dem zu erwartenden zurückblieb, weil diese Membran nicht im entferntesten sich als halbdurchlässig erwies. Auch mit Guttapercha als Membran wurden von LiCl -Lsgg. nur Bruchteile des berechneten osmotischen Druckes erhalten. Sorgfältige Verss. mit völlig wasserfreiem A. führten zu demselben Resultat; in einer 0,089-n. Lsg. ist der osmotische Druck ein Maximum, nämlich 208 mm Hg (an Stelle von 1660 mm berechnet). Gleichzeitig wurde die Leitfähigkeit von LiCl -Lsgg. in A. gemessen; diese steigt stark mit der Konzentration an. Die Membran ist für LiCl -Lsgg. nicht ganz undurchlässig, doch kann die geringe Durchlässigkeit nicht als hinreichende Ursache für das starke Abweichen von der Theorie angesehen werden. Wahrscheinlich tritt eine Polymerisation des gel. Stoffes oder eine komplizierte Anlagerung des gel. Stoffes an das Lösungsmittel ein. Man ist noch weit davon entfernt, eine Theorie der nicht wss. Lsgg. aufstellen zu können. (Philos. Mag. [6] 11. 595—604. April.) SACKUR.

F. Walden, *Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. III. Teil. Innere Reibung und deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen.* (Vgl. Z. f. physik. Ch. 46. 103; C. 1904. I. 573 und ferner S. 536.) JONES und CARROL (Amer. Chem. J. 32. 521; C. 1905. I. 578) haben die DUTOIT-ASTONsche Hypothese von der Abhängigkeit der Dissociationskraft von der Associationskraft des Lösungsmittels für 4 Substanzen zutreffend gefunden, während Vf. wiederholt nachgewiesen hat, daß diese Hypothese unzulässig ist. — Um über die Frage nach dem Einfluß der inneren Reibung auf die Größe des Leitvermögens Klarheit zu gewinnen, bestimmt Vf. für eine große Reihe von Lösungsmitteln, deren Leitvermögen gut bekannt ist, die Viskosität η und deren Temperaturkoeffizienten α nach der POISEUILLE-OSTWALDSchen Methode.

I. Reine Lösungsmittel. Es wird für 40 organische Verb. η_0 , η_{25} und α bestimmt. Die Viskosität nimmt mit steigender Temperatur durchweg ab, doch hat α für jedes Solvens einen charakteristischen Wert. Für zahlreiche Lösungsmittel gilt annähernd folgende Beziehung zwischen Viskosität und deren Temperaturkoeffizient: $\frac{\eta_{25}}{\alpha} = 0,43$. Die Viskosität ist eine konstitutive Eigenschaft; in homologen Reihen nimmt η mit dem Mol.-Gew. zu und steigt besonders durch Eintritt des Benzolkerns. Die Werte von η lassen keinen Zusammenhang mit der DE., mit dem Molekularvolumen oder dem Associationsfaktor erkennen.

II. Gemische der Ionisierungsmittel, und zwar von *Milchsäure* und *Acetonitril* und von *Aceton* und *Cyanessigsäuremethylester* werden auf ihre D. und Viskosität untersucht. Die innere Reibung der Gemische wird viel kleiner gefunden, als sich additiv berechnen würde. Das deutet auf eine konstitutive Veränderung des einen Lösungsmittels durch das andere, und zwar auf eine Tautomerisierung oder eine Verminderung des Associationsgrades desselben. Im Einklang mit dieser Annahme wird die Diskrepanz bei Temperatursteigerung kleiner. Wegen der großen Empfindlichkeit der Viskosität für geringe Beimengungen ist die Best. von η_0 für Reinheitsprüfungen von Wert.

III. Salzlösungen. Für die Viskosität wurden die Messungen an den reinen Substanzen durchgeführt, während sich die Daten für die Leitfähigkeit Λ_∞ auf sehr verd. Lsgg. des als „Normalelektrolyten“ angenommenen $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ (vgl. S. 536) in diesen Ionisierungsmitteln beziehen. Um die Werte von η und Λ_∞ vergleichbar zu machen, muß erst bewiesen werden, daß die Viskosität sehr verd. Lsgg. gleich ist der des reinen Lösungsmittels. Das wird tatsächlich an einer Reihe von Lsgg. des „Normalelektrolyten“ in einigen organischen Lösungsmitteln gezeigt. — Abnormales Verhalten zeigen Lsgg. von HgJ_2 und HgCl_2 in Acetonitril,

deren Leitfähigkeiten sehr empfindlich gegen Zeit und Wärme und je nach der Vorgeschichte der Lsg. verschieden sind („Altern“ der Lsg.).

IV. Allgemeine Ergebnisse. Das große Zahlenmaterial für η und A_∞ wird in einer Tabelle zusammengestellt und es ergibt sich folgende Beziehung: Unter Anwendung des gleichen „Normalelektrolyten“ $N(C_2H_5)_4J$ ist für alle untersuchten Lösungsmittel das Prod. aus der Viskosität und dem Grenzwert der Leitfähigkeit gleich, unabhängig von der Temperatur oder von der Natur des Lösungsmittels, und zwar ist $\eta_\infty^0 \cdot A_\infty^0 = \eta_\infty^{26} \cdot A_\infty^{26} = \text{Konst.} = 0,700$. Nach dieser Gleichung läßt sich aus der inneren Reibung η der Grenzwert der Leitfähigkeit A_∞ berechnen. Abweichungen von der Konstanten 0,700 finden sich bei *Formamid*, *Milchsäurenitril* und *Glykol*, für die aber die A -Werte unsicher sind, sowie bei Wasser, das eine besondere Stellung einnimmt. Das Prod. $\eta \cdot A$ ist von der Temperatur unabhängig, da allgemein für ein Lösungsmittel die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Viskosität praktisch identisch sind. Aus der obigen Beziehung ist zu schließen, daß für die Größe der Ionenbeweglichkeit (für A_∞) nicht die Reibung der Ionen, sondern die Reibung der Flüssigkeitsteilchen maßgebend ist, die, wie man annehmen kann, dem wandernden Ion associiert sind. (Z. f. physik. Ch. 55. 207—49. 6/4. 1906. [Okt. 1905.] Riga. Physik.-chem. Inst. des Polytechnikums.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Eugene C. Bingham, *Viskosität und Fluidität*. Der Vf. hat gemeinsam mit JONES gezeigt (S. 522), daß zwischen der Leitfähigkeit einer Lsg. in einem Lösungsmittelgemisch u. ihrer Fluidität ein inniger Zusammenhang besteht. Die einfachste Annahme ist, daß sich die Fluidität eines Gemisches zweier Fl. ebenso aus den Fluiditäten der einzelnen Komponenten additiv zusammensetzt, wie dies z. B. die Leitfähigkeit eines Gemisches von Elektrolyten tut, vorausgesetzt, daß die beiden Fl. bei der Mischung keine neuen Molekularaggregate bilden. Dann ist in bekannter Bezeichnungsweise $\Phi = m_1 \Phi_1 + m_2 \Phi_2$, wenn m_1 u. m_2 in Prozenten ausgedrückt werden, d. h. Φ ist eine lineare Funktion der Zus. Diese Beziehung kann dann nicht für die Viskosität η gelten, denn es ist $\frac{1}{\eta} = \frac{m_1}{\eta_1} + \frac{1-m_1}{\eta_2}$, d. h. die Viskosität η einer Mischung ist eine hyperbolische Funktion der Zus. Sind η_1 u. η_2 nur wenig voneinander verschieden, so ist die Hyperbel nahezu eine gerade Linie. Diese Beziehungen werden an dem großen Tatsachenmaterial, das durch die Versuche von LINEBARGER (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 2. 331) und THORPE und RODGER (J. Chem. Soc. London 71. 361; C. 97. 674) vorliegt, geprüft. Für Gemische mit W. gelten sie nicht, weil W. mit allen Fl., mit denen es sich mischt, Verb. bildet, dagegen erweist sich ihre Richtigkeit für eine große Anzahl von organischen Gemischen. Bei einigen von diesen, z. B. Chlf. und Ä., treten Abweichungen auf, gleichzeitig haben aber THORPE und RODGER für diese beiden Fl. eine beträchtliche Wärmeentw. und Kontraktion beim Vermischen, also sichere Anzeichen einer entstehenden Verb. nachgewiesen.

Ferner wird für eine große Anzahl organischer Fl. die Änderung der Fluidität mit der Temperatur nach Verss. von THORPE u. RODGER (Phil. Trans. of the Roy. Soc. 185. A. 307. 1894) berechnet. Diese Rechnung stützt die Annahme von KOHL-RAUSCH, daß die Fluidität einer Fl. sich asymptotisch beim Abkühlen der Null nähert. In homologen Reihen nimmt bei konstanter Temperatur die Fluidität mit wachsendem Molekulargewicht ab. Nur bei höheren Temperaturen sind die Fluiditätstemperaturkurven nahezu geradlinig, da sie wahrscheinlich hyperbolisch sind. Daher kann die gewöhnlich angenommene Form der Viskositätskurve $\eta = \frac{C}{s + at + bt^2}$ nicht streng richtig sein, da sie zu einer parabolischen Form der

Fluiditätskurve führt. Auch dieser Schlufs ist schon von KOHLRAUSCH gezogen worden. (Amer. Chem. J. 35. 195—217. März 1906. [September 1905.] Leipzig.) SACKUR.

E. F. Burton, *Über die Eigenschaften von elektrisch dargestellten, kolloidalen Lösungen.* Nach BREDIG enthalten die durch elektrische Zerstäubung dargestellten kolloidalen Lsgg. negativ geladene Metallteilchen. Es ist der Gegenstand der vorliegenden Unters., über den Ursprung dieser Ladung Rechenschaft zu geben. Zu diesem Zwecke wurden die Lsgg. nach der Vorschrift von BREDIG hergestellt. Das benutzte W. wurde durch Dest. von gewöhnlichem, destilliertem W. nach Zusatz einer Spur KHSO_4 in einem Silbergefäfs gewonnen. Die Gröfse der Kolloidteilchen wurde berechnet durch Zählung ihrer Anzahl in einem gegebenen Volumen. Hierzu diente ein im Prinzip dem Ultramikroskop ähnlicher von MOUTON u. COTTON angegebener App. [Rev. Gén. des Sciences 14. 1184 (1903)]. In einer Ag-Lsg., die 6,8 mg Ag in 100 ccm enthielt, wurden z. B. im cmm 300 Teilchen gezählt. Wird die D. eines Teilchens zu 10,5 angenommen, so berechnet sich sein Radius im Mittel zu $1,7 \cdot 10^{-5}$ cm. Für andere Lsgg. von Ag, Au und Pt lag der Radius stets zwischen 2 und $6 \cdot 10^{-5}$ cm. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen im elektrischen Felde bewegen, wurde nach dem Verf. von HARDY gemessen (Journ. of Physiology 29. 26; C. 1903. II. 1357). Die folgende Tabelle enthält das Vorzeichen ihrer Ladung und ihre Geschwindigkeit in cm pro Sek. bei einem Spannungsgefälle von 1 Volt pro cm:

Metalle	Ladung	v	Metalle	Ladung	v
Pt.	—	$20,3 \cdot 10^{-5}$	Bi	+	$11,0 \cdot 10^{-5}$
Au.	—	$21,6 \cdot 10^{-5}$	Pb.	+	$12,0 \cdot 10^{-5}$
Ag.	—	$23,6 \cdot 10^{-5}$	Fe.	+	$19,0 \cdot 10^{-5}$

Für verschiedene Temperaturen ist das Prod. der Geschwindigkeit und der Viskosität des W. konstant. Nur die Lsgg. der ersten 3 Metalle sind stabil, während die Lsgg. der positiv geladenen Metalle sich in wenigen Tagen klären. Die positive Ladung der unedlen Metalle kann vielleicht durch die B. von Hydroxyden erklärt werden. Diese Vermutung wird wahrscheinlich gemacht durch die B. von kolloidaler Metalllsg. in Alkoholen. Alle Metalle, die unedler sind als Ag, nehmen in *Methyl- u. Äthylalkohol* eine positive Ladung auf, da diese, ebenso wie W., eine ersetzbare Hydroxylgruppe enthalten. Die Edelmetalle dagegen geben in diesen Lösungsmitteln keine kolloidalen Lsgg. Sie bedürfen offenbar ein ersetzbares H-Atom. Dementsprechend können sie in *Äthylmalonat* zu beständigen, kolloidalen Lsgg. zerstäubt werden, die unedlen dagegen nicht. Ihr Verhalten im elektrischen Feld ist durchaus ähnlich wie das der wss. Lsgg. Die Konstitution einer kolloidalen Lsg. ist demnach folgendermaßen aufzufassen, z. B.: $n\text{Pt} + \text{HOH} = \text{Pt}_n\text{H} + \text{OH}$; die Verb. Pt_nH ist teilweise dissociert, sendet positive H-Ionen in die Lsg. und ladet sich negativ auf. Das Umgekehrte gilt für die unedlen Metalle, die mit Hydroxyl z. B. die Verb. Pb_nOH bilden. Berechnet man aus den Geschwindigkeiten u. den Dielektrizitätskonstanten der Fl. die Potentialdifferenzen zwischen den Metallteilchen u. der Fl., so ergibt sich eine Abhängigkeit derselben von der Natur der Fl. Die Dielektrizitätskonstante von *Äthylmalonat* wurde nach der NERNSTschen Methode zu 10,7 bestimmt. (Philos. Mag. [6] 11. 425—47. April 1906. [Sept. 1905.] Cavendish Lab.) SACKUR.

H. A. Wilson und E. Gold, *Über das Leitvermögen von Flammen von Salzdämpfen für rasche Wechselströme.* Es wurde der Strom zwischen 2 Platinelektroden

in einer Bunsenflamme gemessen, die verschiedene Beträge von Alkalisalzdämpfen enthält. Die Frequenz des Wechselstromes variierte von $7,14 \cdot 10^4$ — $6,2 \cdot 10^6$ pro Min. Die Versuchsanordnung war der früher von WILSON zur Messung von Gleichströmen in Flammen benutzten nachgebildet [Phil. Trans. Roy. Soc. A. 192 u. 193 (1899)]. Die Flamme verhält sich wie ein isolierendes Medium mit hoher Induktionskapazität. Die scheinbare Kapazität der Elektroden variiert mit der Quadratwurzel der Leitfähigkeit desselben Salzdampfes für Gleichstrom. Hieraus folgt, daß die negativen Ionen aller Salze dieselbe Beweglichkeit besitzen. Die scheinbare Kapazität wächst ferner umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der im Maximum angelegten Potentialdifferenz und ist unabhängig von der Wechselzahl. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Theorie der Gasionen, wenn man annimmt, daß die Geschwindigkeit der positiven Ionen und die Trägheit und der Reibungswiderstand der negativen Ionen zu vernachlässigen sind gegenüber den Wrkkg., die durch die Anzahl der Ionen in cem hervorgebracht werden. In jedem Augenblicke ist von 30 Salzmolekeln in der Flamme nur eines ionisiert, aber jede Molekel wird in der Sekunde wahrscheinlich mehrere Millionen Male ionisiert und wiedergebildet. Die in Salzdämpfen beobachteten Gleichströme sind viel schwächer als die nach der Anzahl der in der Sekunde gebildeten Ionen maximal möglichen. (Philos. Mag. [6] 11. 484—505. April.)

SACKUR.

W. H. Bragg und B. D. Kleemann, *Über die Wiedervereinigung von Ionen in Luft und anderen Gasen*. Sind in einem cem Luft p positive und n negative Ionen, so tritt in der Zeit dt eine Wiedervereinigung ein, gemäß $\alpha \cdot n \cdot p \cdot dt$. Die Stromstärke hängt daher von der angelegten Spannung u. dieser Wiedervereinigung ab. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ist jedoch nach den bisherigen Verss. nur eine unvollständige, und Vf. sucht, durch neue Verss. die Differenzen aufzuklären. Diese führen zu dem Schluß, daß auch zwischen den neu gebildeten Ionen u. den Atomen, von denen sie abgetrennt sind, eine Wiedervereinigung eintritt, u. zwar proportional der in der Zeiteinheit gebildeten Anzahl Ionen. Sie ist ferner unabhängig von der Form der Ionisierungskammer, steigt mit dem Drucke und variiert beträchtlich mit der Natur des Gases. Der Einfluss dieser neuen Art der Wiedervereinigung wird bemerkbar, wenn die Anzahl der Ionen im cem klein ist gegen die jeweilig neu gebildeten, wenn also die gewöhnliche Wiedervereinigung gegen diese neue Art zu vernachlässigen ist. Dies ist der Fall, wenn durch eine hohe Potentialdifferenz die Ionen nahezu vollständig entfernt werden.

Zu den Verss. wurde RaBr_2 und dann RaC als Ionierungsquelle benutzt und die Stromspannungskurven in Luft und Äthylchlorid gemessen. Letzteres wurde gewählt, weil es die schon früher bei CO_2 beobachtete Eigentümlichkeit besitzt, daß der Sättigungsstrom erst bei sehr hohen Spannungen erreicht wird. Es ergab sich in Übereinstimmung mit der oben entwickelten Theorie, daß das Verhältnis von Stromstärke zu Sättigungsstrom von dem Abstände der Elektroden unabhängig ist. Die Form der Kurve ist nur von der Größe des Gasdruckes abhängig, die Gesamtionisation ist in Äthylchlorid größer als in Luft. (Philos. Mag. [6] 11. 466—84. April.)

SACKUR.

H. E. Hurst, *Erzeugung von Ionen durch Zusammenstoß und Funkenpotentiale in Kohlendioxyd und Stickstoff*. TOWNSEND hat eine Theorie über die Entstehung von Ionen in Gasen aufgestellt und sie durch Verss. in Luft und H_2 gestützt (Philos. Mag. [6] 6. 358; 8. 738; C. 1905. I. 136). Die vorliegende Abhandlung enthält die Fortsetzung unter Anwendung von CO_2 und N_2 . In einer ersten Versuchsreihe wurde der Strom zwischen zwei Metallplatten, von denen die eine durch

ultraviolettes Licht bestrahlt wurde, unter Variation des Gasdruckes, des Abstandes und der Potentialdifferenz gemessen und die früher abgeleiteten Formeln bestätigt. Dann wurde das niedrigste Potential bestimmt, bei dem ein Funken überspringt u. ebenfalls Übereinstimmung mit der Theorie erzielt. Aus den erhaltenen Zahlenwerten folgt, daß die positiven Ionen in N_2 kleiner sind als in CO_2 , wenn die negativen Ionen gleiche Größe haben. (Philos. Mag. [6] 11. 535—53. April. Hartford College. Oxford.) SACKUR.

J. H. Jeans, *Über die Konstitution des Atoms*. Im Anschluß an die Überlegungen LORD RAYLEIGH'S über dieses Thema (S. 807) weist der Vf. auf einige Schwierigkeiten hin, zu welchen diese führen, und erinnert an die Lsg., die er früher für dieses Problem als möglich angegeben hat (Philos. Mag. [6] 2. Novbr. 1901). Die Einzelheiten seiner Ausführungen sind kurz nicht wiederzugeben. (Philos. Mag. [6] 11. 604—7. April. [24/1.] Princeton.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux, *Einige Reaktionen und neue Verbindungen des Fluors*. Vf. stellt Fluor nach der Methode von MOISSAN durch Elektrolyse von wasserfreiem Halogenwasserstoff dar. Das Gas enthielt immer etwas Sauerstoff, der an der Anode entsteht, selbst wenn der Strom schon lange Zeit hindurchgegangen ist. Bei der Einw. von Fluor auf Jod wurde stets nur das *Pentafluorid*, JF_5 , nie ein höheres Fluorid erhalten. Flüssiges Fluor löst weder Jod, noch reagiert es damit. Neu dargestellt wurde *Bromfluorid*, das nach der Analyse die Zus. BrF_3 hat, die inzwischen von LEBEAU (S. 317) bestätigt worden ist. Flüssiges Fluor wirkte auf festes Brom gar nicht ein. Ein höheres Fluorid wurde nicht erhalten. Vf. untersucht ferner die schon von MOISSAN durch Einw. von Fluor auf Selen und Tellur erhaltenen, festen Fluoride. Dieselben erwiesen sich als schlecht charakterisiert und ergaben keine einheitlichen Analysenresultate. Dagegen wurden *Selenhexafluorid*, SeF_6 , und *Tellurhexafluorid*, TeF_6 , durch Einw. bei -78° als Gase gewonnen. Tellurhexafluorid riecht unangenehm und wird von W. langsam aber vollständig unter B. von H_2TeO_4 zers. Selenhexafluorid ist beständiger. Beide Gase greifen Glas nicht an. Die Dampfdrucke von SF_6 , SeF_6 u. TeF_6 wurden bestimmt. Die drei Kurven gleichen einander völlig. Die Punkte, bei denen die Drucke der festen Verbb. 760 mm werden, sind 211° , 234° u. $237,5^\circ$ (abs.). Die FF. von SF_6 und SeF_6 liegen oberhalb dieser Temperaturen, der von TeF_6 dicht unter dem Kp. Die kritischen Temperaturen sind für SF_6 327° abs. (54°), für SeF_6 $345,35^\circ$ abs. ($72,35^\circ$) u. für TeF_6 $356,25^\circ$ abs. ($83,25^\circ$). Die Molekularevolumina bei Temperaturen die gleichmäßig von den FF. entfernt liegen, sind für alle drei Verbb. nahezu gleich. Das Brechungsvermögen der drei Verbb. zeigte keine einfache additive Beziehung zu denen der darin enthaltenen Elemente. Die Werte für das Brechungsvermögen vermindert um eine Konstante sind direkt proportional den DD. der Gase. (Proceedings Chem. Soc. 22. 19—20. 29/1.; J. Chem. Soc. London 89. 316—32. Febr. Edinburgh. Harriot-Watt College.) POSNER.

E. B. R. Prideaux, *Bemerkung über die Bildung von Ozon bei der Elektrolyse von Alkalifluoriden*. Es ist bisher nachgewiesen worden, daß bei Elektrolyse von HF und Alkalifluoriden in wss. Lsg. H_2O_2 u. Hypofluoride nicht gebildet werden. Vf. hat beides bestätigt. Es ist ferner beobachtet worden, daß Ozon bei der Elektrolyse gebildet wird, aber es ist die quantitative Menge noch nicht ermittelt worden. Vf. hat derartige Verss. angestellt und als größte Ausbeute $0,65\%$ O_3 in 20 Min.,

als niedrigste 0,096 in 4 Stdn. 20 Min. erhalten, bei einer Stromstärke von 10 Amp. pro qdm. Jedenfalls war in keinem Falle eine gröfsere Ausbeute als 1% in gesättigter Alkalifluoridlsgg. zu erhalten. (Chem. News 93. 47. 2/2.) MEUSSER.

J. Cavalier, *Über die Pyrophosphorsäureverbindungen*. Um die Formel der Pyrophosphorsäure sicher zu stellen, hat Vf. aus dem Silbersalz und den entsprechenden Jodalkylen die neutralen Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Amyl- und Allylester der Pyrophosphorsäure dargestellt und deren Mol.-Gew. in Benzollsg. bestimmt. Die Pyrophosphorsäureester sind in der Hitze zersetzliche, nicht destillierbare Fll. von einem an den der Orthophosphate erinnernden Geruch. Die Verbb. sind l. in Bzl. CS_2 , CCl_4 und Ä.; der Äthylester ist auch in W. l., doch reagiert die letztere Lsg. stark sauer, so dafs hier eine Verseifung, wahrscheinlicher aber eine B. von Orthophosphat eingetreten sein dürfte. Ausgenommen beim Isopropyl- und Allylester, die als sirupöse Fll. in teilweise zers. Zustände erhalten wurden, lieferte die Best. des Mol.-Gew. Werte, welche sehr gut mit der Formel $\text{P}_2\text{O}_7\text{R}_4$ übereinstimmten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 885—87. [9/4.*]) DÜSTERBEHN.

A. Winkelmann, *Bemerkungen zu der Abhandlung von O. W. Richardson, J. Nicol und T. Parnell über die Diffusion von Wasserstoff durch heifses Platin*. Die von diesen Forschern erhaltenen Resultate (Philos. Mag. [6] 8. 1; C. 1904. II. 401) stimmen mit früheren Bestat. des Vfs. (Ann. der Physik [4] 6. 104; C. 1901. II. 678) gut überein. Auch die Erklärung durch Annahme einer Dissociation des H_2 -Moleküls ist die gleiche; die benutzten Formeln waren verschieden, doch lassen sich die beiderseitigen Resultate sowohl durch die RICHARDSONSche Formel, als auch durch die des Vfs. darstellen. Für den Betrag der Dissociationskonstanten K sind die Formeln sehr unempfindlich. Vf. hatte für K die Werte 0,64 und 0,81 angegeben, während RICHARDSON, NICOL und PARNELL, die in viel gröfserem Druckintervall arbeiten, $K = 0,08$ annehmen. Doch ist auch diese letztere Berechnung noch sehr unsicher. (Ann. der Physik [4] 19. 1045—55. 10/4. [22/2.] Jena.)

W. A. ROTH-Greifswald.

F. Horton, *Das elektrische Leitungsvermögen von Metalloxyden*. Das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten entscheidet gewöhnlich, ob das Leitvermögen eines Stoffes elektrolytischer oder metallischer Natur ist. Aus diesem Grunde wurde das Leitvermögen von Metalloxyden bei verschiedener Temperatur untersucht. Hierzu wurden Platten von 1 qcm Oberfläche und 1—2 mm Dicke aus den betreffenden Oxyden geformt u. zwischen Pt-Platten geprefst. Die Erhitzung erfolgte in einem geeigneten elektrischen Ofen, die Widerstandsmessung mittels der Brückenmethode und die Temperaturmessung mit dem Thermolement. Bei CaO wächst das Leitvermögen stark mit der Temperatur, u. zwar nach demselben Gcsetz, nach welchen nach WILSON u. RICHARDSON die Emission negativer Elektronen von seiner Oberfläche erfolgt. Während des Stromdurchganges tritt eine geringe Polarisierung ein; dies beweist, dafs die Leitfähigkeit zum Teil elektrolytischer Natur ist, doch spricht die Form ihrer Veränderung mit der Temperatur dafür, dafs sie im wesentlichen wie bei den Metallen durch freie Elektronen verursacht wird. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden mit MgO , BaO , PbO , Bi_2O_3 , Na_2O u. SiO_2 (Quarz) erzielt. Bei CuO konnte keine Elektrolyse beobachtet werden.

Zur weiteren Unters., ob der Stromdurchgang durch Oxyde von einer Zers. begleitet ist, wurden Verss. von WEHNELT in gröfserem Mafsstabe wiederholt (Ann. der Physik 14. 425; C. 1904. II. 580). In einem Entladungsrohr wurde die Kathode mit dem Oxyd bedeckt. Wird dieses durch den Strom zersetzt, so mufs der Gasdruck im Innern der Röhre steigen. Bei CaO und BaO wurde eine O_2 -Entw. äquivalent $\frac{1}{20000}$ des hindurchgeschickten Stromes, bei CuO gar keine Gasentw.

beobachtet. Die Leitung wird also durch freie Korpuskeln besorgt, deren Anzahl in Übereinstimmung mit den Resultaten von WEHNELT mit der Temperatur stark anwächst. Die im Anfange citierte Regel versagt also hier, wie in einigen anderen Fällen, die im einzelnen besprochen werden. Die NERNSTSCHE Ansicht, daß das Leitungsvermögen erhitzter Metalloxyde elektrolytischer Natur ist, scheint also nicht zuzutreffen. (Philos. Mag. [6] 11. 505—31. April. Cavendish Lab. Cambridge.)
SACKUR.

A. Duboin, *Über die Bariumjodmerkurate*. Eine in der S. 903 angegebene Weise bereitete, gesättigte Bariumjodmerkuratlg. besitzt die Zus. $\text{BaJ}_2 \cdot 1,33\text{HgJ}_2 \cdot 7,76\text{H}_2\text{O}$, die D^{23° 2,76 und besteht aus einem Gemisch von 2 in 96%ig. A. 1. Jodiden. Wird diese Fl. bei 70° mit HgJ_2 gesättigt, so erhält man beim Erkalten neben HgO kleine Kristalle von der Zus. $\text{BaJ}_2 \cdot 5\text{HgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, D° 4,63, die mit der Zeit selbst in zugeschmolzenen Röhren rot werden. Die Mutterlauge dieser Kristalle erstarrt bisweilen zu einem Kristallbrei, welcher ein Hydrat eines Salzes vorstellt, das auf 2 Mol. BaJ_2 3 Mol. HgJ_2 enthält. — Wird eine Lsg. von der Zus. $\text{BaJ}_2 \cdot 1,30\text{HgJ}_2 \cdot 10,41\text{H}_2\text{O}$ auf -9° abgekühlt, so scheidet sie ein Hydrat von der Formel $2\text{BaJ}_2 \cdot 3\text{HgJ}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ in Form eines Haufwerkes von großen, viereckigen Prismen, D° annähernd 4, ab, die bei steigender Temperatur schm. — Eine Lsg. von der Zus. $\text{HgJ}_2 \cdot 1,07\text{BaJ}_2 \cdot 9,71\text{H}_2\text{O}$ läßt beim Verdunsten über H_2SO_4 sehr zerfließliche Prismen von der Formel $3\text{BaJ}_2 \cdot 5\text{HgJ}_2 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$, D° annähernd 4,06, auskristallisieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 887—89. [9/4.*])
DÜSTERBEHN.

Gerald Tattersall Moody, *Das Rosten des Eisens*. Im Gegensatz zu dem Befund von DUNSTAN, JOWETT u. GOULDING (J. Chem. Soc. London 87. 1548; C. 1905. II. 1777) wurde keine Spur einer Rostbildung in Ggw. von Luft und Feuchtigkeit beobachtet, wenn CO_2 völlig fern gehalten wurde. Dagegen ruft schon eine geringe Menge CO_2 eine merkliche Sauerstoffabsorption hervor. Es bildet sich nicht ausschließlich $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{OH})_2$, sondern stets auch Ferroxyd u. -carbonat; Eisen und CO_2 reagieren zunächst unter B. einer Ferroverb., die erst sekundär zur Ferriverb. oxydiert wird. Die Erfahrung zeugt daher gegen die Annahme der primären B. von H_2O_2 . (Proceedings Chem. Soc. 22. 101—3. [30/3.*])
SACKUR.

B. H. Weber, *Die Magnetisierbarkeit der Manganisalze*. In den HEUSLERSchen Mangan-Aluminiumbronzen tritt Mn wahrscheinlich in Form von MnAl als Verb. des dreiwertigen Mn auf (cf. S. 817). Vf. untersucht nun Manganisalze auf ihre Magnetisierbarkeit und bestimmt nach der QUINCKESchen Methode den Molekularmagnetismus i_3 der Manganisalze im Vergleich zu den bekannten i_3 -Werten der entsprechenden Manganosalze. Für *Manganiphosphat* ergibt sich im Mittel $\frac{i_3}{i_2} = 0,712$; $i_3 = 0,01084$. Für *Manganisulfat* $\frac{i_3}{i_2} = 0,756$; i_3 unsicher, aber $< 0,0115$.

Mangansuperoxydhydrat, MnO_5H_3 , in konz. HCl gel.: $\frac{i_3}{i_2} = 0,7133$; $i_3 = 0,01098$. Der Molekularmagnetismus der Manganisalze beträgt also etwa $\frac{3}{4}$ desjenigen der Manganosalze. Verb. des Mn mit zweiwertigen Metallen könnten also eine noch größere Magnetisierbarkeit haben als die HEUSLERSchen Legierungen. (Ann. der Physik [4] 19. 1056—70. 10/4. [23/2.] Heidelberg. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Thomas Vipond Barker, *Vergleichende kristallographische Studie der Perchlorate u. Permanganate der Alkalien und des Ammoniumradikals*. Die Perchlorate der Alkalien und des NH_4 bilden ebenso wie die Permanganate eine isomorphe

Gruppe. Sie sind orthorhombisch und lassen sich parallel zur Grundfläche u. zum Prisma spalten. Die Konstanten der RbClO_4 liegen zwischen denen der K- u. Cs-Salze. NH_4ClO_4 liegt in der Nähe des RbClO_4 . Der Vergleich mit den Permanganaten ergibt, daß der Ersatz des Cl durch Mn eine ähnliche Wirkung ausübt, wie der des S durch Se beim Übergang der Sulfate in die Selenate. Diese Tatsache beweist die Zugehörigkeit des Mn zur 7. Gruppe des periodischen Systems. Es wurden 5 Proben von isomorphen Mischungen von KClO_4 und KMnO_4 durchgemessen. Nur in einer einzigen, die nahezu die Zusammensetzung $\text{K}_2\text{ClO}_4\text{MnO}_4$ besaß, wurden abnorme Winkel gefunden, deren Werte außerhalb derjenigen der Komponenten liegen. (Proceedings Chem. Soc. 22. 111—12. [30/3.*]) SACKUR.

B. Walter, *Photographische Aufnahmen von Radiumkörnchen im eigenen Licht*. (Vorläufige Mitteilung.) Körnchen von RaBr_2 zeigen, im eigenen Licht photographiert, eine ungleichmäßige Lichtentw., indem einzelne Stellen stärker, andere schwächer leuchten. Das dürfte auf die B. von Krateröffnungen an der Oberfläche infolge der Abgabe von Emanation zurückzuführen sein. (Ann. der Physik [4] 19. 1030—31. 10/4. [Febr.] Hamburg. Physik. Staatslab.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Rutherford, *Die Verminderung der Geschwindigkeit eines α -Partikels beim Durchgang durch Materie*. Vf. hat früher angegeben, daß die Wirksamkeit eines α -Partikels vom Radium C verschwindet, wenn es nach dem Passieren von 5 cm Luft nur noch 64% seiner Anfangsgeschwindigkeit besitzt (cf. S. 524 u. 1216). Neuere sorgfältige Verss. zeigen, daß dieser kritische Wert der Geschwindigkeit 43% beträgt und nach dem Durchgang durch 7 cm Luft erreicht wird. Es soll noch untersucht werden, ob diesem Grenzwert tatsächlich reale Bedeutung zukommt. Das Verhältnis $\frac{e}{m}$ ist nach Absorption durch 5,5 cm Luft dasselbe wie an der Oberfläche des aktiven Stoffes. (Philos. Mag. [6] 11. 553—54. April. [27/2.] MC GILL Univ. Montreal.) SACKUR.

A. S. Eve, *Die Absorption der γ -Strahlen von radioaktiven Stoffen*. Es soll entschieden werden, ob die von verschiedenen Stoffen ausgehenden γ -Strahlen unter gleichen Bedingungen zu einem gleichen Betrage absorbiert werden. Hierzu diente ein Goldblattelektroskop, welches von den verschiedenen, die Strahlen aussendenden Stoffen durch Pb-Schirm getrennt wurde. Zur Verwendung kommen als Strahlungsquelle Radiumbromid, Uraninit aus Joachimsthal, Uraniumnitrat, Thoriumnitrat, Radiothorium (dargestellt von HAHN), Aktinium von GIESEL, und Aktinium von DEBIERNE. Die von Radium, Pechblende, Thorium u. Radiothorium ausgesendeten γ -Strahlen haben denselben Absorptionskoeffizienten. Uranium sendet sehr wenige u. ziemlich leicht absorbierbare Strahlen aus, Aktinium außer den α - u. β -Strahlen noch 2 Sorten durchdringende Strahlen, die verschiedene Absorptionskoeffizienten besitzen. Die γ -Aktivität des Radiothoriums, das noch nicht ganz rein ist, beträgt etwa das $12 \cdot 10^4$ -fache der γ -Aktivität des Thoriums u. den $\frac{1}{100}$ -Teil derjenigen des Radiums. Zum Vergleich von Aktivitäten von Erzen eignet sich eine Normalstrahlungsquelle von 1 kg Thoriumnitrat, das sich in einem dünnen Glasgefäß von 16 cm Durchmesser von 1 cm Blei bedeckt befindet. Bei diesen Dimensionen beträgt die Selbstabsorption von γ -Strahlen durch das Thorium selbst etwa 18% der Gesamtstrahlung. (Philos. Mag. [6] 11. 586—95. April 1906. [19/12. 1905.] MC GILL Univ. Montreal.) SACKUR.

Stefan Meyer u. Egon R. v. Schweidler, *Bemerkung zu der Mitteilung der Frau Sklodowska Curie: „Über die Zeitkonstante des Poloniums“*, Nachtrag (cf

S. 1225.) Die Vf. citieren einige Sätze aus ihrer ausführlichen Abhandlung (Wiener Anzeiger 4. 1. Febr. 1906), aus denen hervorgeht, daß sie genau dieselben Resultate wie Frau CURIE erhalten haben. Die Polemik derselben beruht daher auf einem Mißverständnis, welches wohl durch eine mangelhafte Übersetzung ins Französische hervorgerufen worden ist. (Physikalische Ztschr. 7. 257—58. 15/4. [12/3.] Wien.) SACKUR.

Ém. Vigouroux, *Über die reinen Ferromolybdäne*. Ausgehend von chemisch reinem Eisen- u. Molybdänoxid, hat Vf. durch Entzündung von Gemischen dieser Oxyde u. Aluminiumpulver (letzteres unter Vermeidung eines Überschusses) oder durch Zusammenschmelzen der aus den beiden Oxyden dargestellten Metalle im SCHLOESING'schen Ofen bei Temperaturen bis zu 1450° eine Reihe von homogenen, brüchigen Legierungen mit einem Mo-Gehalt bis zu 80% erhalten, aus denen er die Verbb. Fe_3Mo , Fe_3Mo_2 , $FeMo$ und $FeMo_2$ isolieren konnte. Diese Körper charakterisieren sich durch ihre bisweilen kristallinische Form, ihre Kontraktion und den Nichtmagnetismus; sie besitzen eine graue Farbe, sind unl. in HCl, l. dagegen in k. und h., verd. und konz. HNO_3 . Jede dieser Verbb. befand sich mitten in einem freies Fe enthaltenden Ferromolybdän; behandelt man diese pulverisierten, mehr oder weniger magnetischen Ferromolybdäne mit verd. HCl, so löst letztere das freie Fe ohne eine Spur von Mo heraus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 889—91. [9/4.*.] DÜSTERBEHN.

A. Verda, *Das Verhalten der Phosphormolybdänsäure zum Äther*. (Vgl. SEILER und VERDA, Chem.-Ztg. 27. 1111; C. 1904. I. 55.) Wird reiner Ä. oder ein äth. Auszug mit dem üblichen Phosphormolybdänsäurereagens durchgeschüttelt, so wird die schön gelbe Lsg. allmählich entfärbt. Der darauf schwimmende Ä. nimmt sehr wenig von dieser Farbe an; es bilden sich am Boden einige Tropfen einer schweren, gelben Fl., die ihre Färbung an W. abgibt, in Ä. jedoch ungel. bleibt. Durch Verdampfung der öligen Fl. bleibt die Phosphormolybdänsäure als solche zurück. In Analogie mit dem Verhalten von Phenol gegen W. gebracht, würde die Phosphormolybdänsäurelsg., mit Ä. gesättigt, ihre S. abgeben, und diese bildete mit einem geringen Teil des Ä. die oben beschriebene Mischung. — Kristallisierte und trockene Phosphormolybdänsäure lösen sich in Ä. nicht, es bildet sich aber sofort die gelbe Fl. Reines W. entzieht der gelben, öligen Mischung sofort Phosphormolybdänsäure, äthergesättigtes W. ist dazu nicht im Stande. Sowohl der amorphe Rückstand der gelben Fl., als auch seine wss. Lsg. sind viel leichter reduzierbar als die gewöhnliche Phosphormolybdänsäure oder die entsprechende Lsg. Das diffuse Tageslicht selbst bildet im ersten Falle das blaue Reduktionsprod. Mo_3O_6 . Trocknet man aber die gelbe Fl. im Dunkeln, so kann man ein Schuppenpräparat erhalten, das, aus A. kristallisiert, aus reiner Phosphormolybdänsäure besteht (Darst. von ganz reiner Phosphormolybdänsäure aus ihren Salzen). — Keine von den angewandten anderen SS. (angesäuerte Lsgg. von Ammoniummolybdat, von $K_2Cr_2O_7$, K_3AsO_4 , $KSbO_3$, Phosphorwolframsäure und organische SS.) bildet mit Ä. ähnliche konz. Mischungen. (Chem.-Ztg. 30. 329—30. 11/4. Lausanne.) BLOCH.

Organische Chemie.

Harry C. Jones und Le Roy Mc. Master, *Über die Bildung von Alkoholaten durch gewisse in Methyl- und Äthylalkohol gelöste Salze*. JONES u. GETMAN (Amer. Chem. J. 31. 303; C. 1904. I. 1543) haben gezeigt, daß Salze die Fähigkeit besitzen, sich in wss. Lsg. mit dem Lösungsmittel zu vereinigen, und daß diese Fähigkeit in der Regel bei den Salzen am größten ist, welche die größte Menge

W. als Kristallwasser zu binden vermögen. Spätere Verss. dieser Autoren (Amer. Chem. J. 32. 338; C. 1904. II. 1445) haben zu Resultaten geführt, aus denen geschlossen wurde, daß die Salze, wie Hydrate in wss. Lsg., Alkoholate in äthylalkoh. Lsg. bilden. Vf. haben die Verss. von JONES und GETMAN über das Verhalten der Salze in äthylalkoh. Lsg. fortgesetzt u. auf ein zweites nicht wässriges Lösungsmittel (Methylalkohol) ausgedehnt. Es wurden untersucht $LiCl$, $LiBr$ und $LiNO_3$ in Methylalkohol und $LiCl$, $LiBr$, $LiNO_3$ und $Ca(NO_3)_2$ in Äthylalkohol. Es wurde, wie früher, an verschiedenen konz. Lsgg. im JONESschen App. die Siedepunktserhöhung gemessen, welche das Lösungsmittel durch das gelöste Salz erfährt. Die molekulare Siedepunktserhöhung des Methylalkohols ist bei allen drei untersuchten Salzen so groß, daß es auch bei den verdünntesten Lsgg. nicht genügt, die Dissociation der Salze zur Erklärung heranzuziehen, zumal die molekulare Siedepunktserhöhung mit steigender Konzentration wächst, während die Dissociation im entgegengesetzten Sinne wirken müßte. Entsprechend verhalten sich die in Äthylalkohol untersuchten Salze, nur $Ca(NO_3)_2$ verhält sich, wie schon JONES u. GETMAN fanden, abweichend, indem die molekulare Siedepunktserhöhung mit ziemlicher Regelmäßigkeit von den verdünntesten bis zu den konzentriertesten Lsgg. fällt. Vf. nehmen an, daß bei diesem Salze zwar auch, wie bei den anderen Salzen, eine Vereinigung mit dem Lösungsmittel stattfindet, daß aber in stärker wirkendem Grade die Moleküle des Salzes selbst sich polymerisieren. In ihren Resultaten erblicken Vf. eine weitere Bestätigung der Annahme, daß Salze in alkoh. Lsg. Alkoholate bilden. Weitere Verss. sind im Gange, um in ähnlicher Weise, wie bei den Hydraten (vgl. JONES und BASSETT, Amer. Chem. J. 33. 534; C. 1905. II. 194) die annähernde Zus. der Alkoholate gewisser Salze berechnen zu können. (Amer. Chem. J. 35. 316—26. April. JOHNS HOPKINS Univ. Chem. Lab.)

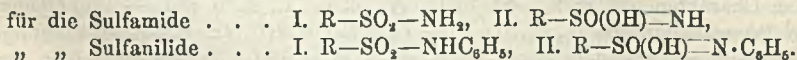
ALEXANDER.

Maurice Duguet, Über die Abweichungen in den Schmelzpunkten einiger neuen Amide, die von aliphatischen Sulfosäuren stammen. In Erweiterung einer früheren Unters. (Bull. Acad. roy. Belgique 1902. 79—94; C. 1902. I. 854) hat Vf. noch weitere aliphatische Sulfamide neu dargestellt und, wiewohl ohne Erfolg, das Gesetz gesucht, nach dem sich die FF. dieser Verbb. mit zunehmender Molekülgröße erniedrigen. — Amid der β -Propansulfosäure, $C_3H_7SO_2N = (CH_3)_2CHSO_2NH_2$ (Isopropylsulfamid). B. aus dem β -Propansulfosäurechlorid (Kp_{18} , 79°) in trockenem Ä. mit NH_3 -Gas. L. in A., Ä., Bzl., unl. in PAe., F. 60°. Bei Verwendung von 7 Jahre altem Propansulfosäurechlorid erhielt Vf. eine bei 19—20° schm. Verb. derselben empirischen Zus. $C_3H_7SO_2N$. — Phenylamid der β -Propansulfosäure, $C_9H_{13}SO_2N = (CH_3)_2CH \cdot SO_2 \cdot NHC_6H_5$. B. beim Eintropfen von etwas mehr als der berechneten Menge Anilin in das Säurechlorid u. nachfolgendem Erhitzen auf dem Wasserbade. Weiße, perlmutterglänzende Blättchen, F. 84°, von schwach saurem Charakter, unl. in k., swl. in sd. W., ll. in A., Ä. u. Bzl. — Naphthylamid-1 der β -Propansulfosäure, $C_{13}H_{15}SO_2N = C_3H_7SO_2 \cdot NHC_{10}H_7$. B. bei der Vereinigung des Säurechlorids mit dem etwas über seinen F. erhitzten α -Naphthylamin u. nachfolgendem 2—3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade. Das überschüssige salzsaure Naphthylamin muß durch mehrmaliges Kochen mit sehr verd. HCl entfernt werden. Swl. in sd. W., F. 154°. — Amid der n. Butansulfosäure, $C_4H_9SO_2N = C_4H_9SO_2NH_2$. Vf. oxydierte das Merkaptan C_4H_9SH mit HNO_3 (D. 1,25) u. stellte aus dem Oxydationsprod. das Chlorid der n. Butansulfosäure dar, eine bewegliche, stark lichtbrechende Fl., Kp_{18} , 96—97°, die mit NH_3 das Amid lieferte, seidenähnliche, weiße Täfelchen, F. 45°, sl. in W., A., Ä., Bzl., unl. in Lg. — Phenylamid der n. Butansulfosäure, $C_{10}H_{13}SO_2N = C_4H_9SO_2 \cdot NHC_6H_5$. B. wie oben. F. zwischen —10 und —15°.

Naphthylamid-1 der n. Butansulfosäure, $C_{14}H_{17}SO_2N = C_4H_9SO_2 \cdot NHC_{10}H_7$. Fett-

glänzende, weiße Täfelchen, F. 60,5°. Die Naphtylamide aus der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- u. Isoamylreihe ließen sich ebenso wie die anderen aus den entsprechenden Chloriden gewinnen. Zur Darst. dieser Sulfochloride ging Vf. aber von den Alkyljodiden aus u. erhitzte diese im zugeschmolzenen Glaskolben 12—15 Stdn. lang mit einer konz. Lsg. von Natriumsulfit auf ca. 50—60°, behandelte das Reaktionsprod. zur Entfernung des überschüssigen Jodids mit Bleiacetat, dann zur Entfernung des Pb mit H₂S. Das so erhaltene Gemisch von Na-Sulfonat und Acetat übergießt man mit konz. HCl und dampft ein, bis alle HCl u. Essigsäure entfernt, und alles Na als NaCl ausgefällt ist. Neutralisiert man dann mit Na-Carbonat, so erhält man das Alkalisulfonat ganz rein. — *Naphtylamid-1 der Methansulfosäure*, C₁₁H₁₁SO₂N = CH₃SO₂NH·C₁₀H₇. Die B. erfolgt sehr energisch. Aus einem Gemisch von A. und W. seideglänzende Nadelchen, F. 125—126°. — *Naphtylamid-1 der Äthansulfosäure*, C₁₂H₁₃SO₂N = C₂H₅·SO₂NH·C₁₀H₇. Lange, farbl. Prismen, F. 66°. — *Naphtylamid-1 der α-Propansulfosäure*, C₁₃H₁₅SO₂N = C₃H₇SO₂NHC₁₀H₇. F. 84°. — *Naphtylamid-1 der β-Methylpropan-α-sulfosäure (Isobutylverbindung)*, C₁₄H₁₇SO₂N = C₄H₉SO₂NH·C₁₀H₇. Weiße Täfelchen, F. 107°. — *Naphtylamid der β-Methylbutan δ-sulfosäure (Isoamylverb.)*, C₁₅H₁₉SO₂N = C₅H₁₁SO₂NH·C₁₀H₇. Weiße, perlmutterglänzende Tafeln, F. 90—91°.

Neben den primären Amiden hat Vf. sekundäre Amide vom Typus (R·SO₂)₂N·C₆H₅ erhalten, wenn er die Chloride der fetten Sulfosäuren lange Zeit u. im Überschuss auf Anilin oder Naphtylamin einwirken ließ; doch steht die nähere Unters. dieser Prodd. noch aus. Zwischen den FF. der Naphtylamide, Anilide und Amide der n. und Iso-Reihe konnte keine andere allgemein gesetzmäßige Beziehung gefunden werden, als daß sie alle in den höheren Homologen abnehmen, wohl aber fällt ein gleichartiger Verlauf der F.-Kurven für die Phenylamide der fetten Sulfosäuren u. die isomeren Amide der Benzolsulfosäure vom Typus C₆H₅SO₂NH·R auf. Bemerkenswert ist bei diesen Benzolsulfosäureverb., daß das erste Glied der n. und Iso-Reihe fl. ist, obwohl man nach Analogie mit den Naphtylamiden, Aniliden und Amidinen der fetten Sulfosäuren, aber auch nach Analogie mit den Derivaten der Naphtylsulfosäure C₁₀H₇SO₂NH·CH₃ und C₁₀H₇SO₂NH·C₆H₅ (α-Verb. F. 137, bzw. 93°, β-Verb. F. 111, bzw. 77°) und den halogenisierten Derivaten der Benzolsulfosäure C₆H₅SO₂NCl·CH₃ etc. und der Naphtylsulfosäure bei ihm den höchsten F. hätte erwarten sollen. Eine Erklärung dafür kann noch nicht gegeben werden, wie es auch eine offene Frage bleiben muß, warum die FF. der n. Sulfamide, die Vf. oben bestimmt hat, sämtlich höher liegen als die entsprechenden Isoverb., während bei den Aniliden und Naphtylamiden gerade das umgekehrte der Fall ist. Daß es nicht mit Polymerisationserscheinungen zusammenhängt, hat Vf. nachgewiesen, und hält es darum für möglich, daß Tautomerie vorliegt, die sich vielleicht in folgenden Typen darstellen läßt:

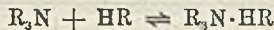


(Bull. Acad. roy. Belgique 1906. 87—120. 3/2.* [Jan.] Univ. Lüttich. Inst. de chimie générale.) LEIMBACH.

D. Vorländer, *Zur Kenntnis der Additionsvorgänge*. (Forts. von S. 1438.) *Die reaktive Wirkung des ungesättigten Stickstoffs*. Vor einiger Zeit hat der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1637; C. 1901. II. 103) die reaktive Wirkung des ungesättigten Stickstoffs bei Ammoniak- u. Aminresten durch seinen Einfluß auf benachbarte Gruppen nachgewiesen. — Verss., das Methyl der Amine (—N—CH₃) ähnlich wie das der Ketone [—C(:O)—CH₃] mit Oxalester etc. mittels Na oder

Na-Alkoholat zu kondensieren, waren erfolglos. — Die Vinylamine, die den ungesättigten Ketonen vergleichbar sind und sich bei den Additionsrkk. ebenso wie diese verhalten müßten, sind bisher nicht erhalten worden. Eine Verschiebung der β -Doppelbindung des Allylamins und Allyldiäthylamins nach der α -Stellung gelang nicht.

Der Vf. hat eingehend die Oxydation der Amine untersucht. Diese beruht nach MAMLOCK und WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 159; C. **1900**. I. 454) und nach BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1082; C. **1902**. I. 915) auf einem Additionsvorgange (vergl. dazu WAGNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4609; DUNSTAN und GOULDING, J. Chem. Soc. London **75**. 1004; C. **99**. II. 1024). Im weiteren Verlauf der Oxydation sind die dem N anliegenden wasserstoffhaltigen Gruppen von großem Einfluß (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1649; SCHROEDTER, Diss. Halle 1902). Der Vf. hat die Oxydationsgeschwindigkeit (O.-G.) annähernd durch das Verhältnis zwischen verbrauchtem Oxydationsmittel und Zeit gemessen. Je mehr H in reaktiver Stellung zum N vorhanden ist, um so schneller erfolgt die Oxydation. — Als Oxydationsmittel wurde Permangansäure in Ggw. von SS. verwendet (WALLACH und CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 1237; WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2280; **33**. 1167; C. **1900**. I. 1164). Diese beschleunigen einerseits die oxydierende Wirkung der Permangansäure, andererseits schützt ihre Vermehrung das Amin durch Verschiebung des Gleichgewichts:



vor der Oxydation. Die beobachtete O.-G. ist eine Differenz beider Vorgänge und bei Anwendung verschiedener SS. verschieden. In neutraler oder alkal. Lsg. werden die meisten Amine von $KMnO_4$ sofort oxydiert. Der Oxydationsverlauf ist ferner abhängig von der Temperatur, der Konzentration der Lsg. u. der Anwesenheit leicht oxydierbarer Substanzen, welche als Katalysatoren wirken können, sowie von den bei der Oxydation entstehenden Prodd. Die Zahlen in den folgenden Tabellen geben den Verbrauch von cem n. Permanganatlsg. für die Stunde an u. sind aus dem Verlauf der Oxydation innerhalb der ersten 20 Minuten berechnet ($t_0 - t_{20}$).

Tabelle I.

	Verhalten gegen Permanganat in H_2SO_4 - oder alkal. Lsg.	Basische Eigenschaften nach der Verb. mit W.; aus der elektr. Leitfähigkeit
$H_3\overset{ }{N}$	Nicht oxydierbar	1
$H_2\overset{ }{N}-CH_3$	Ziemlich beständig	22
$H_2\overset{ }{N}-C_2H_5$		
$H\overset{ }{N}(CH_3)_2$	Oxydierbar	32
$H\overset{ }{N}(C_2H_5)_2$		
$\overset{ }{N}(CH_3)_3$	Leicht oxydierbar	3,2
$\overset{ }{N}(C_2H_5)_3$		
$X \cdot N(CH_2)_4$	Nicht oxydierbar	Sehr stark
$X \cdot N(C_2H_5)_4$		

Die O.-G. ist abhängig von der Natur des Amins. Sie nimmt in der Reihe

vom primären zum tertiären Amin sehr bedeutend zu und ist unabhängig von den „basischen“ Eigenschaften der Amine; die Ammoniumbasen sind beständig gegen KMnO_4 , da sie keinen ungesättigten N enthalten (Tabelle I). — Bei kohlenstoffreichen Aminen ist außer der Zahl der in reaktiver Stellung befindlichen H-Atome auch die Länge der C-Kette von Einfluss (Tabelle II). Die Verss. wurden mit

Tabelle II.

	CH_3	C_2H_5	n.- C_3H_7	n.- C_4H_9	iso- C_4H_9	iso- C_5H_{11}
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2-$. .	0	0	0,08	2,6	1,9	9,7
$\text{HN}(\text{CH}_2-)_2$. .	0,27	0,2	1,2	—	(50°) 0,36	(50°) 5,7
$\text{N}(\text{CH}_2-)_3$. . .	1,9	1,8	(50°) 4,3	—	(20°) 10,8	(20°) sehr groß

5 Äquivalenten H_2SO_4 und, wenn nicht anders angegeben, bei 85° ausgeführt. — Mit zunehmender Verzweigung der C-Kette nimmt die O.-G. ab; sehr widerstandsfähig gegen Permanganat sind Tertiärbutyl- und Tertiäramylamin (Tabelle III). In Sodalsg. verhalten sich die Amine der letzten Tabelle gegen KMnO_4 ähnlich wie in H_2SO_4 -Lsg.

Tabelle III.

	Propyl	Butyl	Amyl
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2-$	n.: 0,08	n.: 2,6	n.: sehr groß
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}-)_2$	—	iso: 1,8	iso: 9,7
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}(\text{C}-)_2$	iso: 0	sek.: 0,12	—
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{C}-)_3$	—	tert.: 0	tert.: 0

Umgekehrt wie die Amine verhalten sich die Acylverb. (Säureamide); sie sind in alkal. Lsg. gegen Permanganat verhältnismäßig beständig, werden aber in saurer Lsg. leichter als die Amine oxydiert. Die O.-G. der Säureamide nimmt bei der Vermehrung der S. stark zu, während sie bei den Aminen unter den gleichen Bedingungen abnimmt (vergl. nachfolgendes Referat). (LIEBIGS Ann. 345. 251—60. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

D. Vorländer, Georg Blau und Theodor Wallis, *Oxydation von Ammoniakderivaten mit Permangansäure*. Die Beobachtung von GOOCH und DANNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. Ref. 267), dass Permangansäure durch verd. H_2SO_4 unter Entw. von O zers. wird, und diese Zers. mit der Konzentration der H_2SO_4 , mit der Dauer der Einw. und mit der Temperatur zunimmt, können die Vf. bestätigen. Für ihre Verss. erwies sich bei 95—100° eine Lsg. von 17 g H_2SO_4 u. 1,2 g KMnO_4 und bei 85° eine Lsg. von 19,6 g H_2SO_4 und 2,5 g KMnO_4 im Liter während einer Versuchsdauer von 10—30 Minuten als hinreichend beständig. Beim Hinzufügen einiger Tropfen KMnO_4 -Lsg. statt überschüssigen Permanganats zu verd. H_2SO_4 wird die Lsg. bei dem ersten Tropfen schneller entfärbt, als bei den folgenden; andererseits erweisen sich Lsg. von bestimmter Säurekonzentration bei Ggw. kleiner Mengen KMnO_4 als beständig, deren Zersetzung mit größeren Mengen KMnO_4 sich nachweisen lässt. — Die Zersetzung der Permangansäure erfolgt unter Abscheidung von MnO_2 und Entw. von O ($2\text{HMnO}_4 = 2\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Da in der entfärbten Lsg., insbesondere bei den Oxydationsverss. mit Aminen, stets MnSO_4 aufgefunden wurde, so verlaufen vermutlich mehrere Rkk. nebeneinander. — Neutralsalze $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4]$ wirken weder auf eine beständige, noch auf eine in der Zers. befindliche schwefelsaure KMnO_4 -Lsg. ein.

Zu 10 ccm $\frac{1}{2}$ -Normal-lsg. eines Amins mit x Äquivalenten S. wurde bei 85° eine bestimmte Menge KMnO_4 -Lsg. (ca. 0,2-normal) von gleicher Temperatur hinzugefügt, welche auf 1 Mol. Amin 1 Mol. O abgab (d. i. 20 ccm Normal-lsg.) und ihrem K-Gehalt entsprechend mit 4 ccm n. Säure-lsg. versetzt war (Zeitpunkt: t_0). Die Lsg. wurde mit W. von 85° auf 250 ccm verd. Nach 10, bezw. 20 Minuten (t_{10} , bezw. t_{20}) werden 50 ccm der auf 85° gehaltenen Lsg. durch ein Asbestfilter in überschüssige, vorher mit $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat-lsg. titrierte, eiskalte und verd. saure Ferroammoniumsulfat-lsg. hingesaugt, und nach dem Waschen des abfiltrierten MnO_2 mit konz. K_2SO_4 -Lsg. der Rest des Ferrosalzes mit $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat-lsg. ermittelt. Aus der Differenz an $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat-lsg. vor und nach der Zugabe des Oxydationsgemisches ergab sich der Verbrauch an Permanganat in dem abgemessenen Volumen (50 ccm) während der Zeit t_0-t_{10} , bezw. t_0-t_{20} . Durch Reduktion auf 1 Stunde als Zeiteinheit und das Volumen, welches 1 ccm n. Amin-lsg. enthält, als Volumeneinheit wurden aus den verbrauchten ccm n. Permanganat-lsg. vergleichbare Werte für die Oxydationsgeschwindigkeiten (O. G.) erhalten. — Die Best. der O. G. bietet ein neues Hilfsmittel zur Charakterisierung der Basen.

Das im Original folgende, sehr umfangreiche Zahlenmaterial bildet die Grundlage für die im vorhergehenden Referate enthaltenen theoretischen Erörterungen. — Benzylamin, sowie Di- und Tribenzylamin werden sehr schnell oxydiert. — Die sekundären Amine wurden durch Nitrosierung und nachfolgende Oxydation gereinigt (s. folgendes Referat). — Den Einfluss der Konzentration und der Natur der S. auf die Oxydationsgeschwindigkeit zeigt die in stark gekürzter Form wiedergegebene Tabelle I. für das *Piperidin* bei t_0-t_{20} .

Tabelle I.

Säure-Äquiv.	H_2SO_4	$\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$	H_3PO_4
1	4,32	9,84	—
2	3,72	5,90	1,08
10	2,75	3,90	0,54

Tabelle II.

Säure-Äquiv.	H_2SO_4	$\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$	H_3PO_4
1	1,89	0,87	—
2	—	—	1,18
10	2,59	1,05	1,10

Von Säureamiden wurden untersucht: *Acetyl-* und *Benzoyldiäthylamid*, *Acetyl-* und *Benzoylpiperid*. Tabelle II. gibt die O. G. für *Acetylpiperid* bei 30° für t_0-t_{20} (in abgekürzter Form). — Nach JOLLES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2834; C. 1900. II. 1101) wird Hippursäure durch Permanganat in H_2SO_4 -Lsg. schneller oxydiert als Glykokoll und Benzoesäure; er erklärte diese Beobachtung durch die Annahme, daß das aus der Hippursäure gebildete Glykokoll im Entstehungszustande auf die Permangansäure einwirke. — Die Vf. haben die Oxydationsgeschwindigkeit für Hippursäure, Glykokoll und Benzoesäure festgestellt und die Verseifungsgeschwindigkeit der Hippursäure unter den bei der Oxydation innegehaltenen Bedingungen bestimmt. Die Hippursäure wird bei 100° 4 bezw. $1\frac{1}{2}$ mal schneller oxydiert als Glykokoll, bezw. Benzoesäure. Eine Verseifung der Hippursäure findet durch H_2SO_4 von der für die Oxydation angewandten Konzentration nur sehr langsam statt. Da die Verseifungsgeschwindigkeit der Hippursäure der Oxydationsgeschwindigkeit nicht folgt, so ist die Annahme von JOLLES unrichtig; die Hippursäure wird als solche ebenso wie die anderen Säureamide schneller oxydiert als das entsprechende Amin, das Glykokoll. (LIEBIGS Ann. **345**. 261—76. Halle a. S. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

D. Vorländer und Th. Wallis, *Darstellung von reinem Piperidin*. Im Vergleich mit Diäthylamin gab das (käufliche) Piperidin bei den anfänglichen Oxydationsverss. auffallend hohe Zahlen für die Oxydationsgeschwindigkeiten, welche

auf die Ggw. leicht oxydierbarer Verb. in dem Piperidin zurückzuführen waren. Die Reinigung der Base durch Reduktion mit Na + A., durch fraktionierte Kristallisation seiner Benzolsulfosäureverb., durch Oxydation des Amins in schwefelsaurer oder die seiner Nitrosoverb. in alkal. Lsg. mittels KMnO_4 wurde ohne den gewünschten Erfolg versucht. Zum Ziele führte schliesslich die Oxydation des Nitrosopiperidins mit KMnO_4 in Acetonlsg. (vgl. dazu SACHS u. GOLDMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 3321; C. 1902. II. 1190). Die gereinigte Nitrosoverb. zeigt keine physikalischen Unterschiede von den bisher bekannten, wird jedoch in alkal.-wss. Lsg. in der Kälte von Permanganat nicht mehr oxydiert. — Durch Auslaugen des bei der Oxydation gebildeten MnO_2 mit W. und Ausschütteln der mit verd. HCl übersättigten Lsg. mit Essigester wurde die zweibasische Nitrososäure, $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}(\text{COOH})_2$ (Nitrosaminpropionessigsäure?), erhalten; F. 79°; gibt die LIEBERMANNsche Rk. — Durch Eindampfen der salzsauren, mit Essigester ausgeschüttelten Lsg. und Auskochen des Rückstandes mit absol. A. wurde die Verb. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$ oder $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NCl}$ gewonnen; Kristalle, F. 212°; zerfällt beim Erhitzen unter B. von Akrylsäureester. — Das käufliche Piperidin enthält partiell hydriertes Pyridin, da das rohe Acetylpiperid in wss. und in Chlf.-Lsg. rasch mit Brom reagiert, die aus gereinigtem Piperidin dargestellte Acetylverb. nur sehr wenig Br aufnimmt.

Das Nitrosopiperidin wurde nach KNORR (LIEBIGs Ann. 221, 298) durch Eintragen einer gesättigten Lsg. von 2 Tln. NaNO_2 in eine Lsg. von 1 Tl. Piperidin in 1 Tl. W. und 3 Tle. 30% ig. H_2SO_4 dargestellt. Die mit Ä. aufgenommene und durch Dest. im Vakuum gereinigte Nitrosoverb. (Kp_{73} , 110°) wurde in der 4–5-fachen Menge Aceton gelöst, und in diese Lsg. Kaliumpermanganat in Portionen von je 5 g eingetragen; die Oxydation war in der Kälte in 1–2 Tagen, in der Wärme (50–60°) in 3–4 Stunden beendet. 100 g rohe Nitrosoverb. erforderten bei Zimmertemperatur 50 g, bei 50–60° 90 g KMnO_4 . Aus der vom Braunstein abfiltrierten und entfärbten Lsg. wurde das Aceton abdestilliert und das zurückbleibende Nitrosopiperidin destilliert oder für die Weiterverarbeitung auf reines Piperidin durch Erhitzen im Vakuum auf 100° von Aceton etc. befreit. — 123 g rohes Nitrosopiperidin gaben ca. 100 g reines Prod. — Zur Wiedergewinnung des Piperidins wurde in die sd. Toluollsg. der Nitrosoverb. HCl eingeleitet, das salzsaure Piperidin abfiltriert, mit Bzl. und wenig Ä. gewaschen, getrocknet und mit festem KOH destilliert. Das durch Rektifizieren über KOH gereinigte Piperidin zeigte den Kp_{737} , 106,2°. — 100 g Nitrosopiperidin lieferten 66,5 g reine Base. — Die zur Charakterisierung dargestellten Derivate zeigen, abgesehen von der Oxydationsgeschwindigkeit, keine wesentlichen Unterschiede von den Derivaten der Rohbase. — Aus der Zusammenstellung der Werte für die Oxydationsgeschwindigkeit verschiedener Piperidinproben seien hier mitgeteilt: Piperidin MERCK: t_0-t_{15} 14,6; Piperidin aus einem bei gewöhnlichem Druck dest. Nitrosopiperidin nach der Behandlung mit Permanganat in der Kälte: t_0-t_{10} 1,5; t_0-t_0 3,3. Die gereinigten Piperidine verschiedener Darst. gaben übereinstimmende Werte für Oxydationsgeschwindigkeit; es wurde also nach dem beschriebenen Verf. ein reines einheitliches Piperidin erhalten; die Best. der Oxydationsgeschwindigkeit erwies sich als zuverlässigeres und empfindlicheres Charakteristikum als die Best. von FF. und Kpp. der Derivate.

Nach dem für Piperidin ausgearbeiteten Verf. können auch andere Amine gereinigt werden. — Das Dimethylamin, das aus seiner Nitrosoverb. nach Behandlung der Acetonlsg. mit KMnO_4 u. Spaltung derselben in Toluol durch HCl wiedergewonnen wurde, zeigte eine etwas kleinere Oxydationsgeschwindigkeit als das Ausgangspräparat. — Das Diäthylamin gab vor und nach der Reinigung übereinstimmende Zahlen. — Für das Dipropylamin sank durch die Reinigung der Wert der Oxydationsgeschwindigkeit auf ein Viertel bis ein Drittel des ursprünglichen. — Diiso-

butylamin gab vor und nach der Reinigung die gleichen Zahlen; die grofse Unbeständigkeit dieses Amins gegen Permangansäure ist also auf seine Konstitution, Verlängerung der Kohlenstoffkette zurückzuführen. — Nitrosodiisobutylamin und *Nitrodiisoamylamin* wurden in Xylollsg. mit HCl gespalten, und die Amine im Vakuum destilliert. (LIEBIGS Ann. 345. 277—88. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

D. Vorländer u. A. J. Perold, *Verbindungen der Wolle mit farblosen Aminen und Säuren*. Zur Charakterisierung des Additionsvorgangs zwischen tierischer Faser und substantiven Farbstoffen haben die Vf. einige farblose Amine und SS. auf Wolle einwirken lassen (vgl. dazu HUMMEL-KNECHTS Lehrbuch, 2. Aufl. 1891; STEPANOR, R. MEYERS Jahrbuch 1900. 510) und die Menge der von der Wolle festgehaltenen Substanzen quantitativ bestimmt. — 1. Die Aufnahme der SS. und Amine geht bei der Wolle in gleicher Weise vor sich, wie bei anderen chemischen Additionsvorgängen. Mit wachsender Additionsdissociation wächst in der Reihe Anilin-, Chloranilin- und Dichloranilinhydrochlorid auch die Aminaufnahme durch die Wolle. Sie wird also beeinflusst durch die Konzentration der Salzlsg., die Konzentration und Natur der vorhandenen S. — Für die Säuren ergibt sich, dafs das Haftvermögen unabhängig von der Stärke der S. ist; von H_2SO_4 wird mehr aufgenommen als von der stärkeren HCl. Bei SS., die sich chemisch nahe stehen (Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure — Essigsäure, Glykolsäure), wird das Aufnahmevermögen mit dem elektrischen Leitvermögen gröfser. — 2. Neutrale Salze werden nicht oder nur in sehr geringem Mafse von der Wolle festgehalten. — 3. Basen, wie KOH, $N(CH_3)_3OH$, *p*-Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyd, verbinden sich leicht mit Wolle. Ob hierbei eine Salzbildung oder ein Additionsvorgang eintritt, ist unentschieden. — 4. In dem Aufnahmevermögen der Wolle für Farbstoffe und für farblose Substanzen besteht kein wesentlicher Unterschied. Die Annahme einer Chinonstruktur als Ursache für das Haftvermögen der Farbstoffe ist unnötig.

Die Verss. wurden mit sorgfältig gewaschener u. getrockneter Wolle (Kammgarn) angestellt. Je 10 g Wolle wurden mit der berechneten Menge ccm der betreffenden Substanzlsg. übergossen, die Lsg. mit W. auf 300 ccm verd., 3 Stdn. im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten in einem Teil der Lsg. die Menge der vorhandenen Substanz bestimmt. Verwendet wurden äquivalente Mengen der Substanzen. Die Verss. mit flüchtigen Substanzen, NH_3 etc., wurden in verschlossenen Flaschen, die Verss. mit Basen und aliphatischen Aminen durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. — Die Best. des Anilins nach REINHARDT (Z. f. anal. Ch. 33. 89) ist auch für Chlor- u. Dichloraniline verwendbar. — Die Best. des NH_3 , seiner Salze u. der aliphatischen Amine ist ungenau, da die Wolle NH_3 abspaltet. Aus dem gleichen Grunde ist die titrimetrische Best. der S. fehlerhaft. Die übrigen analytischen Methoden waren die üblichen. Untersucht wurden von Aminen: *Anilin*, *o*-, *m*-, *p*-*Chloranilin* u. *1,2,4-Dichloranilin* in HCl, Essigsäure und Essigsäure + Na-Acetat, die salzsauren, bezw. schwefelsauren Salze der Basen in wss. Lsg., ferner NH_3 , NH_4Cl , $C_2H_5 \cdot NH_2$ u. sein HCl-Salz, $NH(C_2H_5)_2$, $N(C_2H_5)_3$ und *Benzidin* unter gleichen Bedingungen wie Anilin; von Basen: $N(CH_3)_3 \cdot OH$, *p*-*Trimethylammoniumazobenzolhydroxyd*; von SS.: HCl, H_2SO_4 , Essigsäure, Glykolsäure, Phenyllessigsäure, Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Sulfanilsäure, Benzoesäure, *o*- u. *m*-*Nitrobenzoesäure*, *o*-, *m*- u. *p*-*Amino-benzoesäure*, *Phenol*, *Pikrinsäure*, H_3PO_4 , *Borsäure*.

Bei Einw. der Säureverb. aromatischer Amine auf Wolle werden Amin und S. fixiert; hierbei wird letztere in relativ gröfserer Menge aufgenommen als erstere. (LIEBIGS Ann. 345. 288—302. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

D. Vorländer, A. Logothetis und A. J. Perold, Über Salze des Azobenzoltrimethylammoniums. Da die Salze des Azobenzoltrimethylammoniums nicht die intensiv rote Farbe der Hydrohaloide des Dimethylaminoazobenzols haben u. sich nicht wie dieses auf Wolle u. Seide fixieren lassen, so verdanken die Säurederivate des Aminoazobenzols weder ihre Färbung, noch den Farbstoffcharakter dem Az ammonium, was vielfach angenommen worden ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1485; C. 1903. I. 1348; Z. f. angew. Ch. 1903. 840; C. 1903. II. 793.) — Das *Azobenzoltrimethylammoniumjodid*, $C_{15}H_{18}N_3J$, wird nach BERJU (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1402) durch 2-stdg. Erhitzen von 20 g p-Dimethylaminoazobenzol u. 40 g CH_3J im Rohr auf 95—100° erhalten; bräunliche oder rotbraune Blättchen vom F. ca. 173° (aus sd. A. oder Amylalkohol); das aus W. umkristallisierte Jodid ist gelborange gefärbt und schm. bei 184° (unscharf). Die Unterschiede im F. bleiben auch bei wiederholtem Umkristallisieren und bei 5-stdg. Erhitzen auf 100° bestehen. Das niedrig schm. Prod. wird durch Umkristallisieren aus W. in das hoch schm. Prod., und dieses durch Lösen in A. in das niedrig schm. übergeführt. Beim Kochen mit W. und beim Erwärmen zers. sich das Jodid teilweise unter J-Abscheidung, bei der Dest. mit Wasserdampf teilweise in J u. Dimethylaminoazobenzol. — *Bromide*, $C_{15}H_{18}N_3Br$, aus den beiden Jodiden durch AgBr dargestellt. Rhombische Blättchen; nach dem Umkristallisieren aus W. von 80°: F. ca. 196°, aus A.: F. 192°. Das aus dem Azoammoniumhydroxyd (s. u.) und konz. HBr erhaltene Bromid kristallisiert in dunkelorange gefärbten Tafeln vom F. 189°. — *Perbromid*. Zugespitzte, schmale Blättchen, F. 145°, wl. in W., ll. in A., zers. sich beim Erwärmen mit W. unter Br-Abscheidung. — *Chlorid*, $C_{15}H_{18}N_3Cl + 1-2H_2O$. Orangefarbige Prismen, F. ca. 194°. — $(C_{15}H_{18}N_3Cl)_2ZnCl_2 + 2H_2O$. Orangegelbe Tafeln aus W., F. 201°. — $(C_{15}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln, F. 195—198° unter Zers.; wl. in W., ll. in A., fast unl. in Ä. — Die Lsg. des Chlorids gibt mit $SnCl_2$ -Lsg. eine gelborange, in überschüssigem $SnCl_2$ l. Fällung, mit Rhodankalium, Ferrocyanalkalium, Ferricyanalkalium u. $K_2Cr_2O_7$ kristallinische Ndd. — *Hg-Salz*. Orangegelbe Nadeln aus verd. HCl; wl. in W. und verd. HCl. — *Nitrat*, $C_{15}H_{18}N_3 \cdot NO_3$. Orangefarbene Blättchen, F. 216°, l. in A., wl. in W. — *Pikrat*, $C_{21}H_{23}O_7N_3$. Gelbe Nadeln, wl. in W., ll. in A. — *Carbonat*. Orangerote, zerfließliche Tafeln.

Azobenzol nimmt bei 0, bezw. -12° ein oder zwei Mol. HCl, bezw. HBr auf. — Azobenzoltrimethylammoniumchlorid gibt mit einem Mol. HCl ein unbeständiges Hydrochlorid. — Das Jodid zers. sich beim Überleiten von Halogenwasserstoff. — Das aus dem Bromid und HBr erhaltene braune Prod. färbt sich mit verd. HCl unter Zers. violettrot. — Die aus dem Jodid und Ag_2O in W. dargestellte Lsg. des *Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyds* ist tieforange gefärbt, reagiert alkal. u. zers. sich beim Stehen unter B. von Trimethylamin. — Beim Kochen der wss. Hydroxydsg. entweichen Amine und NH_3 unter Ausscheidung eines kristallinischen Nd. Durch Auskochen mit W. gewinnt man aus diesem einen leichter löslichen, bei 126—127° schm. Körper; orangegelbe Tafeln aus W., ll. in A., färbt sich mit HCl rot. Der in h. W. wl. Anteil des Nd. besteht aus p-Dimethylaminoazobenzol. — Beim Kochen einer wss. Lsg. des Ammoniumazochlorids mit einer Lsg. von $SnCl_2$ in verd. HCl wurde nach dem Ausfällen des Sn mit H_2S , Einengen der Lsg. im Vakuum bei 35° und Übersättigen mit KOH neben Trimethylamin Anilin nachgewiesen. Aus diesem Spaltungsvers. ergibt sich für die Azoammoniumsalze die Formel $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot X$. Die Auffassung der Salze als Chinonphenylhydrazone: $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C_6H_4 : N(CH_3) \cdot X$ ist nicht zutreffend, da die Spaltung in diesem Falle Methylanilin liefern müßte. (LIEBIGS Ann. 345. 303—14. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

J. H. Kastle, *Einfluss der chemischen Konstitution auf die lipolytische Hydrolyse*

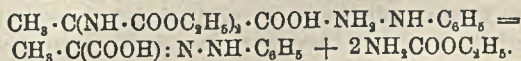
der Ester. Die Verss. zeigen, daß die Alkylgruppen Methyl, Äthyl, Butyl, Isobutyl, Allyl und Benzyl nahezu den gleichen Einfluß auf die Hydrolyse der Ester durch *Lipase* (aus Leber) ausüben, während die Acylgruppen in den homologen Reihen von bedeutendem Einfluß sind. Die in einer gegebenen Zeit durch *Lipase* hydrolysierte Propionsäureestermenge ist fast genau das Mittel der Mengen, die von Essigsäure- und Buttersäureester in demselben Zeitintervall und bei derselben Temperatur hydrolysiert werden. Ameisensäureester werden ein wenig rascher durch Leberlipase hydrolysiert als Essigsäureester. Zwischen der Geschwindigkeit der Hydrolyse von Buttersäureäthylester und von Isobuttersäureäthylester war kein bemerkenswerter Unterschied zu konstatieren. Der Vergleich der Hydrolyse von β -Jodpropionsäuremethylester mit der von Essigsäure- u. von Buttersäureäthylester zeigte, daß die Einführung des J-Atoms in β -Stellung in das Molekül des Propionsäureäthylesters keinen verlangsamenden, sondern eher einen beschleunigenden Einfluß auf die Hydrolyse durch *Lipase* ausübt. Einführung des CN-Radikals in das Essigester-molekül ändert nicht bedeutend das Verhalten gegen *Lipase*. Höchstens verlangsamt sich die Geschwindigkeit der Hydrolyse um die Hälfte. In kürzeren Zeiträumen scheint der Grad der Hydrolyse bei den beiden Estern mehr übereinstimmend als in längeren zu sein, was wohl auf die stärker hemmende Wrkg. der Cyanessigsäure im Vergleich zu der der Essigsäure zurückzuführen ist. (Public Health and Marine-Hospital Service of U. St. Hygienic Lab. Bulletin Nr. 26. 43—51. Jan. Washington. Sep. v. Vf.)

RONA.

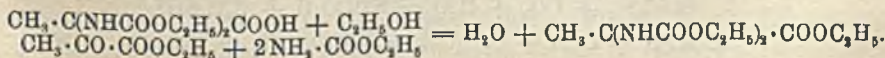
Samuel Edward Sheppard u. Charles Edward Kenneth Mees, *Der Molekularzustand einer Lösung von Ferrooxalat. Eine Berichtigung.* Die Vf. haben früher angegeben (J. Chem. Soc. London 87. 189; C. 1905. I. 670), daß die Dissoziationskonstante des Komplexes $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ bei $20^\circ = 0,81$ ist. ABEGG u. SCHÄFER haben dagegen bei 25° den abweichenden Wert $0,37$ gefunden (Z. f. anorg. Ch. 45. 317; C. 1905. II. 118). Der Unterschied beruht auf einem Berechnungsfehler der Vf., auf den ABEGG aufmerksam gemacht hat. Wird dieser vermieden, so führt die Neuberechnung zu dem übereinstimmenden Werte von $0,39$ bei 20° . (Proceedings Chem. Soc. 22. 105—6. [30/3.*])

SACKUR.

L. J. Simon, *Einfluß der direkten Nachbarschaft von Keton- und Säuregruppe in ein und demselben Molekül.* (Forts. von S. 1486.) Die Diurethanbrenztraubensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$, ist in k. und h. A. ohne Zers. l.; mit Hilfe dieser alkoh. Lsg. läßt sich das Anilin-, p-Toluidin- und Phenylhydrazinsalz der S. leicht darstellen. Alle drei Salze sind wasserfrei und kristallinisch; die beiden ersteren zers. sich bei 122° , bzw. 128° , ohne zu schm., das letztere schm. bei 125° ohne Zers. Die k. bereitete, wss. Lsg. des Phenylhydrazinsalzes scheidet in der Nähe ihres Kp. Brenztraubensäurephenylhydrazon in langen Nadeln ab. Diese bereits in der Kälte vollständig, wenn auch langsamer verlaufende Zers. vollzieht sich gemäß der Gleichung:



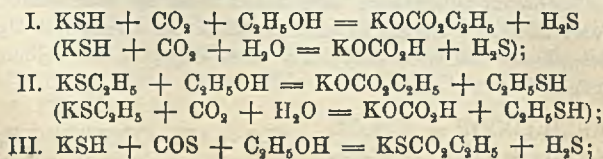
Die Diurethanbrenztraubensäure esterifiziert sich in rein alkoh. Lsg. nicht, ebensowenig verbindet sich Brenztraubensäureäthylester direkt mit Urethan. Eine B. von Diurethanbrenztraubensäureäthylester tritt dagegen in beiden Fällen ein, wenn HCl zugegen ist:

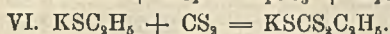
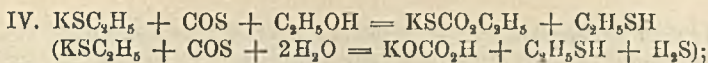


Kristalle, F. 109°, Kp. 179° unter vermindertem Druck, ll. in A., wl. in h. W. ohne Zers. Die Zers. durch h. W. ist dagegen in Ggw. von HCl eine augenblickliche. — Die Diurethanbrenztraubensäure ist ohne Zers. in wss. Kalilauge ll.; beim Eindampfen der Lsg. auf dem Wasserbade hinterbleibt ein gut definiertes, im W. und A. ll. Salz, welches 1,5 Mol. Kristallw. enthält und bei 110—115° ohne Zers. getrocknet werden kann. Dieses K-Salz läßt sich nicht durch Einw. von Urethan auf brenztraubensaures K erhalten. Die k. konz. wss. Lsg. des K-Salzes regeneriert auf Zusatz einer Mineralsäure die Diurethanbrenztraubensäure. Sobald die Temperatur oder die Verdünnung zunimmt, erfolgt ein teilweiser Zerfall der S. in Brenztraubensäure und Urethan. — Diese Erscheinungen sind auf die direkte Nachbarschaft der Keton- und Säuregruppe im Brenztraubensäuremolekül zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 892—94. [9/4.*]) DÜSTERBEHN.

B. Holmberg, *Über Thiocarbonate.* (Vgl. J. f. pr. Chem. [2] 71. 264; C. 1905. I. 1228.) Vf. untersuchte die Einw. von *Kohlensäure*, *Kohlenoxysulfid* u. *Schwefelkohlenstoff* auf *Kaliumsulfhydrat* und *Kaliumäthylmerkaptid*, teils in alkoh., teils in wss. Lsg., und beabsichtigt auch die Zers. der Ester Säuren von Glykolsäure mit Thiokohlensäuren behufs Gewinnung von Thiocarbonaten zu studieren. Seine Resultate sind die folgenden: Beim Einleiten von CO₂ in eine alkoh. Lsg. von KSH oder von KSC₂H₅ entstehen *äthylkohlen-saures K* u. H₂S, resp. C₂H₅SH (I. u. II.); dieses Salz ist sehr unbeständig gegen W., es verwandelt sich schon beim Umkristallisieren aus 95%ig. A. und Eindunsten im Vakuum in KHCO₃; deshalb geht auch bei dieser Darst. ein Teil des Salzes in KHCO₃, resp. K₂CO₃ über; die Angabe von CHANCEL (Jahresber. d. Chemie 1851. 513), daß bei der Rk. mit Kaliumäthylmerkaptid das Salz KSCO₂C₂H₅ sich bilde, ist also zu berichtigen. Beim Einleiten von COS in alkoh. KSH entstehen H₂S und *äthylthiokohlens- saures K* (BENDERS Salz) (III.), beim Einleiten in alkoh. Kaliumäthylmerkaptid Äthylmerkaptan, äthylthiokohlens- saures K und K₂CO₃, in wss. Kaliumäthylmerkaptid H₂S, KHCO₃ und Äthylmerkaptan (IV.). Bei Einw. von CS₂ auf KSH entsteht das K-Salz der *Trithiokohlensäure*, K₂CS₃ (V.). Vf. wendet sich hier gegen BILLMANN (Studier over organ. Svovlforbindelser, Kopenhagen 1904. 31—37 u. Oversigt over det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandling 1905. 233).

Das Ba-Salz der S. entsteht aus der wss. Lsg. des K-Salzes u. BaCl₂ + 2H₂O, gel. in W.; es bildet eine intensiv gelbe, beständige, kristallinische Substanz, hält sich an trockener Luft und im destillierten, besonders ausgekochten W. lange unverändert, zers. sich in feuchter Luft schnell unter B. von farblosen Prodd. (Carbonat, Thiosulfat etc.), 100 Tle. W. von 0° lösen 1,08 Tle., die Einw. der Temperatur auf die Löslichkeit ist unbedeutend. Die Sr- und Ca-Salze der S. sind sl.; Pb-, Zn- u. Hg-Verbb. geben sehr charakteristische Ndd. mit Trithiocarbonaten. Aus wss. und alkoh. Kaliumäthylmerkaptid endlich und CS₂ entsteht das K-Salz der *Äthyltrithiokohlensäure* (VI.); die S. ist ein rotes, schweres, sehr übel riechendes Öl, das K-Salz bildet im Gegensatz zu CHANCELS Angabe (l. c.) intensiv gelbe, dicke Nadeln oder Prismen, die ll. in W. u. A. sind, an der Luft zu einem bläsgelben Pulver zerfallen und mit Bleiacetat einen gelben, mit CuSO₄ einen braunroten Nd. geben:





Zum Schluss berichtet Vf., dafs es J. f. pr. Chem. [2] 71. 286; C. 1905. I. 1229 Zeile 10 von unten heifsen soll: beim Erwärmen mit NH_3 liefert *Trithiocarbon-diglykolsäure* Thioglykolsäure und Rhodan ammonium (statt Schwefelharnstoff). (J. f. pr. Chem. [2] 73. 239—48. 24/2. Januar. Lund. Univ.-Lab.) BLOCH.

R. Kremann, Über Molekularverbindungen von Nitrokörpern mit Aminen. (Bermerkung zur Arbeit der Herren NOELTING u. SOMMERHOFF, S. 664.) NOELTING u. SOMMERHOFF scheinen die Arbeiten des Vfs., wohl wegen des allgemein gehaltenen Titels derselben, (I. Mitteil., Monatshefte f. Chemie 25. 1271; C. 1905. I. 162) übersehen zu haben. Über die Frage der Existenz oder Nichtexistenz von Molekularverb. entscheidet einwandfrei nur die Aufnahme eines vollständigen Schmelzdiagrammes wechselnder Gemenge der beiden Stoffe. Das Diagramm gibt auch über Zahl und Zus. event. existierender fester Verb. Auskunft; in der Lsg. können allerdings noch Verb. bestehen, ohne dafs es zur Ausscheidung fester Verb. kommt. Mit dieser Methode hat Vf. entgegen der Annahme genannter Autoren gefunden, dafs *Anilin* und *m-Dinitrobenzol* eine Verb. im äquimolekularen Verhältnis liefere. Auch, dafs *Anilin* mit *Trinitro-m-xylo*, *Trinitromesitylen* und *Trinitrobutylxylo* keine Verb. liefern soll, erscheint dem Vf. unwahrscheinlich. Er weist dann noch auf die mit RODINIS (Vortrag vor d. Naturf.-Vers. in Meran; vgl. auch die folgenden Ref.) beobachtete Eigentümlichkeit hin, dafs *m-* und *p-Benzoldisubstitutions-*prodd. gröfsere Neigung zur B. von additionellen Verb. zeigen, als *o-Verb.* (wohl infolge sterischer Valenzbehinderung bei letzteren), und dafs zum Nachweis von Verb. in Lsg. vielleicht die kalorimetrische Gleichgewichtsbest. anwendbar sei. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1022—24. 24/3. [5/3.] Graz.) BLOCH.

R. Kremann, Über binäre Lösungsgleichgewichte zwischen Phenolen und Aminen. (I. Mitt.) Nach SCHREINEMAKERS (Z. f. physik. Ch. 29. 581; C. 99. II. 696; vgl. auch C. 1900. I. 9) verbinden sich Phenol u. Anilin in äquimolekularem Verhältnis. Vf. untersucht die Frage, ob die B. solcher Molekularverb. eine allgemeine Eigenschaft von Phenolen u. Aminen ist, durch Aufnahme der Erstarrungskurven zwischen Anilin u. den Kresolen einerseits, Phenol u. *p-* u. *o-Toluidin*, *m-Xylidin*, β -Naphthylamin andererseits. Es ergab sich, dafs sowohl Anilin mit den Kresolen, als auch Phenol mit den höheren Homologen des Anilins in äquimolekularem Verhältnis zu Verb. zusammentreten, woraus folgt, dafs die B. additioneller Verb. mit Aminen anscheinend eine allgemeine Eigenschaft der Phenole ist, analog der B. von Additionsverb. zwischen Aminen u. Nitrosodimethylanilin (Monatshefte f. Chemie 25. 1311; C. 1905. I. 163). Die Verb. von Dimethylanilin und Phenol konnte, wahrscheinlich wegen Unterkühlung, nicht fest erhalten werden.

Experimenteller Teil. *Verb. von o-Kresol und Anilin*, F. 83°. Die entsprechenden 2 eutektischen Punkte liegen bei 0° (31 Mol.-% Anilin, 69% *o-Kresol*) u. —20° (83% Anilin). — *Verb. von p-Kresol mit Anilin*, F. 19,2°. Eutektische Punkte 6° (27% Anilin) und —16° (89% Anilin). — *Verb. von m-Kresol mit Anilin*, E. —14,6°. Eutektische Punkte —30° (30% Anilin) und ebenfalls —30° (77% Anilin). — *Verb. von Phenol u. p-Toluidin*, F. 29°. Eutektische Punkte 17° (32% *p-Toluidin*) u. 10° (75% *p-Toluidin*). — *Verb. von Phenol mit o-Toluidin*, F. 34°. Der eutektische Punkt zwischen Phenol u. der Verb. liegt bei 19% *o-Toluidin* u. 10°; der zwischen der Verb. u. *o-Toluidin* war nicht zu ermitteln, da der E. reinen *o-Toluidins* nicht

beobachtet werden konnte. — *Verb.* von Phenol u. *m*-Xylidin, F. 16°. Der eutektische Punkt zwischen Phenol u. der Verb. liegt bei -2° u. 28% *m*-Xylidin, der andere, nicht experimentell feststellbare, vermutlich bei ca. -25° u. 80% *m*-Xylidin. — *Verb.* von Phenol mit β -Naphthylamin, F. 83,5°. Eutektische Punkte 82,5° und 35° (58%, bzw. 4% β -Naphthylamin).

Bei *Dimethylanilin* u. Phenol war es nicht möglich, ein vollständiges Schmelzdiagramm wechselnder Gemenge zu liefern, da die im Schmelzfluss wahrscheinlich vorhandene Verb. durch Kristallkeime von Phenol und Dimethylanilin nicht ausgeschieden werden konnte. (Monatshefte f. Chemie 27. 91—107. 16/3. 1906. [21/12. 1905.]) Graz. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

R. Kremann u. R. v. Hofmann, *Über die Beständigkeitsgrenzen von Molekularverbindungen im festen Zustande und die Abweichungen bei denselben vom Kopp-Neumannschen Gesetz.* Bei der zu den Unterss. über den Dissociationsgrad von Molekularverb. im Schmelzfluss (vgl. Monatshefte f. Chemie 25. 1215; C. 1905. I. 161) benötigten Best. der spez. Wärme solcher Verb. im festen Zustand ergab sich, daß die durch Abkühlung von Temperaturen, die nur wenig unter dem E. der betreffenden molekularen Verb. lagen, erhaltenen Werte bedeutend höher waren als die nach dem KOPP-NEUMANNschen Gesetz über das additive Verhalten der spez. Wärme fester Stoffe berechneten, und zwar sind die Abweichungen umso größer, je näher die Abkühlungstemperatur dem E. lag. Der Grund liegt darin, daß die meisten derartigen Verb. unter ihrem E. teilweise geschm. sind, wobei das beim E. im Schmelzfluss zwischen der undissoziierten Verb. und den beiden Komponenten bestehende Gleichgewicht (l. c.) auch unter dem E., allerdings zu Gunsten undissoziierten Verb. verschoben, weiter besteht; es sind merkliche Mengen der einen oder beider Komponenten vorhanden, was in vielen Fällen eine Schmelzerscheinung verursacht.

Der Überschuss des experimentell bestimmten Wertes über den berechneten setzt sich zusammen aus der Schmelzwärme einer oder beider Einzelkomponenten der Verb., der Dissociationswärme u. der Lösungswärme der Verb. in einer, bzw. beiden geschm. Komponenten. Die algebraische Summe dieser Überschüsse ist jedoch dem Dissociationsgrad der Verb. unter ihrem E. nicht direkt proportional, da sich die Faktoren, welche die Abweichungen bedingen, bei den verschiedenen Temperaturen verschieden bemerkbar machen. — Mit den durch das KOPP-NEUMANNsche Gesetz geforderten gut übereinstimmenden Werte der spez. Wärme erhält man jedoch, wenn man die Verb. von ca. Zimmertemperatur auf ca. 0° abkühlt, da bei diesen Temperaturen der Dissociationsgrad praktisch 0° wird. Bei den verschiedenen Verb. tritt dies in verschiedenen Temperaturintervallen unterhalb des F. ein (Dinitrotoluol-Naphtalin 5° unter dem E., Phenol-p-Toluidin 20°, Pikrinsäure-Phenol ca. 80°), was auf bedeutende Unterschiede in den Wärmetönungen bei der B. derartiger Molekularverb. schliesen läßt.

Im experimentellen Teil beschreiben die Vff. die in oben skizzierter Richtung mit *Phenol-p-Toluidin*, *Phenol-Anilin*, *Phenol-Pikrinsäure*, *Dinitrophenol-Naphtalin*, *Trinitrotoluol-Naphtalin*, *Dinitrotoluol-Naphtalin* und *Chlorcalciumhexahydrat* angestellten Verss. u. geben die Resultate tabellarisch und graphisch wieder. (Monatshefte f. Chemie 27. 109—24. 16/3. 1906. [21/12.* 1905.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

R. Kremann u. O. Rodinis, *Über den Einfluss von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.* (Vergl. Monatshefte für Chemie 25. 1271; C. 1905. I. 162.) Der Beständigkeitsgrad additioneller Verb. von nitrirten Benzolkohlenwasserstoffen hängt vor allem von der Elektroaffinität der Komponenten, außerdem aber noch von anderen Faktoren ab. Während die Einführung der CH₃-

Gruppe in beliebiger Stellung die Additionsfähigkeit zwischen Anilin und Phenol nicht beeinflusst (l. c.), wird durch Einführung der Nitrogruppe in das Anilin die Additionsfähigkeit vollständig aufgehoben, was sich durch die Verminderung der Elektroaffinität leicht erklären läßt. Dagegen sollte bei Einführung der negativen NO_2 -Gruppe in das saure Phenol in jedem Fall die Additionsfähigkeit erhöht werden; es zeigte sich aber, daß gerade das sauerste Nitrophenol, die O-Verb., sich mit Anilin nicht verbindet, während m- u. p-Nitrophenol Additionsprodd. liefern. Der Einfluß der Elektroaffinität wird also bei der O-Verb. von einem anderen Faktor überkompensiert. Analog dem Anilin verhalten sich gegen die 3 Nitrophenole Harnstoff und Nitrosodimethylanilin, ferner Naphtalin gegen die 3 Dinitrobenzole. Diese Regelmäßigkeit wird gestört, wenn die Elektroaffinität zwischen den 2 Komponenten entweder zu klein oder zu groß wird; ersteres ist der Fall bei den Systemen Phenol—Nitranilin, Pikrinsäure—Nitrophenol und Chlornitrobenzol—Naphtalin oder -anilin, wobei die Additionsfähigkeit völlig aufgehoben ist, letzteres ist an dem Verhalten der Dioxybenzole gegen Anilin zu beobachten, wobei die Elektroaffinität der Komponenten den die B. von Molekularverbb. von O-Substitutionen hindernden Einfluß überwindet.

Diesen der Elektroaffinität bei O-Verbb. entgegenwirkenden Faktor glauben die Vff. am besten als „sterische Valenzbehinderung“ zu deuten. Sie nehmen an, daß die (bei ARMSTRONG-BAEYERS Benzolformel) nach innen gerichteten Valenzen sich bei derartigen Additionen nach Art der THIELESchen Partialvalenzen teilen u. nach außen richten; ein solches „Umklappen“ bietet in den Stellungen 1:3 u. 1:4 keine Schwierigkeiten, dagegen kann die Valenzbetätigung bei 1:2-Stellung durch die im Raume einander relativ nahe befindlichen beiden Substituenten sterisch erschwert werden. — Bei Anwendung dieser Anschauung auf die B. von Additionsverbb. zwischen Dinitrotoluolen und Naphtalin, bezw. Anilin ersieht man, daß 1,2,6-Dinitrotoluol, welches die beiden NO_2 -Gruppen, die Träger der Additionsfähigkeit, in o-Stellung hat, sich mit Naphtalin nicht verbinden wird; 1,3,5- und 1,2,4-Dinitrotoluol sind wegen der der Addition günstigen m-Stellung zur B. von Verbb. geeignet, während im 1,2,6-Dinitrotoluol trotz der m-Stellung der NO_2 -Gruppen diese Neigung dadurch sterisch erschwert wird, daß zwischen den beiden NO_2 -Gruppen die CH_3 -Gruppe steht. Das Experiment schließt sich diesen theoretischen Folgerungen an. — Die Affinität des Dinitrotoluols zum Anilin scheint kleiner zu sein als die zum Naphtalin, da sich Anilin nur an 1,3,5-Dinitrotoluol addiert, nicht aber an die 1,2,4-Verb. etc. Die 1,3,5-Verb. scheint sich also besonders für eine Valenzbetätigung zu eignen, während im 1,2,4-Dinitrotoluol die o-Stellung der CH_3 -Gruppe zu einer NO_2 -Gruppe bei geringer Affinität sterisch hindernd wirkt. — Außer dem o-Dinitrobenzol addiert auch p-Dinitrobenzol Anilin nicht, im Gegensatz zu den Systemen Dinitrobenzol—Naphtalin, was mit der geringeren Affinität des Dinitrotoluols zum Anilin im Vergleich zum Naphtalin übereinstimmt.

Experimenteller Teil. In zahlreichen Tabellen u. Diagrammen legen die Vff. folgende Lösungsgleichgewichte fest. I. Anilin—Nitrophenole: m- u. p-Nitrophenol liefern mit Anilin Verbb. im äquimolekularen Verhältnis mit den FF. 22,5 u. 42°; das Schmelzdiagramm des o-Nitrophenol—Anilingemisches zeigt zwei sich schneidende annähernd Gerade. — II. Harnstoff—Phenol, bezw. Nitrophenole: Verb. von 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Harnstoff (vergl. ECKENROTH, Jahresber. f. Chemie 1886. 548), F. 61°. Von den 3 Nitrophenolen geben die m- und p-Verb. mit Harnstoff Verbb., F. 80,5, bezw. 116°. o-Nitrophenol u. Harnstoff geben nicht nur keine Verb., sondern sind auch nur begrenzt mischbar. — III. Naphtalin—Dinitrobenzole: Naphtalin verbindet sich mit o-Dinitrobenzol nicht, mit m- und p-Dinitrobenzol im äquimolekularen Verhältnis. (Die Darst. des p-Dinitrobenzols geschieht am besten durch Eintragen von reinem Chinondioxiom in k. HNO_3 (D. 152),

24stdg. Stehen, kurzes Erwärmen u. Eingießen in k. W.; Kristalle aus A., F. 171°). — IV. Phenol—Nitraniline: Keines der 3 *Nitraniline* gibt mit *Phenol* eine Additionsverb. — V. Pikrinsäure—Nitrophenole: Keine Verbindungen. — VI. Anilin—Dinitrobenzole: *o*- u. *p*-*Dinitrobenzol* verbindet sich nicht mit Anilin; *m*-*Dinitrobenzol* liefert eine Verb. im äquimolekularen Verhältnis. — VII. Naphthalin, bezw. Anilin. — *m*-, bezw. *p*-Chlornitrobenzol: Keine Verb. *o*-Chlornitrobenzol konnte nicht zum Erstarren gebracht werden. — VIII. Anilin—Dioxybenzole: Anilin verbindet sich mit *Brenzcatechin* im äquimolekularen Verhältnis (F. der Verb. 39°); das Schmelzdiagramm zwischen Anilin u. *Hydrochinon* zeigt dagegen nicht bei 50 Mol.-%, sondern bei 66,6 Mol.-% Anilin einen ausgezeichneten Punkt. Schmelzen von *Resorcin* mit 50—88,7 Mol.-% Anilin konnten durch Impfen mit Anilin-, bezw. *Brenzcatechin*kristallen nicht zum Erstarren gebracht werden, enthalten also wahrscheinlich eine Verb. im unterkühlten Schmelzfluss. — IX. Naphthalin—Dinitrotoluole: *1,2,4*- u. *1,3,5*-*Dinitrotoluol* liefern Verb. (F. der letzteren 63,5°), *1,2,6*- und *1,3,4*-*Dinitrotoluol* nicht [reines *1,3,5*-*Dinitrotoluol* hat den F. 80° (aus h. W.); der bisher angenommene F. 87—92° ist durch mitkristallisierendes Dinitrotoluidin verursacht, von dem es durch heißes Wasser zu trennen ist]. — X. Anilin—Dinitrotoluole: Von den untersuchten Dinitrotoluolen liefert nur *1,3,5*-*Dinitrotoluol* eine Anilinverb., und zwar im molekularen Verhältnis mit dem F. 44,5°. (Monatshefte f. Chemie 27. 125—79. 16/3. 1906. [21/12.* 1905.] Graz. Chem Inst. d. Univ.)

BLOCH.

Mary Beatrice Thomas u. Humphrey Owen Jones, *Der Einfluss der Konstitution auf das Rotationsvermögen optisch-aktiver Stickstoffverbindungen. I. Teil.* (Kurze Ref. nach Proc. of the Cambridge Philos. Soc. s. S. 1152 und C. 1905. I. 926.) Der Einfluss der Konzentration auf das Drehungsvermögen wurde beim *d*-*Phenylbenzylmethylallylammonium-d-kampfersulfonat* bestimmt $[\alpha]_D = 45,4^\circ$ ($p = 5,93$) bis $47,0^\circ$ ($p = 0,553$). Der Einfluss der Konzentration ist also nur gering. Der Einfluss der Temperatur wurde folgendermaßen gefunden: *Ammonium-d-kampfersulfonat*, $[\alpha]_D^{10} = 19,9^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = 20,7^\circ$, $[\alpha]_D^{30} = 23,1^\circ$ ($p = 1,6-2$). — *Ammonium-d-bromkampfersulfonat*, $[\alpha]_D^{10} = 83,5^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = 84,7^\circ$, $[\alpha]_D^{30} = 89,0$ ($p = 1$). — *d*-*Phenylbenzylmethylallylammonium-d-kampfersulfonat*, $[\alpha]_D^{10} = 46,0^\circ$, $[\alpha]_D^{30} = 46,8^\circ$, $[\alpha]_D^{50} = 47,3^\circ$. In den Fällen, in denen das substituierte Ammoniumjodid isoliert werden konnte, wurde auch dessen Drehungsvermögen in A. u. in Chlf. bestimmt. Der Wert war in Chlf. stets höher als in A., und die Jodide racemisierten sich in Chlf. mit wechselnder Geschwindigkeit.

Benzylreihe. *d*-*Phenylbenzylmethyläthylammonium-d-kampfersulfonat*, $[\alpha]_D^{10} = 15,15^\circ$, $[\alpha]_D^{50} = 16,4^\circ$ (0,448 g in 13,638 g Lsg.). — *Phenylbenzylmethyl-n-propylammoniumjodid*. Farblose Prismen aus A. F. 167° unter Zers. — *Phenylbenzylmethyl-n-propylammonium-d-kampfersulfonat*. Prismen aus Essigester. F. 188°. Konnte nicht in die optischen Isomeren aufgelöst werden. — *Phenylbenzylmethyl-n-propylammonium-d-bromkampfersulfonat*. Farblose Nadeln aus Essigester. F. 148° unter Zers. $[\alpha]_D = -4,36$ (0,295 g in 15,118 g Lsg.). — *Methylisopropylanilin*. Kp. 211—214°. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln aus A. F. 193—194°. — *Phenylbenzylmethylisopropylammoniumjodid*, $C_{17}H_{23}NJ$. Farblose, oblique Prismen aus Methylalkohol. F. 133°. — *Phenylbenzylmethylisopropylammonium-d-kampfersulfonat*, Tafeln vom F. 174—175°. Konnte nicht gespalten werden. — *Phenylbenzylmethylisopropylammonium-d-bromkampfersulfonat*, $C_{17}H_{23}O_4NBrS$. Farblose Prismen aus Essigester. F. 184° unter Zers. Liefers sich durch Umkristallisieren aus Chlf., Essigester oder W. in die optischen Isomeren spalten (l-Salz, wl.). — *l*-*Phenylbenzylmethylisopropylammonium-d-bromkampfersulfonat*, $[\alpha]_D^{17} = -22,6^\circ$ ($p = 1,431$). — *l*-*Jodid*. Tetragonale Kristalle aus A. F. 132° unter Zers. $[\alpha]_D = -116^\circ$ (0,102 g

in 10,464 g Lsg. in A.) = $-138,0^\circ$ (0,109 g in 25,069 g Lsg. in Chlf.). — *d*-Jodid. Bildet ebenfalls tetragonale Kristalle. Es konnte nicht ganz rein erhalten werden *Methylisobutylamin*, Kp. 225—228°. — Chloroplatinat. Kristalle vom F. 180—184°. — *Phenylbenzylmethylisobutylammoniumjodid*, $C_{16}H_{24}NJ$. Prismen aus A. F. 148°. — *Phenylbenzylmethylisobutylammonium-d-kampfersulfonat*. Farblose Kristalle aus Aceton. F. 181°. Löst sich nicht spalten. Dies gelingt dagegen beim *d*-Bromkampfersulfonat beim Umkristallisieren aus W. — *l*-Phenylbenzylmethylisobutylammonium-d-bromkampfersulfonat, $C_{26}H_{36}O_4NBrS$. Prismen vom F. 180°; wl. in k. W. $[\alpha]_D = -8,99^\circ$ (1,134 g in 18,526 g Lsg. in W.). — *l*-Phenylbenzylmethylisobutylammoniumjodid. Kristalle. $[\alpha]_D = -97,3^\circ$ (0,063 g in 11,404 g Lsg. in A.); ll. in Chlf. Wird in Chlf. schnell racemisiert. — *Methylisoamylamin*. Fast farbloses Öl. Kp. 246—248°. Chloroplatinat. Gelbes Pulver. — *Phenylbenzylmethylisoamylammoniumjodid*, $C_{10}H_{16}NJ$. Farblose Nadeln aus A. F. 156°. — *d*-Kampfersulfonat löst sich durch häufiges Umkristallisieren aus Aceton spalten. — *l*-Phenylbenzylmethylisoamylammonium-d-kampfersulfonat, $C_{25}H_{41}O_4NS$. F. 179—180°. $[\alpha]_D = -47,2^\circ$ (0,120 g in 12,585 g Lsg. in W.). — *l*-Phenylbenzylmethylisoamylammoniumjodid. Nadeln aus A. F. 155—156°. $[\alpha]_D = -84,5^\circ$ (0,1440 g in 10,394 g A.). Die Lsg. in Chlf. racemisiert sich langsam. — *Phenylbenzylmethylisoamylammonium-d-bromkampfersulfonat*. Farblose Platten aus Aceton. F. 179—180°. Löst sich nicht spalten.

Allylreihe. *d*-Phenylmethyläthylallylammonium-d-bromkampfersulfonat, $C_{22}H_{32}O_4NBrS$. Farblose Prismen aus Aceton. $[\alpha]_D = 60,1^\circ$ (0,4576 g in 25 ccm Lsg. in Aceton). — *Phenylmethyl-n-propylallylammoniumjodid*, $C_{13}H_{20}NJ$. Farblose, rechteckige Tafeln aus A. + Ä. F. 109—110°. — *d*-Kampfersulfonat. Rhombische Platten aus Aceton + Bzl. F. 167—168°. Löst sich nur schwierig spalten. — *d*-Bromkampfersulfonat, $C_{22}H_{31}O_4NBrS$. Prismen aus Aceton + Bzl. F. 169—170°. Löst sich spalten. — *d*-Phenylmethyl-n-propylallylammonium-d-bromkampfersulfonat. $[\alpha]_D = 76,5^\circ$ (0,106 g in 12,45 g Lsg. in W.). Das aktive Jodid konnte nicht erhalten werden. — Chloroplatinat. Hellgelbes, kristallinisches Pulver; swl. in W. — *Phenylmethylisopropylallylammoniumjodid*, $C_{18}H_{26}NJ$. Farblose Prismen aus A. F. 171—172°. — *l*-Phenylmethylisopropylallylammonium-d-kampfersulfonat, $C_{23}H_{36}O_4NS$. Nadeln aus Aceton + Toluol. F. 168—169°. $[\alpha]_D^{20} = -11,9^\circ$ (0,260 g in 12,637 g Lsg.). — *l*-Phenylmethylisopropylallylammoniumjodid. Prismen vom F. 171—172°; zwl. in k. A., swl. in Chlf. $[\alpha]_D = -20,7^\circ$ (0,158 g in 10,604 g Lsg. in A.), $[\alpha]_D = -30,3^\circ$ (0,125 g in 21,805 g Lsg. in Chlf.). — *Phenylmethylisopropylallylammonium-d-bromkampfersulfonat*, $C_{23}H_{34}O_4NBrS$. Kristalle aus Aceton. F. 169—171°; sll. in W. Löst sich nicht spalten. — *Phenylmethylallylisobutylammoniumjodid*, $C_{14}H_{22}NJ$. Prismen aus Essigester. F. 143°. — *d*-Kampfersulfonat, $C_{24}H_{37}NSO_4$. Rhombische Prismen aus Bzl. oder Aceton. F. 173° unter Zers. Löst sich durch Umkristallisieren aus Aceton spalten. — *l*-Phenylmethylallylisobutylammonium-d-kampfersulfonat. $[\alpha]_D^{17} = -1,13^\circ$, $[\alpha]_D^{50} = +2,87^\circ$ (0,2625 g in 15,122 g Lsg. in W.). — *l*-Phenylmethylallylisobutylammoniumjodid. Farblose Prismen. F. 143°. — *Phenylmethylallylisoamylammoniumjodid*, $C_{16}H_{24}NJ$. Farblose Prismen aus Essigester oder A. + Ä. F. 135°. — *l*-Phenylmethylallylisoamylammonium-d-kampfersulfonat, $C_{25}H_{39}O_4NS$. Die Spaltung geschieht durch Umkristallisieren aus Methylal. F. 155°; sll. in Aceton und Essigester. Aus Bzl. benzolhaltige Nadeln. $[\alpha]_D^{15} = 7,16^\circ$ (0,4655 g in 17,157 g Lsg.).

In beiden Reihen zeigt sich nach den vorstehenden Resultaten ein wohl charakterisiertes Maximum des Drehungsvermögens bei dem zweiten Glied der Reihen, der Propyl- oder Isopropylverb. Bei der Allylreihe ist das Drehungsvermögen dieser beiden Verb. fast gleich, in der Benzylreihe dagegen stark verschieden. Die Anwendung der Hypothese von GUYE auf den Stickstoff gibt einen

Ausdruck des Drehungsvermögens der Verbb. mit Bezug auf die Massen der substituierenden Gruppen, der nicht gut mit den Resultaten übereinstimmt. (Proceedings Chem. Soc. 22. 10—11; J. Chem. Soc. London 89. 280—310. Februar. Cambridge. Univ.-Lab.) POSNER.

Treat B. Johnson u. George S. Jamieson, *Über die molekulare Umlagerung unsymmetrischer Diacetylpseudothioharnstoffe in isomere symmetrische Derivate*. Es erschien nach den Ergebnissen der Untersuchungen von WHEELER und MERRIAM (Amer. Chem. J. 29. 479; C. 1903. I. 1308 und WHEELER und JOHNSON, Amer. Chem. J. 26. 410; 27. 270; C. 1901. II. 1336; 1902. I. 1300) wahrscheinlich, daß Pseudothioharnstoffe unter geeigneten Bedingungen mit 2 Mol. eines Säurechlorids *unsymmetrische Diacetylpseudothioharnstoffe*, $(\text{RCO})_2\text{NC}(\text{SR}):\text{NH}$, geben würden. Dieser Annahme entsprechend erhielten die Vf. bei Einwirkung der berechneten Menge $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ und 2 Mol. KOH auf wässrige Lsgg. von Pseudomethyl- und Pseudoäthylthioharnstoff glatt den erwarteten unsymmetrischen *Dibenzoylpseudomethylthioharnstoff*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{NC}(\text{SCH}_3):\text{NH}$ und *Dibenzoylpseudoäthylthioharnstoff*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{NC}(\text{SC}_2\text{H}_5):\text{NH}$. Diese unsymm. Diacetylpseudothioharnstoffe sind sehr unbeständig. Beim Kochen ihrer alkoh. Lsgg. oder beim Erhitzen über den F. werden sie glatt in den beständigen *symm. Dibenzoylpseudomethylthioharnstoff*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}(\text{SCH}_3):\text{NCOC}_6\text{H}_5$ und *Dibenzoylpseudoäthylthioharnstoff*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}(\text{SC}_2\text{H}_5):\text{NCOC}_6\text{H}_5$, umgelagert. Diese Umlagerung entspricht vollkommen der von WHEELER u. JOHNSON (l. c.) beobachteten Umlagerung der unsymm. Acetylpseudothioharnstoffe, $\text{RCO}(\text{R})\text{NC}(\text{SR}'):\text{NH}$, in die isomeren *symm. Derivate*, $\text{RNHC}(\text{SR}'):\text{NCOR}$. Die unsymm. und *symm. Dibenzoylpseudothioharnstoffe* unterscheiden sich in ihren Eigenschaften und besonders in ihrem Verhalten gegen Alkali und HCl scharf voneinander. Die labilen unsymm. Derivate werden durch Alkali in Benzoesäure u. den entsprechenden Monobenzoylpseudothioharnstoff zerlegt (vgl. dagegen das abweichende Verhalten der labilen Acetylpseudothioharnstoffe, WHEELER und JOHNSON, l. c.), während die stabilen *symm. Dibenzoylpseudothioharnstoffe* in Alkali l. sind und durch S. unverändert wieder gefällt werden. Beim Kochen mit HCl werden sie in Merkaptan und Dibenzoylharnstoff zerlegt.

Vf. haben auch die Einw. von p-Brombenzoylchlorid und von Anisylchlorid auf Pseudomethylthioharnstoff untersucht. Unter analogen Versuchsbedingungen, wie bei der B. der unsymm. Dibenzoylpseudothioharnstoffe wurden in diesen Fällen Prodd. erhalten, die zweifellos Gemische der unsymm. und *symm. Diacetyl*derivate sind. Bei der Kristallisation aus A. gehen sie in die *symm. Derivate* über.

Experimentelles. *Unsymm. Dibenzoylpseudomethylthioharnstoff*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{NC}(\text{SCH}_3):\text{NH}$. B. 25 g HJ-Salz des Pseudomethylthioharnstoffes werden in k. W. gelöst, mit einer konz. Lsg. der äquimol. Menge KOH (6,4 g) gemischt und abwechselnd in kleinen Mengen mit 16,1 g Benzoylchlorid und einer konz. wss. Lsg. von 6,4 g KOH unter Kühlung und starkem Schütteln versetzt. Der dicke Nd. des Diacetylderivats wird dann abfiltriert u. weitere Mengen durch Einw. von 15 g Benzoylchlorid und 8 g KOH auf das Filtrat erhalten. Das Prod. wird durch Waschen mit W. und Verreiben mit Ä. gereinigt. Bei gelindem Erwärmen mit 95% ig. A. geht es unverändert in Lsg. u. wird bei schnellem Abkühlen in Nadeln erhalten. F. 130—135° unter geringer Merkaptanentw., wird dann wieder fest, schm. teilweise bei 145—146° wieder u. zers. sich bei 175—185° unter starkem Aufbrausen. — *Symm. Dibenzoylpseudomethylthioharnstoff*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}(\text{SCH}_3):\text{NCOC}_6\text{H}_5$, lange Nadeln (aus A.), F. 147—148°. — *Unsymm. Dibenzoylpseudoäthylthioharnstoff*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{NC}(\text{SC}_2\text{H}_5):\text{NH}$, wird analog wie der entsprechende Pseudomethylthioharnstoff erhalten. Schmilzt teilweise bei 104—105°, wird dann wieder fest und

schm. von neuem ohne Aufbrausen bei 110°. — *Symm. Dibenzoylpseudoäthylthioharnstoff*, $C_6H_5CONHC(SC_2H_5):NCOC_6H_5$, Nadeln (aus A.), F. 110—111°.

Symmetrischer Di-p-brombenzoylpseudomethylthioharnstoff, $BrC_6H_4CONHC(SCH_3):NCOC_6H_4Br$, Nadeln (aus Alkohol), F. 177—178°. Wird im Gegensatz zu den entsprechenden Dibenzoylpseudothioharnstoffen durch Alkali scheinbar vollkommen zers., ist aber gegen SS. sehr beständig. Bei langem Kochen mit HCl bleibt er unverändert, wird aber beim Kochen mit HBr unter Abspaltung von Mercaptan praktisch quantitativ in *symm. Di-p-brombenzoylharnstoff*, $C_{15}H_{10}O_3N_2Br_2$ (zers. sich bei 228—233° unter Aufbrausen, wl. in A. u. Essigsäure) umgewandelt. — *p-Brombenzoylharnstoff*, $BrC_6H_4CONHCONH_2$, wurde aus p-Brombenzoylchlorid und Harnstoff durch Erhitzen auf 150—155° dargestellt. Mkr. Kristalle (aus W.), F. 236 bis 237° unter Aufbrausen, wl. in A. u. W. — *p-Methoxybenzoylpseudomethylthioharnstoff*, $CH_3OC_6H_4NHC(SCH_3):NH$. B. Eine wss. Lsg. von 10 g HJ-Salz des Pseudomethylthioharnstoffs wird mit überschüssigem KOH und unter starkem Schütteln mit einer Bzl.-Lsg. von 7,8 g Anisylchlorid versetzt. Der Pseudothioharnstoff, dessen B. nur langsam erfolgt, wird mit Bzl. ausgeschüttelt, die Bzl.-Lsg. über $CaCl_2$ getrocknet und spontan verdunsten gelassen. Prismen, F. 103—105°, sl. in A. — *Symm. Di-p-methoxybenzoylpseudomethylthioharnstoff*, $CH_3OC_6H_4CONHC(SCH_3):NCOC_6H_4OCH_3$, Nadeln (aus A.), F. 159—160°. Wird beim Kochen mit HCl quantitativ unter Entw. von Mercaptan in *Dianisylharnstoff*, $C_{17}H_{15}O_3N_2$, umgewandelt. F. 205—207° unter Zers., wl. in A., W., Essigsäure. (Amer. Chem. J. 35. 297—309. April. [3/1.] New-Haven, Conn. Sheffield Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

A. Hantzsch und H. Gorke, *Über chinoide aci-Nitrophenoläther*. Die Vff. haben die Beobachtung gemacht, daß die Nitrophenole zwei strukturisomere Äther zu bilden vermögen, nämlich außer den bekannten farblosen Äthern, $Alk \cdot O \cdot Ar \cdot NO_2$, die farbigen, chinoiden *aci-Nitrophenoläther*, $O : Ar : N : (O) \cdot O \cdot Alk$. Die B. dieser *aci-Nitrophenoläther* erfolgt bei der Einw. von Alkylhalogenid auf die Ag-Salze der Nitrophenole. Die Ausbeute ist allerdings nur eine minimale, und es ist auch nicht möglich, die chinoiden Äther von den als Hauptprod. der Alkylierung resultierenden gewöhnlichen farblosen Nitrophenoläthern völlig zu trennen. Die *aci*-Äther lagern sich nämlich leicht in die farblosen Äther um, auch werden sie durch W. und A. leicht verseift. Sie sind von intensiv roter Farbe; ihr F. liegt mindestens 20° niedriger, als der ihrer Isomeren, in allen Medien sind sie leichter l. als diese. Die Verseifung erfolgt um so schneller, je stärker das betreffende Nitrophenol, oder richtiger *aci-Nitrophenol*, ist; das Trinitroderivat $O : C_6H_2(NO_2)_3 : NO \cdot O \cdot Alk$ wird schon durch W. rasch in Pikrinsäure verwandelt. Durch die ebullioskopische Molekulargewichtsbest. wurden die *aci*-Äther als monomolekular erkannt. Hieraus, sowie aus dem Verhalten der Äther (Leichtigkeit der Verseifung) ergibt sich ihre Konstitution im Sinne der chinoiden Formeln.

Zur Darst. der *aci*-Äther müssen alle Stoffe in reinstem Zustande verwendet u. alle Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen werden. Die Ag-Salze der Nitrophenole werden mit CH_3J oder C_2H_5Br in geringem Überschuss übergossen und erst bei 0° und dann 1—2, höchstens 3 Tage bei Zimmertemperatur digeriert. Man extrahiert dann wiederholt mit völlig trockenem Ä., verdunstet das Filtrat möglichst rasch im Vakuum über H_2SO_4 , sondert die meist an den Rändern der Schale befindlichen, undeutlich kristallinischen roten Massen von den weniger farbigen, gut kristallisierenden Anteilen am Boden und wiederholt mit den ersteren das Verf. etwa dreimal, jedoch jetzt unter Anwendung von Chlf., da sich hieraus die beiden Isomeren etwas schärfer absondern. Auch kann man aus der Chlf.-Lsg. durch allmählichen Zusatz von PAe. den echten Äther zum großen Teil fällen, während der *aci*-Äther

in Lsg. bleibt. Auf diese Weise erhält man als Rückstand ziemlich einheitlich aussehende rote Massen. Die Ausbeuten betragen 1—1,5% der Theorie.

aci-Trinitrophenoläthyläther, $O: C_6H_4(NO_2)_3: NO \cdot O \cdot C_2H_5$, wurde mit einer Beimengung von ca. 10% Trinitrophenetol erhalten; dunkelrote M., F. 50—52°, zll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in Lg. Verwandelt sich binnen 2 Monaten vollständig in Trinitrophenetol; die Lsgg. des *aci*-Äthers in Ä., Chlf. wurden in 3—4 Wochen, die in Bzl. etwas langsamer entfärbt unter B. von Trinitrophenetol. Durch wss. A. u. durch W. wird der *aci*-Äther momentan und fast total verseift, während Trinitrophenetol unter diesen Bedingungen gar nicht u. selbst durch Alkalien nur langsam angegriffen wird. Hierauf läßt sich eine Best. des in dem möglichst reinen *aci*-Äther immer noch vorhandenen echten Äthers gründen. Die Umlagerung des *aci*-Äthers in Trinitrophenetol wird in indifferenten Lsg. durch HCl-Gas sehr beschleunigt; ähnlich wirkt Zinkstaub; auch NH_3 entfärbt fast momentan. — *aci-Trinitrophenolmethyläther* schm. bei 40—42°. — *aci-o-Nitrophenolmethyläther*, $O: C_6H_4: N \cdot O \cdot O \cdot CH_3$. Die Trennung dieses Äthers von o-Nitroanisol erfolgte durch wiederholtes Ausfrieren des letzteren; es wurde schließlich ein ca. 20% Nitroanisol enthaltender *aci*-Äther erhalten. Dieser Äther ist viel beständiger als *aci*-Trinitrophenoläther; er hält sich in trockenem Zustande unverändert; auch durch W. wird er langsamer verseift, obgleich er sich darin ziemlich reichlich löst. — *aci-2,4-Dinitrophenoläthyläther*, $O: C_6H_3(NO_2)_2: N \cdot O \cdot O \cdot C_2H_5$, wurde als rote M. erhalten, die aber viel Dinitroanisol enthält. — Aus *p-Nitrophenol* und CH_3J erhielt schon FRITZSCHE (LIEBIGS Ann. 110. 166) ein öliges Nebenprodukt. Dieses liefert beim Schütteln mit W. viel freies *p-Nitrophenol*; löst man es in ätherhaltigem W. und versetzt mit HCl, so wird die gelbe Lsg. nicht sofort, sondern erst nach einigen Sekunden farblos. Hiernach scheint in dem öligen Prod. *aci-p-Nitrophenoläther* vorhanden zu sein. — Die Existenz von *aci-m-Nitrophenoläthern* liefs sich bisher nicht mit Sicherheit nachweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1073—84. 24/3. [5/3.])

PRAGER.

A. Hantzsch, Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen. Nach den Ausführungen des Vfs. sind alle echten Nitrokohlenwasserstoffe sowohl der Fettreihe wie der Benzolreihe, auch alle Polynitrokörper, wie Trinitrobenzol, Trinitromethan, Tetranitromethan, trotz mancher gegenteiligen Literaturangaben farblos; farblos sind auch alle substituierten, echten Nitrobenzole mit konstitutiv unveränderlichen Substituenten, also namentlich auch alle Nitrophenolderivate von eindeutiger Konstitution, deren H-Atom durch Alkyl oder Acyl ersetzt ist, z. B. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Die Nitrogruppe wird also auch durch größte Anhäufung an sich niemals zu einem Chromophor. Farbige sind nur manche freien Nitrophenole u. sämtliche Nitrophenolsalze. Diese Erscheinung ist von ARMSTRONG durch Annahme einer chinoiden Konstitution der Nitrophenolsalze erklärt worden. Durch die Entdeckung der chinoiden *aci-Nitrophenoläther* neben den echten Nitrophenoläthern (vgl. das vorst. Ref.) ist die Berechtigung dieser Auffassung direkt, u. zwar rein chemisch bewiesen. Was die freien Nitrophenole betrifft, so sind diese zwar als tautomere Substanzen nur in einer Form bekannt, man kann aber jetzt aus ihrer Farbe einen Schluss auf ihre Konstitution — im Sinne der Formeln $HO \cdot Ar \cdot NO_2$ und $O: Ar: N: (O) \cdot OH$ — ziehen. Die farblosen Nitrophenole (z. B. *p-Nitrophenol*) sind in festem Zustande fast vollständig wahre Nitrokörper; die schwach farbigen Nitrophenole (z. B. *o-Nitrophenol*) sind feste Lsgg. von (wenig) *aci-Nitrophenol* in (viel) echtem Nitrophenol. Das Verhältnis der beiden Formen in der festen Lsg. ist von der Temperatur abhängig, beim Erwärmen vertieft sich die Farbe der festen Nitrophenole, die *aci*-Form nimmt also an Menge zu; beim Abkühlen tritt das Umgekehrte ein. Den Betrag der in fester Lsg. anwesenden *aci*-Form kann man bisher nur schätzen; er ist stets nur sehr gering.

Dafs die Nitrophenolsalze bisweilen weniger intensiv farbig sind als die entsprechenden aci-Nitrophenoläther (z. B. Pikrate gelb, aci-Trinitrophenoläther rot), kann entweder daran liegen, dafs noch merkliche Mengen der farblosen, echten Nitrophenolsalze mit anwesend sind, oder aber auf folgende Tatsache zurückzuführen sein. Vf. hat gefunden, dafs alle Nitrophenole zwei Reihen von Salzen — gelbe und rote — bilden, worüber später berichtet werden soll. Möglicherweise entsprechen nun nur die roten Salze den (roten) aci-Äthern, so dafs die gelben Salze überhaupt mit den aci-Äthern nicht direkt verglichen werden können.

Die Farbintensität von Nitrophenollösungen wechselt je nach der Natur des Lösungsmittels; man kann daran den Grad der intramolekularen Umlagerung von aci- u. Phenolform mit blofsem Auge erkennen. Lg- (besser Hexan-)Lsgg. sind fast farblos, enthalten also fast nur echte Nitrophenole, Chlf.-Lsgg. sind schwach, Bzl.-Lsgg. etwas stärker, Ä.- und A.-Lsgg. meist deutlich farbig, wobei auch wiederum die Farbintensität mit steigender Temperatur wächst; in wss. Lsgg. ist die Menge der aci-Form auf Kosten der echten Nitrophenole am stärksten vermehrt. Die seit Aufstellung der Dissociationstheorie vielfach verbreitete Ansicht, dafs an sich farblose Stoffe durch blofsen Übergang in den Ionenzustand farbig werden, ist nach dem Vf. nicht mehr haltbar. Denn die aci-Nitrophenoläther, welche als Ester überhaupt nicht ionisierbar sind, sind dennoch ebenso farbig wie die Salze der Nitrophenole. Dadurch ist die Annahme, dafs die Ionisation die Körperfarbe bedinge, als unrichtig erwiesen, und die alte, rein chemische Theorie der Indikatoren ist wieder in ihre Rechte einzusetzen. Zu modifizieren ist auch die Vorstellung von der Entstehung der Farbe durch chromophore und auxochrome Gruppen; denn die Wirkungen der chromophoren Nitrogruppe und der auxochromen Hydroxylgruppe sind nicht voneinander zu trennen, sondern zu kombinieren.

Da sich die Nitrophenole beim Lösen in W. sowohl ionisieren wie isomerisieren können, so können a priori in der wss. Lsg. folgende Molekülgattungen vorhanden sein: $\text{HO}\cdot\text{Ar}\cdot\text{NO}_2$, $\text{O}:\text{Ar}:\text{NO}_2\text{H}$, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}'$, $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{NO}_2'$, H' . Durch eine Kombination der Bestst. der Leitfähigkeit und der Farbintensität läfst sich die Quantität der verschiedenen Gattungen annähernd bestimmen. Für 2,4-Dinitrophenol und p-Nitrophenol ergab sich das einfache Resultat, dafs der farbige, also isomerisierte Anteil annähernd proportional dem leitenden, also dissociierten Antheile ist, d. h. die wss. Lsgg. enthalten ganz überwiegend undissociiertes, echtes Nitrophenol, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, u. dissociiertes aci-Nitrophenol, $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{NO}_2' + \text{H}'$, und nur ganz untergeordnet dissociiertes, echtes Nitrophenol, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}' + \text{H}'$, und undissociertes aci-Nitrophenol, $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{NO}_2\text{H}$.

Da auch die m-Nitrophenole schwach farbig sind und stark farbige Salze erzeugen, so nimmt Vf. aus Gründen der Analogie auch bei ihnen eine Isomerisation zu m-Chinoiden an, obschon freilich die Existenz m-chinoider aci-Nitrophenoläther bis jetzt nicht nachgewiesen werden konnte.

Im experimentellen Teile der Abhandlung zeigt Vf., dafs viele bisher für gefärbt gehaltene Nitroverb. im reinsten Zustande farblos sind; hierher gehören: Nitrobenzol, o-, m- und p-Dinitrobenzol, 1,2,4- und 1,3,5-Trinitrobenzol, Trinitrotoluol, Trinitroxylol, Trinitrocumol, β -Nitronaphtalin, Trinitroanisol, Trinitrophenetol, Trinitrophenolacetat, o-Nitroanisol, o-Nitrophenolacetat.

Über die Menge der in den festen Nitrophenolen als feste Lsg. vorhandenen farbigen aci-Nitrophenole wurden einige Anhaltspunkte gewonnen durch Vergleich der Farbintensität der Wasserstoffverb. mit der ihrer Alkalisalze, die als „totale Chinoide“ betrachtet wurden. Sehr verd. Lsgg. ($\frac{1}{1000}$ -n) von Kaliumpikrat, bezw. o-Nitrophenolat wurden so lange zu einer bekannten Menge (50 g) von Kreide hinzugefügt, bis die M. nach dem Trocknen möglichst genau die gleiche Farbintensität aufwies, wie reinstes gepulvertes Trinitrophenol, bezw. o-Nitrophenol, wobei die

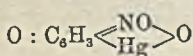
Farben durch die Strichmethode verglichen wurden. Es ergab sich, daß der chinoide Anteil in den Nitrophenolen nicht über 1% beträgt.

Die mittels Spektrographen ausgeführte photographische Unters. erwies zunächst die völlige optische Farblosigkeit von Trinitroanisol, Trinitrophenetol, o-Nitroanisol und im Gegensatz dazu die starke Lichtabsorption des aci-o-Nitrophenoläthers und des aci-Trinitrophenoläthers; gleich konz. Lsgg. dieser beiden absorbieren fast gleich stark. Eine zweite Beobachtungsreihe zeigte für die o-Nitroreihe, daß der Farbunterschied zwischen Alkalisalz und aci-Äther sehr gering ist (die etwas tiefer roten Lsgg. des aci-Äthers absorbieren etwas stärker). Drittens wurde o-Nitrophenol mit seinem Na-Salz optisch verglichen. Das Absorptionsvermögen des o-Nitrophenols ist natürlich viel schwächer als dasjenige seines Salzes, bleibt aber selbst in rauchender HCl noch deutlich bestehen, im Unterschiede zu den Fehlern jeder Absorption in o-Nitroanisol. Auch reinste, anscheinend farblose Pikrinsäure absorbiert im Gegensatz zu Trinitroanisol selbst in indifferenten Lösungsmitteln merklich violettes Licht, enthält also etwas aci-Trinitrophenol.

Die kolorimetrischen Best. des farbigen chinoiden Anteils in wss. Nitrophenollsgg. durch Vergleich mit gleichkonz. Lsgg. der Nitrophenolsalze wurden mittels eines Krüssschen Doppelspaltapparates ausgeführt. Die Zusammenstellung des Resultats mit demjenigen der Leitfähigkeitsbest. zeigt Übereinstimmung bei 2,4-Dinitrophenol, d. h. der zu aci-Dinitrophenol isomerisierte Anteil ist auch völlig ionisiert, der farblose Anteil ist undissociiertes Dinitrophenol. Annähernde Übereinstimmung ergab sich noch bei Trinitrophenol u. bei p-Nitrophenol; bei letzterem aber scheinen schon gewisse Mengen von undissociiertem aci-Nitrokörper vorhanden zu sein. Bei o-Nitrophenol sind ca. 2% undissociierter aci-Nitrokörper vorhanden. Wss. Lsg. von o-Nitrophenol werden selbst durch Zusatz von viel HCl nicht farblos, enthalten also auch dann noch undissociiertes aci-Nitrophenol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1084—1105. 24/3. [5/3.])

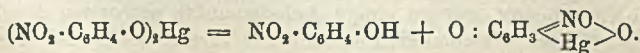
PRAGER.

A. Hantzsch und S. M. Auld, *Über Merkurinitrophenole*. Vf. haben die bisher nicht bekannten Merkuriderivate der Nitrophenole dargestellt. Sie existieren in zwei Typen: als echte Merkurisalze der Nitrophenole und nach Einwanderung des Hg in den Benzolkern als wahre Merkurinitrophenole. Letztere bilden eigentlich gefärbte Merkurianhydride, deren Konstitution durch die nebenstehende



chinoide Formel auszudrücken ist. Die diesen Anhydriden zugehörigen Merkurinitrophenole und ihre Salze zeigen analoge Eigenschaften und Farbenerscheinungen wie die Hg-freien Nitrophenole; sie sind aufzufassen als feste Lsgg. von aci-Nitrokörpern $O : Ar(HgX) : NO_2H$ in echten Nitrokörpern $HO \cdot Ar(HgX) \cdot NO_2$, während die aci-Merkurinitrophenole in Form ihrer Alkalisalze $O : Ar(Hg \cdot OH) : NO_2 \cdot Me$ stabilisiert sind.

Die echten Merkurisalze der Nitrophenole ($O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot Hg$ oder $O : Ar : NO_2 \cdot Hg$) entstehen primär aus o- und p-Nitrophenolen, sowie aus 2,4-Dinitro- und 2,4,6-Trinitrophenol durch HgO oder Mercuriacetat. Die Salze der Mononitrophenole sind wenig beständig, die der Polynitrophenole sind beständig. Beim Kochen mit W. liefern diese Salze neben freien Nitrophenolen die erwähnten Merkurinitrophenolanhydride gemäß der Gleichung:



Diese Anhydride sind ziemlich indifferente Verbb., sie geben nicht mehr die Rkk. der Hg-Ionen und sind Nichtelektrolyte. Durch Alkali werden sie in Salze der aci-Reihe aufgespalten, und sie sind daher als innere Anhydride der Merkuri-

aci-Nitrophenole zu betrachten. HCl erzeugt aus den Anhydriden Merkurichlorid-nitrophenole, z. B. $O_2N \cdot C_6H_3(HgCl) \cdot OH$, H_2SO_4 erzeugt Merkurihydratnitrophenole, z. B. $O_2N \cdot C_6H_3(Hg \cdot OH) \cdot OH$. Diese Chloride u. Hydrate sind in W. wl., in indifferenten organischen Mitteln meist farblos l. Aus den Chloriden und Hydraten erhält man durch Alkalien momentan, aus den Anhydriden langsam, intensiv farbige Merkurihydrat-aci-nitrophenolsalze, O: $Ar(Hg \cdot OH) : NO_2 \cdot Me$, welche noch tiefer gefärbt sind, als die zugehörigen aci-Nitrophenolsalze; HCl u. H_2SO_4 regenerieren aus ihnen die Chloride bezw. Hydrate.

Die Ortsbestimmung des Hg (mittels J oder Br) ergab, daß das Hg bei 2,4-Dinitrophenol und p-Nitrophenol in o-Stellung, bei o-Nitrophenol in p-Stellung zu OH tritt.

Echtes Merkuripikrat, O: $C_6H_3(NO_2)_2 : NO_2 \cdot hg + 2H_2O$. Orangefarbige Nadeln, zl. in W. und Alkohol. Zeigt die Hg-Reaktionen. — *Merkuripikrinsäureanhydrid*,

O: $C_6H(NO_2)_3 \left\langle \begin{smallmatrix} NO \\ Hg \end{smallmatrix} \right\rangle O$. Citronengelbe Kristalle aus W., wl. — *Merkurichloridtri-*

nitrophenol, $HO \cdot C_6H(NO_2)_3(HgCl)$, schwachgelbe Kristalle (aus Chlf.), F. 118°, in A. und Pyridin tiefgelb l.; in Chlf. wl. mit viel hellerer Farbe. — *Na-Salz der Merkuripikrinsäure*, O: $C_6H(NO_2)_3(Hg \cdot OH) : NO_2 \cdot Na$, gelbe Nadeln (aus A.), ll. in W.

— *Merkurihydrattrinitrophenol*, $HO \cdot C_6H(NO_2)_3(Hg \cdot OH)$, fast farblos, l. in A., Aceton, fast unl. in W. — *Mercuri-aci-dinitrophenolanhydrid*, O: $C_6H_3(NO_2)_2 \left\langle \begin{smallmatrix} NO \\ Hg \end{smallmatrix} \right\rangle O$,

citronengelbes Pulver, wl. in W., A., ll. in Pyridin, sonst unl. — *Verb. mit Pyridin* $C_6H_3O_3N_2Hg + C_5H_5N$, dunkelgelb, unl., verliert beim Erhitzen das Pyridin.

— *Merkurichloriddinitrophenol*, $HO \cdot C_6H_2(HgCl)(NO_2)_2$, farbloses Kristallpulver, F. 182°, unl. in W., l. in organischen Mitteln. — *Na-Salz des Merkurihydrat-aci-dinitrophenols*, O: $C_6H_3(NO_2)_2(Hg \cdot OH) : NO_2 \cdot Na$, orangefarbene Prismen mit 1 Mol. H_2O .

— *Merkurihydratdinitrophenol*, $HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2(Hg \cdot OH)$, fast farbloses Kristallpulver, ll. in Pyridin mit gelber Farbe, mäßig l. in A. und Essigester ohne Farbe. — *Mercuri-*

aci-p-nitrophenolanhydrid, O: $C_6H_3 \left\langle \begin{smallmatrix} NO \\ Hg \end{smallmatrix} \right\rangle O$, gelbes Pulver, l. in Pyridin, etwas l.

in W., sonst unl. — *Verb. mit Pyridin* $C_6H_3O_3NHg + C_5H_5N$, scharlachrotes Pulver, verliert gegen 190° das Pyridin, nur in A. etwas l. — *Merkurichlorid-p-*

nitrophenol, $HO \cdot C_6H_3(HgCl) \cdot NO_2$, fast farblose Kristalle (aus A.), F. 175°, fast farblos l. in A., Essigester. — *Na-Salz des Merkurihydrat-aci-p-nitrophenols*, O: $C_6H_3(Hg \cdot OH) : NO_2 \cdot Na + \frac{1}{2}H_2O$, ll. in W. mit gelber Farbe. — *Merkurihydrat-p-*

nitrophenol, $HO \cdot C_6H_3(Hg \cdot OH) \cdot NO_2$, farblos, amorph, F. 206°, in A., Aceton, Essigester farblos, in Pyridin schwach gelb löslich. — *Mercuri-aci-o-nitrophenolanhydrid*,

O: $C_6H_3 \left\langle \begin{smallmatrix} NO \\ Hg \end{smallmatrix} \right\rangle O$, gelber, unl. Nd. — *Merkurichlorid-o-nitrophenol*, $HO \cdot C_6H_3(HgCl)$

NO_2 , schwach gelbliche Kristalle, in Essigester und Aceton farblos, in Pyridin gelb l., in Chlf. unl. — *Na-Salz des Merkurihydrat-aci-o-nitrophenols*, O: $C_6H_3(Hg \cdot OH) : NO_2 \cdot Na$, tiefrote Kristalle. — *Merkurihydrat-o-nitrophenol*, $HO \cdot C_6H_3(Hg \cdot OH) \cdot NO_2$,

schwachgelbe Nadeln, F. 240—250°, ll. in Aceton mit schwach gelber, schwerer l. in h. A. mit noch hellerer Farbe, fast unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1105—17. 24/3. [5/3.]

PRAGER.

C. Loring Jackson u. Latham Clarke, *Additionsprodukte von Chinonen und tertiären Aminen*. Berichtigung. Am Schluss des Ref. S. 31 ist an Stelle von *Additionsprodukt aus Bromanil und Dimethyl-p-toluidin* zu setzen: *Additionsprodukt aus Dichlortoluchinon und Dimethyl-p-toluidin*. Vor dem Schlussatz ist einzuschalten: *Additionsprodukt aus Bromanil und Dimethyl-p-toluidin*, $C_6Br_4O_2C_6H_4(CH_3)$

$N(CH_3)_3$, hellblaue Kristalle, F. 109°, im wesentlichen unl. in A., wird aber durch A. zers.)

ALEXANDER.

Hamilton Bradshaw, *Relative Oxydationsgeschwindigkeiten von o-, m- und p-Verbindungen*. Vf. hat die Oxydationsgeschwindigkeit in der Weise bestimmt, daß die Anzahl cem einer $KMnO_4$ -Lsg. von bestimmter Konzentration gemessen wurden, die von einer gegebenen Menge der untersuchten Substanz in gegebener Zeit oxydiert wurden. Untersucht wurden die Oxybenzoesäuren, die Aminobenzoesäuren, die Nitrophenole, die Nitraniline und die Toluidine. Bei allen 5 Gruppen wurden nur in alkal. Lsg. gleichmäßige Resultate erhalten. Die Geschwindigkeit der Oxydation ist bei den isomeren Verb. deutlich verschieden und nimmt in der Reihenfolge m-, o-, p-Verb. ab. (Amer. Chem. J. 35. 326—35. April 1906. [Juni 1905] JOHNS HOPKINS Univ.)

ALEXANDER.

Hamilton Bradshaw, *o-Sulfaminobenzoesäure und verwandte Verbindungen*.

Vf. macht einige ergänzende, bezw. berichtigende Mitteilungen zu der Abhandlung von WILSON (Amer. Chem. J. 30. 353; C. 1904. I. 276). — WILSON erhielt die *o-Sulfaminbenzoesäure*, $C_6H_4(SO_2NH_2)CO_2H$, in 2 Formen, Platten (wasserfrei) und Nadeln ($+ \frac{1}{2} H_2O$) und sieht die bei der Hydrolyse des Benzoesäuresulfonids angewandte Menge Alkali als ausschlaggebend für die B. der verschiedenen Kristallformen an. Vf. zeigt, daß diese Annahme nicht zutrifft, u. daß auch die An- oder Abwesenheit von Benzoesäuresulfonid nicht bestimmend auf die Kristallform einwirkt. Die Platten entstehen wahrscheinlich nur dann, wenn die angesäuerte Lsg. bei der Kristallisation möglichst wenig Störungen erleidet. Erneute Vers. über den Zersetzungspunkt der S. ergaben, daß beide Kristallformen bei 2-stündigem Erhitzen auf 114—116°, sowohl in einem schnellen Luftstrom, als auch im geschlossenen Rohre, in Benzoesäuresulfonid übergehen — Durch Einw. von Ammoniumthiocyanat auf *o-Sulfaminobenzoesäure* hat WILSON eine Verb. erhalten, die er für *o-Sulfaminbenzamid*, $C_6H_4(CONH_2)(SO_2NH_2)$, hält. Die nach den Angaben von WILSON entstehende Verb. (F. 256—257°, unkor., ll. in W., unl. in k., etwas l. in h. A.) gibt bei Einw. von wes. NaOH in der Kälte NH_3 ab und ist *o-carbaminbenzolsulfosaures NH_4* , $C_6H_4(CONH_2)SO_2ONH_4$. — Nach WILSON entsteht bei Einw. von $POCl_3$ auf *o-carbaminbenzolsulfosaures K* eine Verb. F. 63°, die er als *o-Carbaminbenzolsulfochlorid* ansieht. Vf. erhielt nach den Angaben WILSONs eine Verb. F. 69—70° (unkorr.), die identisch ist mit dem von SOHON (Amer. Chem. J. 20. 271; C. 98. I. 1105) und von JESURUN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2288; C. 93. II. 862) erhaltenen *o-Cyanbenzolsulfochlorid*, $C_6H_4(CN)SO_2Cl$. Dasselbe Chlorid wurde vom Vf. auch durch Einw. von $POCl_3$ auf *o-cyanbenzolsulfosaures K* dargestellt. Aus dem Umstande, daß bei der Einw. von $POCl_3$ auf *o-carbaminbenzolsulfosaures K* gleichzeitig eine Entwässerung der $CONH_2$ -Gruppe erfolgt, erklärt es sich, daß WILSON durch Einw. von NH_3 auf das von ihm für *o-Carbaminbenzolsulfochlorid* angeschene Chlorid kein *o-Sulfaminbenzamid* erhalten konnte. Aus nach der WILSONschen Methode dargestelltem Chlorid erhielt Vf. den Angaben JESURUNs (l. c.) entsprechend bei Einw. von überschüssigem NH_3 *Pseudosaccharinamid* (F. 297°, unkor.), bei Einw. der ber. Menge NH_3 in Bzl. *o-Cyanbenzolsulfamid*, $C_6H_4(CN)SO_2NH_2$. Letzteres schmilzt bei 160° (unkorr.) u. geht beim F. vollkommen in das isomere, bei 297° schm. Pseudosaccharinamid über. Bei schnellem Erhitzen wird kein Schmelzen bei 160° beobachtet, woraus sich die Angabe JESURUNs, daß die Verb. oberhalb 260° schmelze, erklärt. Wird *o-Cyanbenzolsulfamid* mit verd. NaOH erwärmt, so geht es in Benzoesäuresulfonid über. Das Diamid, falls es zuerst gebildet wird, gibt sofort NH_3 ab. *o-Sulfaminbenzamid* ist noch nicht dargestellt worden. — Wirkt eine Natriumhypobromitlsg. bei 80° allmählich auf eine

alkal. Lsg. von o-carbaminbenzolsulfosaurem K ein, so entsteht *Anilin-o-sulfosäure*, $C_6H_4(NH_2)SO_3H$. Wird das Natriumhypobromit schnell einer k. Lsg. des Carbamids zugefügt, so wird als Hauptprod. der Rk., *Tribromanilin*, bei langsamem Zusatz des Natriumhypobromits zu einer k. Lsg. des Carbamids *p-Bromanilin-o-sulfosäure* gebildet. (Amer. Chem. J. **35**. 335—40. April 1906. [Juni 1905.] JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

Hamilton Bradshaw, *Einige Derivate der Phenylglykokoll-o-sulfosäure*. *Anilin-o-sulfosäure* kann leichter als aus o-Carbaminbenzolsulfosäure (vgl. das vorst. Ref.) nach der von KREISS (LIEBIG'S Ann. **286**. 377; C. **95**. II. 485) angegebenen Methode durch Entfernen des Broms aus der p-Bromverb. erhalten werden. Vf. beabsichtigte, aus *Anilin-o-sulfosäure* eine der Phenylglykokoll analoge Sulfosäure darzustellen u. diese zu einer dem Indigo entsprechenden Verb. $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ SO_3 \end{array} \right\rangle C : C \left\langle \begin{array}{c} NH \\ SO_3 \end{array} \right\rangle C_6H_4$ zu kondensieren. Verss., *Anilin-o-sulfosäure*, analog wie Anthranilsäure, mit Chlor- oder Bromessigsäure zu kondensieren, verliefen negativ. Dagegen konnte *Phenylglykokoll-o-sulfosäure*, $C_6H_4(SO_3H)NHCH_2CO_2H$, entsprechend dem Verf. der D. R. P. 117924 u. 120105 (C. **1901**. I. 486. 978) zur Darst. von Phenylglycin-o-carbonsäure (Einw. von Formaldehyd u. HCN auf Anthranilsäure) erhalten werden. B. 8,65 g *Anilin-o-sulfosäure* werden in 50 ccm h. W., das 3,25 g wasserfreies Kaliumcarbonat enthält, gelöst. Die Lsg. wird mit 10 ccm HCl (D. 1,16) und dann mit einer konz. KCN-Lsg. versetzt, bis das Gemisch gegen Kongorotpapier neutral ist. Dann wird mit einigen Tropfen HCl schwach angesäuert und 3,75 ccm 40%iger Formaldehyd-lsg. zugefügt und das Gemisch ca. 1 Stde. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz einer konz. Lsg. von 8 g KOH wird die Lsg. gekocht, bis kein NH_3 mehr entweicht. Nach dem Abkühlen wird genügend HCl zugesetzt, um die Phenylglykokoll-o-sulfosäure als saures K-Salz, das in W. unl. ist, zu fällen. Aus einer Lsg. dieses Salzes in konz. HCl kristallisiert die freie Sulfosäure. — In genau der gleichen Weise wird aus der leichter zugänglichen p-Bromanilino-o-sulfosäure (statt 8,65 g der bromfreien Sulfosäure werden 12,6 g der bromhaltigen S. angewendet) *p-Bromphenylglykokoll-o-sulfosäure*, $C_6H_3Br(SO_3H)NHCH_2CO_2H$, erhalten. Die freie S. ist unl. in W., aber bedeutend weniger l. in konz. HCl. Saures K-Salz, $C_6H_3Br(SO_3K)NHCH_2CO_2H$, Nadeln (aus h. W.), unl. in k. W. Wird die freie, mit KCl verunreinigte S. in absol. Methylalkohol gel. und die auf ein kleines Volumen eingedampfte Lsg. mit Ä. versetzt, so fällt ein Nd., der die *Estersäure* $C_6H_3Br(SO_3H)NHCH_2CO_2CH_3$ darstellt. Nach 5 verschiedenen Methoden, die zur Darst. von Indigo aus Phenylglykokoll-o-carbonsäure angewendet werden, wurde versucht, aus p-Bromphenylglykokoll-o-sulfosäure ein dem Indigo entsprechendes Derivat zu erhalten. Alle diese Verss. verliefen negativ. Bei der Einw. von rauch. H_2SO_4 auf p-Bromphenylglykokoll-o-sulfosäure entsteht p-Bromanilin-o-sulfosäure. (Amer. Chem. J. **35**. 340—46. April 1906. [Juni 1905.] JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

Ch. Moureu u. J. Lazennec, *Kondensation der Acetylenamide mit den Phenolen*. *Allgemeine Methode zur Synthese der β -Oxyphenyläthylenamide*. In der gleichen Weise wie die Acetylenitrile (S. 1095), kondensieren sich auch die Acetylenamide mit den Phenolen, u. zwar im letzteren Falle zu den β -substituierten β -Oxyphenylakrylsäureamiden. Dargestellt wurden das β -Amyl- β -o-kresoxyakrylsäureamid, $C_6H_{11} \cdot C(OC_2H_5 \cdot CH_3) : CH \cdot CONH_2$, Fl., β -Hexyl- β -phenoxyakrylsäureamid, $C_6H_{13} \cdot C(OC_6H_5) : CH \cdot CONH_2$, Fl., β -Phenyl- β -phenoxyakrylsäureamid, $C_6H_5 \cdot C(OC_6H_5) : CH \cdot CONH_2$, F. 195—197°, β -Phenyl- β -o-kresoxyakrylsäureamid, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5 \cdot CH_3) : CH \cdot CONH_2$, F. 168°, β -Phenyl- β -guajakoxyakrylsäureamid, $C_6H_5 \cdot C(OC_6H_4 \cdot OCH_3) : CH \cdot CONH_2$, F. 158°. Durch sd. 10%ig. H_2SO_4 werden diese Verb. im Laufe

einiger Stunden in Keton und Phenol, das Hexylphenoxyakrylsäureamid z. B. in Methylhexylketon und Phenol, gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 894 bis 895. [9/4.*].) DÜSTERBEHN.

Thomas Stewart Patterson und John Frew, *Menthylbenzolsulfonat und Menthynaphtalin- β -sulfonat*. Die Untersuchung wurde unternommen, um den Einfluss der genannten Säureradikale auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper festzustellen. *Menthylbenzolsulfonat*, $C_{16}H_{24}O_3S$. Aus 18,7 g Menthol in 60 g Pyridin mit 21,1 g Benzolsulfochlorid in einer Kältemischung. Nadeln aus A. oder PAe. F. 80°; ll. in h. A. und PAe. Zersetzt sich beim Erhitzen auch im Vakuum. $[\alpha]_D^{18,5} = -73,02^\circ$ ($p = 4,72$ in A.), $[\alpha]_D^{19,2} = -64,17^\circ$ ($p = 5,014$ in Bzl.). — *Menthynaphtalin- β -sulfonat*, $C_{20}H_{14}O_3S$, entsteht aus 18,7 g Menthol in 90 g Pyridin mit 27,2 g Naphthalin- β -sulfochlorid. Gut ausgebildete Kristalle aus A. F. 114 bis 114,5°; zll. in h. A. $[\alpha]_D^{14,7} = -58,66^\circ$ ($p = 1,8403$ in A.), $[\alpha]_D^{18,3} = -50,52^\circ$ ($p = 1,0185$ in Bzl.). Die Drehungen beider Verbb. ändern sich bedeutend mit dem Lösungsmittel. Im gleichen Lösungsmittel ist die molekulare Drehung für das Naphtalin- β -sulfonat niedriger als für das Benzolsulfonat. Der Einfluss der Lösungsmittel ist unregelmäßig. Je größer die Drehung in einem bestimmten Lösungsmittel ist, umso stärker ist ihre Verminderung durch Temperatursteigerung. Die Werte für die molekulare Drehung in verd. Lsg. scheinen sich bei 170° zu einem gemeinschaftlichen Wert zu vereinigen. (Proceedings Chem. Soc. 22. 19. 29/1.; J. Chem. Soc. London 89. 332—39. Febr. Glasgow. Univ.) POSNER.

E. Belloni, *Über die Gegenwart von l-Borneol im ätherischen Öl der Knospen von Pinus maritima Mill.* In neugesammeltem Material von Pinus maritima Mill. konnte Vf. das darin vermutete, aber bisher nicht nachweisbare l-Borneol (vgl. S. 360) nach der Methode X von TIEMANN und KRÜGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 901; C. 96. I. 1057) auffinden. Die Fraktion, Kp. 205—250°, wurde, in dem doppelten Volumen Ä. gel., allmählich mit feinen Na-Stückchen versetzt und dann, in Ä. suspendiert, mit Phthalsäureanhydrid 5 Tage lang geschüttelt. Die mit W. aufgenommene, filtrierte, mit HCl angesäuerte und ausgeätherte Lsg. hinterlässt das saure l-Bornylphthalat, F. 165°, aus dem durch Verseifung mit alkob. NaOH und darauffolgende Extraktion der mit W. verd. Mutterlauge mit PAe. das l-Borneol, F. 205°, erhalten wurde. Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. bei den neuen Proben — I und II waren frische, III und IV zum Teil getrocknete Knospen — ermittelten Konstanten und Bestandteile der entsprechenden äth. Öle:

	I	II	III	IV
Ausbeute an äth. Öl aus Knospen . .	0,856	0,867	0,841	0,892
D ¹⁶	0,8797	0,8805	0,889	0,8848
$[\alpha]_D^{16}$	-29,4°	-30,48°	-24,45°	-26,17°
n_D^{20}	1,4795	1,4812	1,482	1,478
Freie Säuren, als Caprylsäure ber. . .	0,30%	0,28%	0,97%	0,59%
Ester, als Bornylacetat ber.	1,58 „	1,12 „	1,67 „	1,37 „
Freier Alkohol (l-Borneol)	5,08 „	6,78 „	5,19 „	7,83 „
Gebundener Alkohol	1,25 „	0,89 „	1,31 „	1,07 „
Gesamtalkohol	6,33 „	7,67 „	6,50 „	8,90 „

Die erhaltenen Zahlen weichen von den früheren, besonders hinsichtlich des Gehaltes an Estern u. freiem A. beträchtlich ab, was auf den verschiedenen Grad der Reife und die verschiedene Provenienz der Proben zurückzuführen ist. (Boll. Chim. Farm. 45. 185—87. März. Mailand. Analyt. Lab. v. C. ERBA.) ROTH-Breslau.

M. Bottler, *Über physikalische und chemische Eigenschaften der Kopale*.
 II. Chemische Eigenschaften der Kopale. (Vgl. S. 361. 1195.) Nach einem kurzen Rückblick auf die bisherigen Verss. zur Zerlegung der Kopale in ihre Bestandteile berichtet Vf. über seine eigenen Unterss. Verschiedene westafrikanische Kopale wurden durch längeres Lagern an der Luft, auf Hürden ausgebreitet, im allgemeinen nicht löslicher. Einzelne Sorten wie *Weiss-* u. *Gelb-Benguela*, *Sierra Leone*, *Weiss-* u. *Rot-Angola*, *Kongo-Kopale*, sowie gerösteter *Kaurie-* u. *Manila-Kopale* wurden dagegen nach etwa 2-tägigem Rösten bei 120° in Ä., absol. A. und Aceton leichter l. Gepulverte Kopale (besonders westafrikanische) können durch Ausbreiten der Pulver auf flachen Schalen und öfteres Besprengen mit älterem, ozonisiertem Terpentinöl (mittels Zerstäubers) leichter l. in Terpentinöl gemacht werden. *Weiss-Angola-Kopal* u. südamerikanische *Kopale (Hymenäa-Kopale)* werden durch alkoh. KOH fast vollständig verseift; *Gelb-* u. *Weiss-Benguela*, *Sierra-Leone*, *Weiss-* u. *Rot-Angola*, *Kongo-* u. *Zanzibar-Kopale* mufs man zuvor mit 5—10%ig. wss. Alkalien, NH₃, bezw. sogen. alkal. Mischungen, d. h. Lsgg. von NaOH und Na₂CO₃ behandeln, bezw. digerieren. Mit den wss. Alkalien erzielt man aber meist keine so befriedigenden Resultate wie mit den alkoh. Laugen. Kamerunkopal gehört zu den widerstandsfähigsten Kopalsorten, auch gegen Alkalien, und kommt darin dem Zanzibarkopal nahe. Aus den Lsgg. der Alkaliresinate fällt verd. HCl die Harzsäuren aus. Bei den westafrikanischen Kopalsorten stellen die getrockneten und fein zerriebenen Harzsäuren weisse oder nur ganz schwach gelbliche Pulver dar; wenn die Fällung in alkob. Lsg. geschehen, sind sie infolge der Ggw. von Harzfarbstoff gelblich bis rötlichgelb. Hymenäa-Kopal besteht fast nur aus freien Harzsäuren; dieselben bilden auch den Hauptbestandteil neben geringen Mengen von Resenen von *Gelb-Benguela-* und *Weiss-Angolakopal*. Die Menge der *Resene* nimmt in aufsteigender Linie zu bei den *Rot-Angola*-, *Gelb-Benguela*-, *Sierra-Leone*-, *Weiss-Benguela* u. *Kongo-Kopalen*. *Zanzibar-Kopal* enthält etwa 6%, *Manila-Kopal* 12% Resen. Die Kopale gehören zu denjenigen Harzen, die grösstenteils aus freien Harzsäuren oder Resinolsäuren (Oxysäuren) bestehen u. neben diesen noch Resene enthalten. Ausserdem kommen in den Kopalen noch äth. Öle (beim Schmelzen u. bei trockener Dest. auftretend), ferner Bitter- und Farbstoffe vor. Vf. beschreibt dann die bisher isolierten Harzsäuren und Resene, über die weitere Mitteilungen folgen sollen. Die im Handel befindlichen Harzöle gleichen im allgemeinen in ihren physikalischen Eigenschaften den in der Natur vorkommenden äth. Ölen. Sogen. *Kopalöl* erzeugte auf Papier einen bleibenden Fettfleck. Aus diesem dickflüssigen Öl läfst sich durch Dest. mit H₂O-Dampf ein leichtes bewegliches Öl (*äth. Kopalöl*) gewinnen. Zum Schlufs bespricht Vf. noch die technische Verwendung der Kopale und die Darst. von Ersatzmitteln derselben. (Chem. Rev. Fett-u. Harz-Ind. 13. 51—53. März. u. 71—74. April. Würzburg.) ROTH-Breslau.

Maurice Delacre, *Über die Konstitution der Benzopinakoline*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (Bull. Acad. roy. Belgique [3] 20. 99. [1890]; 21. 541. [1891]) bespricht Vf. die heute in Betracht kommenden Konstitutionsformeln des Benzopinakolins, stellt alle Rkk. der α - und β -Verb. zusammen und gelangt zu dem Schlufs, dafs die Konstitution der Benzopinakoline noch unbestimmt ist. (Bull. Acad. roy. Belgique 1906. 62—70. [3/2.*].) LEMBACH.

Wolfgang Ostwald, *Über feinere Quellungserscheinungen von Gelatine in Salzlösungen nebst allgemeineren Bemerkungen zur physikalisch-chemischen Analyse der Quellungskurven in Elektrolyten*. Die Unterss. des Vfs. über die Konzentrationswrkkg. von SS. und Alkali (PFLÜGERS Arch. 108. 563; C. 1905. II. 407. — Vgl. auch PFLÜGERS Arch. 109. 277; C. 1905. II. 1104), sowie von Chloriden und

Nitraten auf die Quellbarkeit der Gelatine zeigen, daß diese spezifischer Natur sind, d. h. daß die Kurven, die die Abhängigkeit der Quellungsstärke von der Konzentration darstellen, nicht einem einzigen Faktor, z. B. dem osmotischen Druck, parallel oder proportional gehen und damit stetige Linien darstellen, sondern daß mehrere Maxima und Minima vorhanden sind. Die allgemeine Gestalt der Quellungskurven in S., Alkali und den Chloriden, Nitraten ist dieselbe und kann gemeinsam analysiert werden. Die Kurven lassen sich in zwei Teile teilen; der eine, bei höheren Konzentrationen gelegene, stellt eine Kurve dritten Grades, eine Hysteresiskurve, dar und kann infolgedessen als ein derartiges Abhängigkeitsverhältnis mit den Elastizitäts- und besonders Strukturverhältnissen der Gelatine als hinderndem Faktor gedeutet werden. Für den ersteren Kurventeil ist, wie Vf. des Näheren ausführt, die Annahme des Auftretens von Adsorptionsverb. zwischen Ionen und Gelatine wahrscheinlich. — Es herrscht eine vollständige Parallelität oder Spiegelbildlichkeit zwischen den Quellungskurven und den Viskositätskurven verd. Gelatinelsgg. mit entsprechenden Zusätzen, in der Weise, daß die Maxima der Quellung den Minimis der inneren Reibung (vgl. v. SCHRÖDER, Z. f. physik. Ch. 45. 106; C. 1903. II. 795) entsprechen. Diese Übereinstimmung geht so weit, daß die genannten ausgezeichneten Punkte, mit Berücksichtigung der geringeren Genauigkeit der Quellungsmethode, bei denselben Konzentrationen auftreten. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (PFLÜGERS Arch. III. 581—606. 30/3. Berkeley. Cal. R. SPRECKELS Physiol. Lab. of the Univ.) RONA.

Physiologische Chemie.

N. Gaidukov, *Über Untersuchungen mit Hilfe des Ultramikroskops nach Siedentopf*. Vorläufige Mitteilung. Vf. beschreibt Beobachtungen an Vaucheria- und Oscillariafäden, sowie einigen anderen pflanzlichen Gebilden. Im ausgedrückten Zellsaft lassen sich *Chlorophyll-* und *Protoplasmateilchen* ultramikroskopisch leicht unterscheiden; die ersteren sind rot oder grün, letztere meistens weiß u. blau gefärbt. Von den fast unbeweglichen Öltröpfchen gingen die stark beweglichen Plasmateilchen fort, während die Chlorophyllteilchen nach einem Zusammenstoß mit ihnen ganz verschwunden zu sein scheinen. In den Öltröpfchen waren immer mehr u. mehr rote u. grüne Chlorophyllteilchen zu beobachten (B. einer kolloidalen Lsg. des Chlorophylls im Öl). Die *Zellwand* scheint beinahe optisch leer zu sein. Der *Zellkern* (Tradescantia) besitzt ultramikroskopisch eine protoplasmaähnliche, aber viel kompaktere Struktur. Es wurden ferner eigenartige Bewegungserscheinungen an Oscillariafäden beobachtet. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 24. 107—12. 28/3. [21/1.])

MACH.

Joseph Hoeing Kastle, *Über die Stabilität der Oxydasen und ihr Verhalten gegen verschiedene Reagenzien*. Während die meisten Pflanzenextrakte ihre oxydierenden Fähigkeiten in einigen Stunden bis einigen Tagen verlieren, behält das Extrakt von *Sepiota americana* diese für Wochen und Monate, und zwar scheint die Oxydase dieses Pilzes in Glycerin haltbarer als in W. zu sein. Die Unters. einer Reihe wss. u. Glycerinextrakte von in Columbia einheimischen Pilzen zeigte in den meisten Fällen die Anwesenheit von Oxydasen, die sehr giftige *Amanita verna* war frei davon. Die Glycerinextrakte gewisser Pilze, namentlich von *Lactarius piperatus*, *Lactarius volumen*, *Lactarius indigo* behielten ihre oxydierende Fähigkeit unvermindert 4 Monate, andere, wie *Volvaria bombycina* verloren sie rapid. Die Oxydasen waren weniger haltbar in W. als in Glycerin; sie werden weniger schnell durch Toluol als durch Chlf. oder Thymol zerstört. Die Oxydasen von *Lepiota americana* sind aus ihren wss. Lsgg. durch A. in Form eines kolloidalen,

in W. l. Nd. fällbar. Das in freier Luft $4\frac{1}{2}$ Monate lang gehaltene lufttrockene Material in wenig W. gel. bläute Guajak tinktur kräftig. Die Zerstörungstemperatur liegt zwischen $80-90^\circ$; kurzdauernde Einw. einer Temperatur von 80° genügt nicht, um die oxydierende Substanz inaktiv zu machen. Die Zerstörung durch Hitze ist, wie es scheint, eine bleibende. Wird der frische Pilz einige Zeit in einer H-Atmosphäre gehalten, so werden reduzierte Substanzen produziert, die das Guajakblau zu entfärben vermögen. Ob diese Prodd. von anaeroben Bakterien herrühren oder von dem Pilz selbst, ist noch zu entscheiden. Die Oxydase ist leichter l. in W. als in anderen Lösungsmitteln, sie wird auch in 40% Formaldehydsg. nicht zerstört; unl. in Äthyl-, Amyl- oder Alkylalkohol, wird jedoch von diesen Substanzen nicht zerstört; ist in Glycerin und scheinbar, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, in Toluol löslich. Gewisse Körper, wie Chlorhydrat, zerstören die Oxydase vollständig.

Reagenzien auf Oxydasen. *Leukorosolsäure*. Wss. Kartoffelauszüge (5 ccm) färbten die Lsg. der farblosen Nadeln von Leukorosolsäure in wenig NaOH (1 ccm) nach Zusatz von 0,15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH tief purpurrot. Saure und stärkealkal. Lsgg. der Verb. werden kaum oxydiert. — Ähnlich verhält sich der *Äthylester des Phenolphthalins*, während die Anwesenheit des Br im *Äthylester des Tetrabromphenolphthalins* die Oxydation durch pflanzliche Oxydasen zu hemmen scheint. Benzoylsuperoxyd u. Benzoylacetylsuperoxyd (Acetozon) oxydierten letzteren Körper unter blaugroener Färbung langsam. — *Aloin*. 0,25—0,5 g pulverisierte Substanz werden in 50 ccm 95% A. gel. Schütteln mit wenig Zinkstaub u. Filtrieren erhöht die Empfindlichkeit des Reagens bedeutend. — Lsg. des pulverisierten Aloins in 10% wss. Chloralhydratlg. wurden ebenfalls angewendet. Bei Ausführung der Rk. wurden 2—3 ccm einer wss Lsg. oder des Extraktes des zu prüfenden Materials mit 0,1—1 ccm des Reagens zusammengebracht. Die Unterss. zeigen, dafs Aloin und Guajak tinktur gegen pflanzliche Oxydasen sich ganz gleichmäfsig verhalten, ihre Empfindlichkeit ist ziemlich gleich. Die bei der Oxydation des Aloins entstandene rotgefärbte Substanz ist l. in W. und in den die Oxydasen enthaltenden wss. Extrakten; sie ist auch haltbarer als die blaue Verb., die bei der Oxydation des Guajaks entsteht. Während die alkoh. Aloinlsgg., namentlich die mit Zinkstaub behandelten, nach kurzem Aussetzen an der Luft sehr empfindlich werden, verlieren sie nach einigen Tagen ihre Fähigkeit, mit den Oxydasen zu reagieren, ganz und gar (cf. Original). — Die an wss. Auszügen der Blätter von *Phytolacca decandra* angestellte *Peroxydase*-Rk. mit *Aloin* zeigte, dafs die Intensität der Rk. deutlich von der Konzentration des H_2O_2 abhängt u., falls stets sehr geringe Mengen von H_2O_2 angewendet werden, nur wenig Unterschiede in der Intensität der Rkk. zu beobachten sind. Die günstige Wrkg. von geringen Mengen von H_2O_2 bei der Rk. auf pflanzliche Peroxydasen konnte auch an den wss. Auszügen von Meerrettigwurzeln und von Kartoffelschalen gefunden werden, während bei den tierischen Peroxydasen mit gutem Erfolg gröfsere Mengen H_2O_2 genommen werden können. (Public Health and Marine-Hospital Service of the U. S. Hygienic Lab. Bulletin Nr. 26. 7—22. Januar. Washington. Sep. v. Vf.)

RONA.

J. H. Kastle, *Die Wirkung von Ozon und anderen oxydierenden Agenzien auf Lipase*. Eine Menge Lipase aus Schweineleber, die 0,058 g Buttersäureäthylester in $4\frac{1}{4}$ Stde. zu hydrolysieren vermochte, wurde, wenn 40 Minuten der Wrkg. von 1,009 mg Ozon ausgesetzt, zerstört. Eine andere Lipasemenge, die normalerweise 0,058 g Buttersäureäthylester in 24 Stdn. hydrolysierte, hatte, der Wirkung von 0,312 mg Ozon ausgesetzt, in derselben Zeit nur 0,00116 g hydrolysiert. Von anderen Körpern, die auf ihre Wrkg. auf Lipase untersucht wurden, waren Silbernitrat, Jodwasserstoffsäure, Formaldehyd, die Kresole, Blausäure, Kaliumnitrat, Bernstein-

säure praktisch ungiftig; Quecksilberchlorid, Chromsäure, Kupfersulfat und Überosminsäure mälsig giftig; Ozon, Chlor, Brom, Fluornatrium, Cyanjodid, Kaliumpermanganat stark giftig. Die Giftigkeit von Cyanjodid wuchs mit Erhöhung der Temperatur. (Public Health and Marine-Hospital Service of the U. S. Hygienic Laboratory. Bulletin Nr. 26. 37—41. Jan. Washington. Sep. v. Vf.) RONA.

Maurice Nicloux, *Studien über Enzymwirkung. — Lipase*. In Hinblick auf die Mitteilung von H. G. ARMSTRONG über den im Titel erwähnten Gegenstand (Proc. Royal Soc. London 76. Serie B. 606; C. 1905. II. 1808) weist Vf. auf seine früheren Arbeiten über Lipase hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1112. 1175. 1288. 1352; 139. 143; C. 1904. I. 1655; II. 47. 134. 603.) (Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 454. 12/4. [1/2.*]) RONA.

W. H. Bloemendal, *Argemesamen von Curaçao*, von Kap Verde, von St. Eustatius, var. albiflora, speciosa, grandiflora, hispida, Hunnemanni lieferten bei vollständiger Extraktion ca. 37% fettes Öl; preßt man sie aber im Großen aus, so beträgt die Ausbeute nur ca. 25%. Das Samenöl der Var. speciosa, mit CCl₄ extrahiert, hatte folgende Konstanten D¹⁵. 0,9435, Jodzahl 113,3, VZ. 200,2. Mit konz. HNO₃ färbt sich das Öl tiefrot. Alkaloid liefs sich in geringen Mengen nachweisen, konnte aber nicht mit Morphin identisch gefunden werden. Als Speisefett läst sich das Öl nicht verwenden, vielleicht aber als Heilmittel an Stelle von Rizinusöl. Auch bleibt noch seine Verwendbarkeit als Brennöl und als Grundstoff für die Seifenfabrikation. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 342—46. 7/4. [April] Lab. van het Kolonial Museum te Haarlem.) LEIMBACH.

Walter Löh, *Studien über die chemische Wirkung der stillen elektrischen Entladung*. Es ist bisher noch nicht gelungen, die Assimilation der CO₂ der grünen Pflanzen durch direkte Lichtwrkg. nachzuahmen. Dagegen hat Vf. die Realisierbarkeit der Zuckersynthese aus CO₂ und W. mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung bewiesen (Z. f. Elektroch. 11. 745; C. 1905. II. 1609). Er beschreibt nunmehr nach einer eingehenden historischen Einleitung seine Versuchsanordnung. Der durch eine Figur erläuterte Elektrisator enthält als äußere und innere Belegung H₂SO₄. Der Fortschritt der Rk. während der Entladung wird durch die Volumenänderung verfolgt und das Gasgemisch nachträglich analysiert. Der primäre Gleichstrom besafs 10 Volt und 2—3 Amp., das Induktorium eine maximale Funkenlänge von 15 cm. Bei der Entladung wird elektrische, thermische und strahlende Energie frei, welche kaum zu trennen sind, doch stieg die Temperatur nie über 35—40°. Die ultravioletten Strahlen scheinen für das vorliegende Problem wirkungslos zu sein, da ein aus für diese durchlässigem „Uviol“-Glase gefertigter App. keine besseren Ausbeuten lieferte. Als erstes wichtiges Ergebnis bietet sich die direkte Oxydation von CO₂ zu *Formaldehyd* dar, die nach dem Schema verläuft:



Die B. von Ozon und Hydroperoxyd scheint dieser Rk. parallel zu gehen. Kohlenoxyd und W. bilden *Ameisensäure*. Wasserdampf wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Knallgas zers., wohl aber bei 100°. Umgekehrt reagiert auch feuchtes Knallgas, wenn ein Überschufs von H₂ zugegen ist, unter B. von W. *Methan* gibt mit Wasserdampf CO und H₂ und dementsprechend auch Formaldehyd, doch bildet sich aus CO u. CH₄ auch *Acetaldehyd*; der Formaldehyd kann sich zu *Glykolaldehyd* polymerisieren. Zur Zuckersynthese stehen daher 2 Wege offen: 1. Die Polymerisation des Formaldehyds. 2. Die B. aus CO₂ und Äthylalkohol, der seinerseits aus dem Acetaldehyd entstanden ist. Alle die oben erwähnten Rkk. wurden quantitativ studiert und tabellarisch wiedergegeben.

Der 2. Teil der Abhandlung befaßt sich mit dem Verhalten des Äthylalkohols bei der Einw. der stillen elektrischen Entladung. Nach früheren Verss. zerfällt A. in H_2 und Aldehyd, der weiter in Methan und CO gespalten wird. Bei Ggw. von CO_2 wurde ein Zucker, und zwar β -Akrose, erhalten, möglicherweise jedoch auf dem Umwege über den Glykolaldehyd, der seinerseits stets aus den Spaltungsprodd. CO und H_2 sich bildet. Es konnte jedoch bewiesen werden, daß trotz der weitgehenden Zersetzungen ein Zuckeraufbau aus A. und CO_2 eintritt. Hierzu mußte nachgewiesen werden, daß auf je eine Molekel A. eine Molekel CO_2 verbraucht wird. Essigsäure zerfällt primär in Methan und Kohlendioxyd, sekundär in H_2 und CO. Auf die quantitativen Befunde kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden; der entstehende Zucker wurde als Osazon isoliert. Die biologische Bedeutung dieser Zuckerbildung durch die Einw. der stillen elektrischen Entladung soll an anderer Stelle erörtert werden. (Z. f. Elektroch. 12. 282—312. 13/4. [28/2.] Bonn. Chem. Lab. der Landw. Akad.) SACKUR.

Gustav Kunze, *Über Säureausscheidung bei Wurzeln und Pilzhyphen und ihre Bedeutung*. An einer Kultur von 180 Keimlingen der Gartenbalsamine (einer Pflanze mit sehr lebhafter Säuresekretion) suchte Vf. die gebildete Säuremenge durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH festzustellen u. kam dabei zu einer Zahl, die einem Gehalt von 0,5 mg entsprach, wobei der Berechnung die Ameisensäure zu Grunde gelegt wurde. Am wahrscheinlichsten beruht die Säurewrkg. des Sekrets auf dem Vorhandensein organischer SS., die als intermediäre Atmungsprodd. auftreten. Von Rkk. auf unorganische SS. war nur die auf H_2SO_4 einigermaßen deutlich, die auf H_3PO_4 blieb fraglich. Ausscheidung von CO_2 durch die Wurzeln steht fest, sie allein kann jedoch die in den Verss. erhaltenen sauren Farbenrkk. nicht hervorgerufen haben. — Da Korrosionserscheinungen (auf Marmor, Wollastonit, Kaliblennglas, nicht aber auf Feldspat beobachtet) auch auftraten, wenn die Versuchspflanzen kein merkliches saures Sekret ausschieden, so schließt Vf., daß es sich dabei nur um eine Wirkung der CO_2 handelte. Eine Beziehung zwischen Säureabgabe und Bodenaufschließungsvermögen kann als vorhanden angenommen werden. — Bei einem Vers. um zahlreumäßigen Ausdruck für die lösende Wrkg. der Pilze (Penicillium) auf Gestein (Leucitbasalt) zu erhalten, wurde gefunden, daß vom Gestein mit Pilzkulturen nach dem Ausglühen 7% mehr Substanz in Essigsäure l. war, als vom pilzfreien. In allen Lsgg. wurde qualitativ K, Ca, Mg, Fe, Spuren von Cl u. H_3PO_4 nachgewiesen. (Jahrbücher f. wissensch. Botanik 42. 357—91; Naturw. Rundsch 21. 187—89. 12/4.) RONA.

Ugo Brizi, *Untersuchungen über die Art, die Veränderungen zu charakterisieren, die an angebauten Pflanzen durch die gasförmigen Emanationen der Fabrikanlagen hervorgerufen werden*. Vf. untersuchte mkr. die Veränderungen, die durch HF-, SO_2 - und HCl-Dämpfe an den Zweigen des Maulbeerbaumes hervorgerufen werden. Im frischen Zustande ist es möglich, die Läsionen (cf. Original) u. Mk. voneinander zu unterscheiden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 232—37. [18/2.]* Milano. Lab. di Patol. veget. della R. Scuola Super. di Agric.) RONA.

Rud. Aderhold, *Zur Frage der Wirkung des Kupfers auf die Pflanze*. Vf. legt seinen Standpunkt dar gegenüber EWERT (s. S. 944), der einige mündlich erhobene Einwendungen des Vfs. besprochen hatte. Nach Vf. ist die von EWERT verwendete Kartoffel keine geeignete Pflanze für die Lsg. der vorliegenden Frage; bei ihr sind die Cu-Mengen, welche fördernd und welche hemmend wirken, sehr minimal und liegen nahe beieinander, auch sind die Zellwände der Kartoffel je nach Sorte, Wetter u. Ernährung sehr verschieden durchlässig. EWERT hat ferner

seine Pflanzen vor Tau u. Regen geschützt und daher die in der Natur gegebenen Verhältnisse verschoben. Vf. bestreitet endlich, daß man in der Weise, wie es EWERT getan hat, aus der Atmung ohne weiteres auf die Assimilation schließen kann. Eine neue experimentelle Prüfung der Cu-Wrkg. ist vom Vf. in Aussicht genommen. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 24. 112—18. 28/3. [22/2.] Dahlem.) MACH.

M. Piettre u. A. Vila, *Über den Kern der Blutkörperchen der Vögel*. Defibriertes Hühner- u. Taubenblut wird centrifugiert, die kernhaltigen Blutkörperchen werden in physiologischer NaCl-Lsg. (auf 120 ccm Blutkörperchen 500 ccm) suspendiert und in kleinen Quantitäten in 10 l destilliertes W. $\frac{1}{1000}$ wasserfreie Ameisensäure enthaltend gegossen. Die sich langsam abscheidenden Kerne werden durch Centrifugieren isoliert (aus 1 l Hühnerblut 14,5 g Kerne, trocken, gewonnen; aus 1 l Taubenblut 18,7 g) im Vakuum getrocknet, mit Ä. ausgezogen. Fettgehalt 2 bis 3%. Zus.: (Tauben) C 48,6%, 48%; H 6,56%, 6,67%; N 15,6%, 15,94%; Gesamt-P 2,5%; Mineralrückstand 3,81%; (Huhn) C 49,8%, 49,31%, II 6,6%, 6,77%, N 15,92%, 15,51%; Gesamt-P 2,9%, 3,24%; Mineralrückstand 3,35%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 908—10. [9/4.*])

RONA.

C. Neuberg u. H. Strauss, *Zur Frage der Zusammensetzung des Reststickstoffs in Blute und in serösen Flüssigkeiten*. Vf. haben Unters. über das V. von Rest-N in Gestalt von Aminosäuren in den Körpersäften mit besonderer Berücksichtigung der Frage renaler Einflüsse ausgeführt, u. zwar bei 16 Fällen, teils am Blutsrum (viermal), teils an Transsudaten (neunmal), teils an Exsudaten (dreimal) nach völliger Enteiweißung u. nachheriger Einengung. In 5 Fällen wurde auch auf ein V. von Glykokoll geprüft. Die Unters. geschahen nach der von NEUBERG u. MANASSE angegebenen Methode mittels α -Naphthylisocyanat (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2359; C. 1905. II. 459). Die Ergebnisse umfassen Fälle, bei denen entweder keine oder höchstens 0,5% Aminoverbb. gefunden wurden (Gruppe I.), dann Fälle mit ca. 5—1% Aminoverbb. (Gruppe II.) u. über 1% Aminoverbb. (Gruppe III.). Zu I. gehörte das Blutsrum eines Falles von Eklampsie, die Ödemfl. eines Falles von parenchymatöser Nephritis (je einmal), Pleuraexsudat oder Blutsrum von chronisch-interstitieller Nephritis mit cardialen Kompensationsstörungen (je zweimal), Ödemfl. von Herzfehlern (viermal). Auf Gruppe II. entfiel ein Fall von Pleuraexsudat mit 0,56%, von Ödemfl. infolge Herzfehler mit 0,65% und bei Übergangsformen zwischen chronisch-parenchymatöser und chronisch-interstitieller Nephritis mit 0,81%, von Ascitesfl. bei BANTIScher Krankheit mit 0,62% Aminsäure-N. Auf Gruppe III. kam je 1 Fall von Ascites bei Lebercirrhose mit 2,4% und von Coma bei chronisch-interstitieller (durch chronische Bleivergiftung bedingter) Nephritis mit 5% Aminsäure-N. — Glykokoll fand sich bei den 5 darauf gerichteten Unters. in größerer Menge (1,2%) nur in dem zuletzt erwähnten Falle, geringe Mengen auch in der Ascitesfl. von BANTIScher Krankheit, sowie im Blutsrum des Falles von chronisch-interstitieller Nephritis mit cardialer Kompensationsstörung.

Vf. besprechen die wahrscheinlichen Ursachen dieser Befunde. (Berl. klin. Wchschr. 43. 258—60. 26/2. Berlin. Chem. Abteil. Pathol. Inst. u. d. chem. III. med. Klin. d. Charité.)

PROSKAUER.

F. C. Busch u. C. Van Bergen, *Transplantation der Nebenniere mit Beibehaltung ihrer Funktion*. Zahlreiche Experimente führen zum Resultate, daß es gelingt, die Nebennieren mit völliger Erhaltung ihrer Funktion zu transplantieren. (Amer. Journ. of Physiology 15. 444—55. 2/4. Physiol. Lab. Univ. of Buffalo.) ABDEH.

J. Tribot, *Über die Verbrennungswärmen und die Zusammensetzung der Skelett-*

knochen bei den Meerschweinchen in Beziehung zu ihrem Alter. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1565; C. 1905. II. 147.) Der Gehalt an Mineralstoffen erreicht in den untersuchten Knochen ungefähr am 150. Lebenstag sein Maximum, sinkt bis zum 555. Tag und bleibt von da an ziemlich konstant. Der Gehalt an P_2O_5 geht von einem Minimum ca. am 37. Tag zu einem Maximum ca. am 555. Tag, ist dann fast konstant; Wassergehalt von einem Minimum ca. am 65. Tag zu einem Maximum ca. am 980. Tage, das bestehen bleibt. Die Verbrennungswärme erreicht in den ersten Wachstumstagen ein Maximum und gegen den 150. Tag ihr Minimum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 906—7. [9/4.*]) RONA.

Irving Fisher, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Brennwertes der Nahrung.* Vf. schlägt vor, statt die Nahrung nach Gewicht zu bestimmen und aus diesem ihren Gehalt nach vorliegenden Tabellen an Eiweiß, Fett und Kohlehydraten zu berechnen, direkt den Kalorienwert in Prozenten festzustellen. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Amer. Journ. of Physiology 15. 417—32. 2/4. Yale-Univ.) ABDERHALDEN.

A. Desgrez und J. Ayrignac, *Einfluss der Nahrung auf den Wert der urologischen Koeffizienten und über das Durchschnittsgewicht des verarbeiteten Moleküls.* Vf. bestimmen an 25 gesunden Individuen bei verschiedener Nahrung (Milchnahrung, gemischte Kost, ganz vegetarische Kost) die folgenden Verhältniszahlen: Harnstoff-N : Gesamt-N; Harnstoff-N : Harnsäure; Phosphorsäure : Gesamt-N; Gesamt-S : Gesamt-N; oxydierter S : Gesamt-S; organisch gebundener S : Gesamt-S; zum Schluss das „mittlere verarbeitete Molekül“ (molecule élaborée moyenne nach BOUCHARD). Die Ergebnisse sind in einer Tabelle niedergelegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 851—53. [2/4.*]) RONA.

A. Gizelt, *Über den Einfluss des Alkohols auf die sekretorische Tätigkeit und die Verdauungsfermente der Bauchspeicheldrüse.* (PFLÜGERS Arch. 111. 620—37. 30/3. Lemberg. Pharmakolog. Inst. der Univ. — C. 1906. I. 484 u. 862.) RONA.

Doyon, Claude Gautier und Albert Morel, *Demonstration der fibrinogenen Funktion der Leber.* Frösche überleben die vollständige Exstirpation der Leber einige Tage; bei solchen leberlosen Fröschen verliert das Blut am Ende des 5. bis 6. Tages die Fähigkeit, zu koagulieren. Wird ein Frosch entblutet und das Blut durch defibriniertes Froschblut ersetzt, so wird das Fibrin in einigen Stunden regeneriert; diese Regeneration des Fibrins findet bei leberlosen Fröschen nicht statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 854—55. [2/4.*]) RONA.

J. H. Kastle, *Das Verhalten von Phenolphthalein im tierischen Organismus.* Bei der Einführung von Phenolphthalein und anderer Phtaleine (Fluorescein, o-Kresolsulfophtalein, Sulfofluorescein) in die Peritonealhöhle von Meerschweinchen werden diese im Harn als komplexe Verb. (vielleicht mit einem n. Bestandteil der Zellen) ausgeschieden, die mit Alkali keine Färbung geben, bei der Zers. mit verd. HCl als Zersetzungsprod. das Phtalein selbst liefern. Vom o-Kresolsulfophtalein werden größere Mengen, vom Phenolphthalein höchstens nur Spuren unverändert im Harn ausgeschieden. Fluorescein wird schneller resorbiert und ist viel giftiger als das (kaum giftige) Phenolphthalein. — Die komplexe Verb. ist l. in absol. A., wird von SS. entsprechend ihrer Stärke (jedoch nicht in der Kälte) hydrolysiert, ebenso durch Mikroorganismen, Fermente (Speichel), nicht jedoch durch Leberextrakt. (Public Health and Marine Hospital Service of the U. S. Hygienic Lab. Bulletin Nr. 26. 23—29. Jan. Washington. Sep. v. Vf.) RONA.

Henri Coupin, *Über die Wirkung einiger Alkaloide in Hinsicht auf die Pollenschläuche*. Die meisten Alkaloide wirken stark giftig auf die Pollenschläuche; die Giftigkeit ist aber für Pollen verschiedener Art verschieden. — Dieselben Alkaloide, die bei einer bestimmten Konzentration giftig sind, können bei einer stärkeren Verdünnung für die Pollenschläuche als Nahrung dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 841—43. [2/4.*])
 ROMA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Kurt Wolf, *Bakteriologie*. Übersicht über die Arbeiten im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. 30. 367—69. 21/4.)
 BLOCH.

Ch. Bouchard u. Balthazard, *Wirkung der Radiumemanation auf chromogene Bakterien*. DORN, BAUMANN und VALENTINER haben die bakterizide Einw. der Radiumemanation auf pathogene Bakterien (Typhus-, Cholera-, Diphtheriebacillen) dargetan. Vf. untersuchte den Einfluß auf das Vermögen, Farbstoff zu erzeugen, und auf die Pathogenität einiger Bakterien, wie z. B. des Bac. prodigiosus, Bac. fluorescens, Bac. pyocyaneus. Die Verss. ergaben, daß der Prodigiosus je nach der Intensität der Emanation mehr oder weniger stark an der Farbstoffbildung gehindert wird; er wird auch bei starker Emanation getötet. Der B. fluorescens erleidet ebenfalls Hemmung in der Farbstofferzeugung; Wachstumshemmung tritt unter gewissen Bedingungen auch auf. — Der Pyocyaneus erleidet einige Wachstumsveränderungen, büßt seine Fähigkeit, Farbstoff zu bilden, mehr oder minder ein u. wird in seiner Virulenz sehr deutlich beeinflusst. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 819—23. [2/4.*])

PROSKAUER.

Manteufel, *Untersuchungen über die „Autotoxine“ (Conradi) und ihre Bedeutung als Ursache der Wachstumshemmung in Bakterienkulturen*. (Vgl. CONRADI, KURPJUWEIT, Münch. med. Wechr. 52. 1761; C. 1905. II. 1039.) Vf. legt dar, daß ein zwingender Beweis für die Existenz wachstumshemmender Stoffwechselprod. und vor allem ein Beweis, daß diese Stoffe als die wesentliche Ursache des Wachstumsstillstandes in Bakterienkulturen anzusehen seien, noch nicht erbracht ist. Es gewinnt vielmehr der Gedanke Berechtigung, daß ihre Existenz durch die infolge des Wachstums hervorgerufene Verarmung des Nährbodens an notwendigen assimilierbaren Stoffen vorgetäuscht wird. (Berl. klin. Wechr. 43. 313—18. 12/3. [12/1.] Halle a/S. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

Arthur Harden u. George Stanley Walpole, *Chemische Wirkung des Bacillus lactis aerogenes (Escherich) auf Glucose und Mannit: Produktion von 2,3-Butylenglykol u. Acetylmethylcarbinol*. Bei dem anaeroben Wachstum von *B. lactis aerogenes* auf einem 1% WITTE-Pepton u. 2% reine Glucose enthaltenden Medium in Ggw. von Kreide konnten, wie bei der Vergärung von Glucose durch *B. coli communis* (vgl. Proceedings Chem. Soc. 17. 57; C. 1901. I. 1061), Milchsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure, A., H und CO₂ erhalten werden, jedoch nur in einer etwa $\frac{2}{3}$ des Zuckerkohlenstoffs entsprechenden Menge. Das Verhältnis des H₂-Volumens zu dem CO₂-Volumen betrug ca. 0,5, während bei dem *B. coli comm.* diese Gase in annähernd gleichem Volumen produziert wurden. Die gebildete CO₂ beträgt 35,2—38% des Zuckers. Wurde die neutrale, die Gärungsprod. enthaltende Fl. bei 55° und unter vermindertem Druck zur Trockene eingedampft, mit A. extrahiert, so konnte aus der Lsg. durch fraktionierte Dest. eine bei 760 mm Druck bei 181—183° (korr.) sd., farblose Fl. (ca. 8 g aus 1 l 50 g Glucose enthaltendem Ausgangsmaterial) erhalten werden. Dieses neue Prod. (anscheinend ein Gemisch),

dessen Ausbeute aus 50 g Glucose mit Berücksichtigung der Verluste auf ca. 13,6 g veranschlagt werden kann, enthält 52,8% C und erstarrt in der Kälte zu einer durchscheinenden M., schm. unscharf bei ca. 28°. Ist optisch-aktiv $[\alpha]_D = 0,46-0,71$. Zus. der über Kalk getrockneten Substanz ist ungefähr die des *Butylenglykols*; sie reduziert FEHLINGSche Lsg. weder in der Kälte, noch in der Wärme. Daß die Substanz große Mengen 2,3-Butylenglykol, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, enthält, zeigt, daß beim Erhitzen der Fl. mit einer äth. Lsg. von Phenylisocyanat ein Gemisch von Urethanen entsteht. Die in A. wl. Fraktion (ca. 90%) hat die Zus. des *Diphenylurethans des Butylenglykols* ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$), wl. in k. A., Ä., Bzl., kristallisiert in Rosetten von Nadeln, F. 197—198° (unkorr.), mit Barytwasser oder NaOH gekocht, liefert es das ursprüngliche Glykol. Das *Monourethan*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$, ist leichter l. in k. A., kristallisiert in Nadeln, F. 100°. Ferner entsteht bei der Oxydation des rohen Glykols mit Br das *Diacetyl* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (Phenyllosazon, F. 242—242,8°, uncorr.).

Das Destillat der Fl., in welcher die Organismen wachsen, reduzierte FEHLINGSche Lsg. in der Kälte, gab mit Phenylhydrazin das Osazon des Diacetyls (F. 243°). Die Eigenschaften weisen auf die Ggw. von *Acetylmethylcarbinol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, im Destillat hin. Diese Verb. wurde nur in sehr geringer Menge gefunden. — Bei Einw. von *B. lactis aerogenes* auf *Mannit* konnte ebenfalls ein Unterschied in der Wrkg. gegen die von *B. coli* comm. beobachtet werden, das Defizit an Kohlenstoff betrug jedoch nur die Hälfte des bei der Glucose. Auch in diesem Falle wurden sowohl *Acetylmethylcarbinol* als ein Glykol, wenn auch in geringerer Menge als bei der Glucose, produziert. Sowohl *B. coli* comm. als auch *B. lactis aerogenes* bilden aus dem Mannit etwa zweimal soviel A. als aus der Glucose, was wohl von der Ggw. der Gruppe $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})$, die im Mannit zweimal vorkommt, abhängt. Die Menge der vom *B. lact. aerogenes* produzierten Menge A. war etwas höher, als die vom *B. coli* entwickelte. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 399 bis 405. 12/4. [1/2.*] LISTER Inst. Chemic. Lab.)

RONA.

Arthur Harden, *Über die Voges- und Proskauersche Reaktion für gewisse Bakterien*. Die von O. VOGES und B. PROSKAUER angegebene Rk. bei Wachstum von *Schweinepestbacillus* auf zuckerhaltigem Nährboden: das Auftreten eines fluoreszierenden Farbstoffs in alkal. Lsg. nach ca. 24 Stdn. (Z. f. Hyg. 28. 20; C. 98. II. 551), die auch bei anderen wenigen Bakterien gefunden wurde, ist, wie die Unterss. des Vfs. zunächst an *B. lactis aerogenes* zeigen, auf die Anwesenheit von *Acetylmethylcarbinol* (vgl. voranst. Ref.) zurückzuführen. Dieses wird in Ggw. von Alkali und Luft zu Diacetyl oxydiert, das mit einem Bestandteil des Peptonwassers unter B. einer rot fluoreszierenden Substanz reagiert. — *B. cloacae* (JORDAN), *B. mesentericus fuscus*, die auf glucosehaltigem Nährboden ebenfalls Äthylmethylcarbinol bilden, geben ebenfalls die Rk. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 424—25. 12/4. [1/2.*] LISTER Inst. Chemic. Lab.)

RONA.

v. Drigalski, *Über ein Verfahren zur Züchtung von Typhusbacillen aus Wasser und ihren Nachweis in Brunnenwasser*. Es werden nicht zu breite, cylindrische, 5—10 l haltende Kannen aus verzinnem Blech mit übergreifendem Deckel im Wasserdampf sterilisiert und unter aseptischen Kautelen mit dem verdächtigen W. gefüllt, von dem zur orientierenden Keimzählung Gelatineplatten angelegt werden. In den Kannen bleibt das W. nach Entfernung des Deckels in zerstreutem (nicht etwa direktem) Sonnenlicht 1—2 Tage bei 18—20° stehen; man entnimmt dann mit steriler Pipette von der Oberfläche des W. ein bis mehrere cem und sät diese auf je einer großen Agarplatte nach v. DRIGALSKI u. CONRADI (Z. f. Hyg. 39. 283; C. 190 2. II. 1282) aus. Ist das W. sehr schmutzig, so kommt nur 0,5—1

höchstens 2 ccm auf je eine Platte, von einem äußerlich klar erscheinenden W. kann man 5 und selbst mehr ccm auf eine Platte bringen, da eine große Zahl saprophytischer Wasserkeime auf dem Nährboden überhaupt nicht anwächst. Die Verteilung des W. auf der Agaroberfläche geschieht mittels des vom Vf. (l. c.) beschriebenen Spatels. Mit einer größeren Zahl von Platten gelingt es so, 100 ccm und mehr W. zur bakteriologischen Durchsicht zu bringen. Bei einem nicht sehr verunreinigten W. kommt man mit der Durchmusterung der 18–20 Stdn. bei 37° gehaltenen Platten oft sehr rasch und leicht zu Stande. Sind aber viele Fäulniskeime, viele zunächst „typhusähnliche“ Kolonien angegangen, so läßt man die Platten noch ein bis mehrere Tage stehen und durchmustert sie dann weiter. Die „typhusverdächtig“ aussehenden Kolonien werden mit hochwertigem Typhusserum agglutiniert.

Vf. schildert einige Fälle, in denen ihm der Nachweis von Typhusbacillen im W. von Brunnen gelungen war, das zur Entstehung von Typhusinfektionen geführt hatte. (Arbb. Kais. Ges.-A. 24. 68–76. Saarbrücken. Bakter. Unters.-Anst.) PROSK.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Th. Paul, W. Ohlmüller, R. Heise und Fr. Auerbach, *Untersuchungen über die Beschaffenheit des zur Versorgung der Haupt- und Residenzstadt Dessau benutzten Wassers, insbesondere über dessen Bleilösungsfähigkeit*. Die Abhandlung schildert den Betrieb u. die Beschaffenheit des zur Versorgung von Dessau benutzten Wassers u. kommt dann zur Ermittlung der Ursachen der bleilösenden Eigenschaft des W. und zur Beseitigung dieses Mißstandes. Um das Dessauer W. auf seine Einw. auf Blei hin zu prüfen, wurde dasselbe aus einem 60 l fassenden Ballon durch einen Heber in einen mit Bleispänen gefüllten Cylinder von unten herein und am oberen Ende durch ein Kapillarrohr in eine Maßflasche hereinfließen gelassen. Die Temperatur des Einwirkungszyllinders wurde in einem mittels Kühlschlange versehenen Wassergefäßes konstant erhalten. Die Bleispäne waren dünne Bänder. Es zeigte sich bei Kontrollen, daß infolge der stets gleichen Versuchsbedingungen (Bleioberfläche, Durchflusgeschwindigkeit, Temperatur etc.) die Werte der bei den verschiedenen Versuchsreihen gel. Pb-Mengen unter sich streng vergleichbar waren; dagegen dürfen sie nicht mit den von anderen Beobachtern bei anderweitigen Versuchsbedingungen gefundenen Resultaten zusammengestellt werden. Die Best. des Pb geschah mittels der von B. KÜHN (vgl. nachstehendes Ref.) ausgearbeiteten Methode. Zur Best. der freien CO_2 und Hydrocarbonate diente das Verf. von C. A. SEYLER (Chem. News 70. 82; C. 1894. II. 958).

Das Bleilösungsvermögen der Dessauer Rohwässer (welche weiche Wässer vorstellen) wird durch die Aufnahme von O bei der Berührung mit atmosphärischer Luft erhöht; bei gleichzeitiger Ggw. von O u. freier CO_2 , also in dem enteisenen „Reinwasser“ nimmt das Bleilösungsvermögen mit sinkendem Gehalt an freier CO_2 ab. Durch Zusatz von Natronlauge wird eine beträchtliche Herabsetzung der bleilösenden Kraft des Dessauer Reinwassers bewirkt. Jedoch übt die freie CO_2 selbst in denjenigen Mengen, welche bei der praktischen Ausführung dieses Verf. (Zusatz von NaOH) in dem W. verbleiben, noch einen merklichen Einfluß auf die Menge des in Lsg. gehenden Pb aus.

Weiter wurde festgestellt, daß durch die chem. Bindung der freien CO_2 mittels Natronlauge oder Soda die Bleilösungsfähigkeit des enteisenen W. weiter herabgesetzt werden kann, als durch die ausschließliche Entfernung derselben mittels Durchlüftung. Die Verwendung von Soda hatte keinen sicher erkennbaren Unterschied gegenüber der NaOH ergeben. Nach Bindung der freien CO_2 wurde von

dem enteistenen W. unter den gegebenen Bedingungen etwa 0,3 mg Pb im l gel. Die freie CO_2 in denjenigen Mengen, wie sie bei der praktischen Ausführung des Verf. unter den in Dessau gegebenen Betriebsverhältnissen zurückbleiben, übte bereits einen bemerkenswerten Einfluss auf die Bleilösungsfähigkeit des „korrigierten“ Leitungswassers aus. Durch die sachgemäße Anwendung von NaOH zur Verminderung der Pb-lösenden Eigenschaft des W. sind nachteilige Einflüsse auf die Gesundheit der Bewohner nicht zu befürchten, sofern die Lauge vor ihrer Anwendung auf etwaige Verunreinigungen gesundheitsschädlicher Art geprüft wird. Die Vorschrift des Dessauer Magistrats, Wasser, das längere Zeit in den bleierncn Hausanschlusleitungen gestanden hat, zu Genusszwecken nicht zu benutzen, sollte auch fernerhin aufrecht erhalten werden.

Im Anhang zu dieser Arbeit werden Vers. zur Theorie der Pb-Lsg. in W. mitgeteilt, u. zwar zunächst über das Verhalten von Pb gegen reines, O-haltiges W. Es zeigte sich, dass die Menge des gel. Pb zuerst mit der O-Konzentration zunimmt, um dann plötzlich wieder herabzugehen. Da diese Löslichkeit von der Durchflusgeschwindigkeit des W. unabhängig ist, so scheint es sich um eine „Sättigungskonzentration“ zu handeln, und die zuerst erhaltenen höheren Bleilöslichkeiten sind „Übersättigungserscheinungen“ zuzuschreiben. Unter dem Einfluss gel. freier CO_2 war, gegenüber dem CO_2 -freien W., die gel. Pb-Menge auf etwa den 10. Teil herabgedrückt worden. Es ist daher anzunehmen, dass es sich um Sättigung an einem andern bedeutend schwerer l. „Bodenkörper“ (d. h. einem festen Körper, der sich in seiner gesättigten Lsg. befindet) handelt, u. zwar um eine CO_2 -haltige Pb-Verb., wobei es dahingestellt bleibt, ob das n. PbCO_3 oder ein basisches Salz vorliegt. — Die Betrachtungen über den Einfluss von gel. CO_2 u. NaHCO_3 auf die Pb lösende Eigenschaft des W. kommen zu dem Schlusse, dass in den Dessauer Wässern aufer der CO_2 und ihren Salzen auch noch andere gel. Stoffe eine Rolle spielen; hierzu gehören die Sulfate. Der größere Teil des von den Dessauer Wässern gel. Pb hängt danach gar nicht direkt mit der Wrkg. der CO_2 und ihrer Salze zusammen, sondern ist auf die gleichzeitige Ggw. anderer Stoffe zurückzuführen. Der durch die Bindung der CO_2 mittels NaOH erfolgte günstige Einfluss erklärt sich dadurch, dass die Mengen der undissociierten Pb-Salze (PbSO_4 , PbCl_2 , etc.) gesetzmäßig mit mit der Konzentration der Pb-Ionen verknüpft sind; wird diese herabgedrückt, so muss auch die Menge der undissociierten Pb-Salze verringert werden und damit auch die Gesamtleilöselichkeit sinken. (Arbb. Kais. Ges.-A. 23. 333—88.) PROSK.

B. Kühn, Über den Nachweis und die Bestimmung kleinster Mengen Blei im Wasser. Nach einem Überblick über die verschiedenen Verf. zum Nachweise und zur Best. des Pb im W. berichtet Vf. über eigene Verss. Von den beiden zur Best. kleinster Pb-Mengen im Trinkw. geprüften Methoden hat sich die mafanalytische besser bewährt, als die gewichtsanalytische. Bei dem gewichtsanalytischen Verf. fallen die Fehler, welche durch nicht vollständige Fällung des PbSO_4 durch Veraschen des Filters u. durch Wägung bedingt werden, in Anbetracht der geringen Mengen des zu ermittelnden Pb zu erheblich ins Gewicht. Das volumetrische Verf. ist von diesen Fehlern frei. Wegen der Verluste, die beim Glühen von Pb-Verbb. in Ggw. organ. Stoffe eintreten, ist bei dem volumetrischen Verf. die Veraschung des Papierfilters, welches zur Aufnahme des aus dem W. gefällten PbS dient, zu verwerfen; auch die Extraktion des Filters mittels HNO_3 hat neue Fehlerquellen zeitigt. Am besten zur Filtration hat sich ein Filter aus Asbest bewährt, welches eine vorzügliche Adsorptionskraft für das in W. kolloidal gel. PbS zeigt.

Vf. verfährt so, dass zu 4—5 l des zu untersuchenden W. eine unmittelbar vor dem Gebrauch gemischte Lsg. von 25 ccm Eg. und 500 ccm einer Na_2S -Lsg. (8 : 500) gesetzt werden. Um das kolloidal ausfallende PbS zu filtrieren, wird die

Zusammenballung des Niederschlags durch Zusatz von 100 g NaNO_3 , befördert und die Fl. mit 2 g gereinigten kurzfasrigen Asbest geschüttelt, worauf sich der kolloidale Nd. vollständig auf der Oberfläche des Asbests festsetzt. Der Asbest mit dem PbS wird hierauf durch ein gleichfalls aus Asbestfasern hergestelltes Filter unter Anwendung der Saugpumpe abfiltriert, das auf dem Filter befindliche PbS durch H_2O_2 , dem eine geringe Menge HNO_3 zugefügt ist, zu PbSO_4 oxydiert und letzteres in Natriumacetatlsg. aufgelöst. Die weitere Ausführung der Best. deckt sich im Prinzip mit dem von W. DIEHL und G. TOPF (DINGL. Pol. J. 246. 196; Z. f. anal. Ch. 26. 137. 277) angegebenen Verf. Das in natriumacetathaltiger Lsg. befindliche PbSO_4 wird durch Bromwasser in PbO_2 übergeführt und dieses zur Abscheidung einer äquivalenten Menge Jod mit einer Lsg. von KJ und Natriumacetat, die mit Essigsäure angesäuert ist, übergossen. Die Jodlsg. wird mit überschüssiger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. von bekanntem Gehalt versetzt u. der Überschufs mit $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. zurücktitriert.

Nach diesem „Asbest-, Schüttel- u. Filtrierverf.“ u. mittels der maßanalytischen, jodometrischen Methode läßt sich das Pb im Trinkwasser., ohne letzteres einzudampfen, bis auf weniger als 0,1 mg auf 1 l W. genau ermitteln.

Das Verf. von G. FRERICHS (Apoth.-Ztg. 17. 884), mittels Watte das Pb aus W. zurückzuhalten, ist zur quantitativen Best. des Pb im Trinkwasser unzuverlässig. Die Adsorptionskraft der Watte ist von der Art und Zus. des Pb -haltigen W. wesentlich abhängig; die sog. reinen Verbandwatten verschiedener Herkunft zeigten ein voneinander abweichendes, mehr oder minder unvollkommenes Adsorptionsvermögen für das gel. Pb . (Arbb. Kais. Ges.-A. 23. 389—420.) PROSKAUER.

Richard Trommsdorff, *Die Milchleukocytenprobe*. In der Milch sind schon häufig Streptokokken aufgefunden, und ist darauf die Ursache der Säuglingsenteritis zurückgeführt worden. Gelegentlich gemeinschaftlich mit RULLMANN ausgeführter milchhygienischer Unterss. hat Vf. dem Streptokokkengehalt der Milch besondere Aufmerksamkeit zugewandt, wobei die Angabe BERGEYS (Commonwealth of Pennsylvania, Dep. of agric. Bull. 1904. Nr. 125) nachgeprüft wurde, nach welcher ein Parallelismus zwischen der Höhe des Gehaltes der Milch an Leukocyten und Streptokokken bestehen soll. BERGEY verfuhr so, dafs er 10 ccm Milch centrifugierte, von dem Bodensatz Ausstrichpräparate machte und diese dann, nachdem er mit Chlf. das Fett entzogen und dieselben gefärbt hatte, mittels einer $\frac{1}{12}$ -Öl-immersion untersuchte. Fanden sich nun in einem Gesichtsfelde mehr als 10 Leukocyten, so ergab regelmäfsig das Plattenkulturverf. einen hohen Streptokokkengehalt der betreffenden Milch.

Vf. ist in Gemeinschaft mit W. Rullmann so verfahren, dafs er eine genau gemessene kleine Menge Milch (0,1—5 ccm) mittels einer Centrifuge (mit ca. 1200 Umdrehungen in der Minute) einige Minuten ausschleudert, und zwar in einem Gläschen, das unten in eine geeichte Kapillare ausläuft. Die Eichung gestattet, Mengen von 0,001—0,02 ccm in Abständen von je 0,001 bequem abzulesen. Unterss. von den aus einzelnen Vierteln des Kuheuters direkt entnommenen Milchproben, sowie von Gesamtmischmilch einer Kuh ergaben eine Bestätigung der BERGEYSchen Angaben. Bei einem Leukocytengehalt von nicht mehr als etwa höchstens 10:10000, d. i. 1 ccm auf 1 l war in der Regel der Streptokokkengehalt ein niedriger; meist schwankte der Leukocytengehalt nur zwischen Spuren bis ca. 4:10000.

Nach den Beobachtungen des Vfs. sollte man Kühe, deren Mischmilch mehr als 1 Vol.-% Leukocyten enthält, als „mastitiskrank-verdächtig“ betrachten; steigt der Gehalt an Leukocyten der Mischmilch aber auf 2 Vol.-%, dann liegt wohl sicher eine Erkrankung des Euters vor.

Für die groÙe Praxis eignen sich besser Centrifugiergläschen, die 10 ccm Milch

zu behandeln gestatten, und die in dem ausgezogenen Ende 2 Marken, entsprechend einem Leukocytegehalt von 1, bzw. 2 Vol.-%₀₀, tragen.

Vf. bezeichnet es als erstrebenswert, die Milch mastitiskranker Kühe als Genuß-, mindestens als Kindermilch auszuschalten. Da wahrscheinlich die Erkrankung des Euters auf eine Infektion durch die Hände der Melker zurückzuführen ist, so wird das beste Gegenmittel die größte Reinlichkeit beim Melkgeschäft sein.

Bemerkenswert ist noch, daß der Milch mastitiskranker Kühe eine sehr hohe bakterizide Kraft zukommt, die wahrscheinlich mit dem hohen Leukocytegehalt derselben im Zusammenhang steht. Auch bedingt dieser scheinbar einen veränderten Ausfall der sogenannten Alkoholprobe. (Münch. med. Wchscr. 53. 541—43. 20/3. München. Hyg. Inst.)
PROSKAUER.

W. Rullmann, *Die Trommsdorffsche Milcheiterprobe*. Vf. berichtet über seine gemeinschaftlich mit B. Trommsdorff ausgeführten Verss. (vgl. vorsteh. Referat). (Milch-Ztg. 35. 157—58. 7/4. München.)
PROSKAUER.

Percy Waentig, *Über den Gehalt des Kaffeetränkes an Kaffein und die Verfahren zu seiner Ermittlung*. Die Unters. wurde im Anschluß an die vom Kaiserl. Gesundheitsamte herausgegebene Denkschrift: „Der Kaffee, gemeinfalsche Darstellung der Gewinnung, Verwertung und Beurteilung des Kaffees und seiner Ersatzstoffe“ (Berlin 1903) ausgeführt, um die bisher wenig geklärte Frage nach dem durchschnittlichen Gehalt einer Tasse Kaffee an Kaffein zu beantworten. Nach Schilderung der Ergebnisse von Nachprüfungen über die Verf. zur Best. des Kaffeins im Kaffee von HILGER und JUCKENACK, KELLER, J. KATZ werden die vom Vf. an der letztgenannten Methode vorgenommenen Abänderungen ausführlich geschildert. Das Verf. von KATZ (Arch. der Pharm. 242. 42; C. 1904. I. 829) hat sich dabei besonders dann als brauchbar erwiesen, wenn man mit reinem CCl₄ an Stelle von Chlf. die Extraktion der wss. Kaffeinlsgg. im Perforator vornahm. Eine Vereinfachung der Methode zwecks Zeitersparnis ist, ohne die Genauigkeit der Ergebnisse zu gefährden, bisher nicht möglich gewesen. Mit diesem Verf. konnte die Aufgabe vorliegender Unterss. gelöst und hierdurch das bereits von J. KATZ gewonnene Ergebnis bestätigt und erweitert werden.

Aus den Verss. hat sich ergeben, daß eine Tasse Kaffee von 150 g, hergestellt aus einem Aufguß von 300 g W. auf 15 g möglichst fein gemahlene Kaffees von mittlerem Kaffeingehalt, je nach der Bereitungsweise 0,06—0,1 g Kaffein enthält. Berücksichtigt man, daß einerseits der Kaffeingehalt der Kaffeebohne nach neuesten Erfahrungen (BALLAND, J. Pharm. Chim. [6] 20. 543; C. 1905. I. 470) innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankt und in geröstetem Kaffee bis über 4% steigen kann, daß andererseits die zu einer bestimmten Menge Aufguß erforderliche Kaffeemenge aus geschmacklichen und ökonomischen Rücksichten sehr verschieden gewählt wird, so würde man das Ergebnis der Unters. dahin zusammenzufassen haben, daß die in einer Tasse Kaffee mittlerer Größe enthaltene Kaffeemenge schwerlich 0,5 g, also die nach dem Deutschen Arzneibuche zulässige Einzelgabe, überschreiten, gewöhnlich aber innerhalb der oben angegebenen, experimentell ermittelten Grenzen liegen wird. (Arbb. Kais. Ges.-A. 23. 315—32.)
PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Über den Einfluß der Viskosität bei Silikatschmelzen*. Vf. betont, daß die Angaben der einzelnen Forscher hinsichtlich der FF. zwar stark abweichen, daß aber die Reihenfolge als das wichtigere Moment übereinstimmt. Hinsichtlich

der Ausscheidungsfolge ist die Viskosität von großem Einfluss. Bei einer großen Anzahl noch nicht veröffentlichter Verss. fand Vf., daß sehr häufig der untere Erweichungspunkt mit dem ersten Erstarrungspunkt (erste Kristallbildung) übereinstimmt, und daß sich ROSENBUSCH'S Kristallisationsfolge als im allgemeinen richtig erweist. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 193—98. 1/4.) HAZARD.

Thomas Vipond Barker, *Beiträge zur Theorie des Isomorphismus, begründet auf Versuche über das regelmäßige Wachstum von Kristallen eines Stoffes auf denen eines anderen.* Das parallele Wachstum von NaNO_3 auf Spaltflächen von Kalkspat ist unabhängig von der Form und Beschaffenheit des letzteren, wenn die Spaltfläche nur frisch und gut ist. Der Einfluss eines Magnetfeldes auf die Orientierung der Kristalle ist völlig negativ. Auf anderen Kristallen der Kalkspatgruppe, z. B. auf Dolomit, konnte kein paralleles oder reguläres Wachstum erzielt werden. Dieses Mißlingen ist wahrscheinlich durch die Ungleichheit des Molekularvolumens und der topischen Achsen bedingt. Dementsprechend wachsen KMnO_4 und KClO_4 parallel auf Baryt, Cölestin und Anglesit, während dies die Perchlorate von Rb, Cs, NH_4 und Tl und die Permanganate von Rb, Cs und NH_4 nicht tun. Wiederum ist die Ähnlichkeit der Molekularvolumina und nicht die der Winkel oder Achsenverhältnisse maßgebend. Da Calcit Übersättigung in Lsgg. von NaNO_3 aufhebt, so scheinen Stoffe gleicher Struktur auch isomorph zu sein, selbst wenn sie keine Mischkristalle bilden. Ferner wurde paralleles Wachstum beobachtet von KBr, KJ, KNO_3 und NaNO_3 auf Glimmer, von Hydrochinon auf Kalkspat, und aller Perchlorate und Permanganate aufeinander, dagegen nicht von kubischen Salzen auf kubischen Mineralien und von KNO_3 auf Aragonit. Paare von isomorphen Salzen, deren Molekularvolumina nahezu identisch sind, bilden vorzugsweise Schichtkristalle. (Proceedings Chem. Soc. 22. 112—13. [30/3.*]) SACKUR.

G. Friedel, *Über den Boleit und verwandte Mineralien. Cumengeit.* Dunkelindigoblaue, ganz schwach polychroitische, quadratische Oktaeder mit (110) u. (001). Die durchaus homogenen, nie verzwilligten tetragonalen Individuen spalten nach dem Oktaeder, unvollkommen auch nach den anderen Flächen, $c:a = 1,625$, $D^{187} 4,67$, optisch negativ. Analyse 1. entsprechend der Formel $4\text{PbCl}_2, 4\text{CuO}, 5\text{H}_2\text{O}$. — *Boleit.* Tief indigoblaue, im Dünnschliff grünlich durchscheinende Würfel, mitunter in Kombination mit dem regulären Oktaeder und dem Rhombendodekaeder, spaltbar parallel den Würfelflächen. Die Kristalle bestehen aus zwei Zonen, einer centralen, fast isotropen, sich dem Leucit ähnlich verhaltenden, und einer äußeren einachsigen, negativ doppelbrechenden, in optischer Hinsicht wenig homogenen. In letzterer sind nicht selten Schalen mit würfelförmigen Umrisen eingeschaltet, welche das optische Verhalten der Kernsubstanz besitzen. Übrigens gehen beide Zonen ohne scharfe Abgrenzung ineinander über. Aus den komplizierten Spaltungsverhältnissen schließt Vf. auf das quadratische Kristallsystem. $D^{187} 5,05$. Aus den Analysen 2. des Kernes u. 3. der Schale geht hervor, daß beide Zonen chemisch identisch sind, und die Formel für beide $9\text{PbCl}_2, 8\text{CaO}, 3\text{AgCl}, 9\text{H}_2\text{O}$ lautet. — *Pseudoboleit.* Das dem Boleit äußerlich ähnliche, stets mit ihm, häufig auch mit dem Cumengeit verwachsene Mineral ist einachsigt negativ und besitzt basische, sowie oktaedrische Spaltbarkeit. $D^{17} 4,996$. Die, wie aus dem Ag-Gehalt hervorgeht, etwas boleithaltige Substanz hatte die Zus. 4. Auf reine Substanz berechnet, würde die Formel etwa $5\text{PbCl}_2, 4\text{CuO}, 6\text{H}_2\text{O}$ lauten. Wegen der Art der Verwachsung dieses Minerals mit den zwei vorigen, sowie wegen der kristallographischen ausführlichen Besprechung der neue Belege für die MALLARD'Sche Theorie bieten den drei Mineralien sei auf das Original verwiesen.

	Pb	Cl	AgCl	Cu	H ₂ O	Rückstand	Summe
1.	54,47	19,03	—	20,27	5,90	0,19	99,86
2.	49,16	17,04	12,03	17,17	4,35	0,21	99,96
3.	49,52	17,28	11,16	17,20	4,35	0,25	99,76
4.	53,5	20,2	1,6	16,5	4,67	0,8	—

(Bull. Soc. franç. Minéral. 29. 14—55. [8/2.*])

HAZARD.

P. Gaubert, *Pyromorphit von Issy-l'Évêque (Saône et Loire)*. Das bei Issy-l'Évêque das Ausgehende von in kristallinen Gesteinen aufsetzenden dünnen Gängen von Bleiglanz bildende Erz ist aus der Zers. des letzteren hervorgegangen, und hat dabei zugleich eine Zufuhr von Radium erhalten. Die kleinen, grünen u. gelben Kristalle sind arsenfrei. (Bull. Soc. franç. Minéral. 29. 56—58. Februar.)

HAZARD.

P. Gaubert, *Allanit von Jersey*. Der Orthit ist auf Jersey makroskopischer Graunitbestandteil, besitzt jedoch, da er Quarz- und Feldspatindividuen umrandet, keine meßbaren Kristallumrisse. (Bull. Soc. franç. Minéral. 29. 55—56. Februar.)

HAZARD.

A. Sachs, *Die Kristallform der Nickelblüte*. Vf. fand bei Cabrerit von Laurium Härte 1, D. 3,0104, das monokline System (0,82386:1:0,77672, $\beta = 106^{\circ}29'$, demnach Isomorphie mit Köttigit, Symplesit, Hörnesit, Vivianit u. Bobierit) und die Zus. 40,45 As₂O₅, 26,97 NiO, Sp. CoO, 6,16 MgO, 1,10 FeO, 25,26 H₂O. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 198—200. 1/4.)

HAZARD.

Federico Millosevich, *Über einige Mineralien von Val d'Aosta*. Im Anschluss an seine Unterss. über den Danburit (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. I. 197; C. 1904. I. 1287) beschreibt Vf. a) Rodochrosit von San Barthélemy, dessen V. in Italien sehr selten scheint. Die untersuchten Kristalle zeigten die in der Reihe der rhomboedrischen Carbonate üblichen Formen, das Rhomboeder {100} mit gekrümmten Flächen. Bei kleinen Rhomboedern mit ziemlich ebenen, vollkommenen Flächen wurde der Winkel zu $73^{\circ}10'$ gemessen, berechnet nach SANSONI zu $73^{\circ}0'$. Die violettrosa, an der Oberfläche durch Zers. dunkler gefärbten Kristalle enthielten in Prozenten 56,0 MnO, 2,04 FeO, 3,33 CaO, Spuren MgO und (ber. aus der Differenz) 38,63 CO₂, bzw. 90,76 MnCO₃, 3,29 FeCO₃, 5,95 CaCO₃ und Spuren MgCO₃. Sie ähneln daher im Aussehen und in ihrer Zus. denen von Kapnik in Ungarn. Begleitet sind diese Kristalle von kleinen Quarz- und Albitkristallen. Amorphes MnCO₃ findet sich vielfach im Manganvorkommen von San Barthélemy, manchmal grün durch Epidot, manchmal mehr graulich gefärbt durch beträchtliche Mengen von CaCO₃. Auch die Ggw. einer im Felsen sich findenden gelbroten Blende ist noch hervorzuheben. — b) Kristallisiertes Gold von Pralorgnan (San Marcel). Im Bergwerk von Pralorgnan ist Gold bisher nicht beobachtet worden. Es sind sehr kleine Kriställchen; an dem größten unter ihnen — Durchmesser noch unter 1 mm — wurden die folgenden Formen beobachtet: {110}, {111}, {100}, {211}. Das V. der letztgenannten Form {211} bei Gold ist bekanntlich von DANA (VI. Aufl., 1899, S. 14) angezweifelt worden. — c) Titanhaltiger Hämatit von Pralorgnan (San Marcel). Vergesellschaftet mit goldhaltigem Albit findet sich titanhaltiger Hämatit, seltener auch in Kristallen, die meist einzig aus der Base {111} u. einem hexagonalen Prisma bestehen, manchmal aber auch die folgenden Formen: {111}, {101}, {211}, {100}, {311} zeigen. Der Winkel {111}: {311} wurde zu $32^{\circ}28'$ gemessen, berechnet nach KOKSCHAROW $32^{\circ}14\frac{1}{2}'$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 317—21. 18/3.* Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.)

ROTH-Breslau.

Ernst Maier, *Die Goldseifen des Amgun-Gebietes*. Keinerlei Anzeichen sprechen dafür, daß innerhalb der Seifen mit dem Gold chemische Reinigungsprozesse vorgekommen sind, wie solche von POŠEPNY, DEVEREUX u. a. angenommen wurden. Was die primäre Lagerstätte anlangt, so stammt das grobe Gold sicher alles aus Quarz, der die Phyllite des in Rede stehenden ostsibirischen Gebietes durchsetzt oder Nester in ihnen bildet. Außerdem wurde das Edelmetall in feiner Verteilung und stark wechselnder Menge (0—52,3 g pro Tonne) auch in zersetzten u. frischen Phylliten selbst nachgewiesen, es liefs sich aber nicht feststellen, in welcher Weise es in denselben gebunden ist. In dem bald reichlich vorhandenen, bald fast fehlenden Pyrit wurde ein schwacher Goldgehalt konstatiert, jedenfalls spricht alles dafür, daß das Au erst durch die Verwitterung und Zers. frei wird, aber noch auf primärer Lagerstätte ähnlich wie im eisernen Hut sich zu größeren Blättchen und Klümpchen zusammenballt. Das Gold wird stets von der Primaska, einem tonigen mechanischen Zerstörungsprod. der Schiefer, begleitet. Bezüglich der Art, wie Vf. die Anreicherung des Goldes in den Seifen nach der Tiefe zu als mechanischen Prozeß erklärt, sei auf das Original verwiesen. (Z. f. prakt. Geologie 14. 101 bis 129. 22/3.) ETZOLD.

J. Soellner, *Über das Vorkommen und die Verbreitung von Aenigmatit in basaltischen Gesteinen*. Vf. läßt den von ihm (Jahrb. d. Kgl. preufs. geol. Landesanst. 1901. 22) vorgeschlagenen Namen *Pikotitbasalt* fallen u. schlägt dafür vor, *Aenigmatitbasalte* zu unterscheiden, da ersteres Mineral wesentlich gegen letzteres zurücktritt. Er fand diese Varietät an vielen Orten der Rhön, aber auch in der Pfalz, in Schlesien, Böhmen u. Schweden. Ferner konnte er konstatieren, daß die bekannten pleochroitischen Umschmelzungsprod. der basaltischen Hornblende aus Aenigmatit bestehen (z. B. Hohe Wostray bei Aufsig). (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 206—8. 1/4.) HAZARD.

A. Johnsen, *Tammanns Schmelzversuche und die modernen Vulkanhypothesen*. Vf. legt dar, wie TAMMANN'S Schmelzverss. sowohl die Existenz der von den modernen Vulkanhypothesen vorausgesetzten peripheren Magmaherde wie das Auftreten vulkanischer Ausbrüche erklären können. (Naturw. Rundsch. 21. 185—87. 12/4.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Ernst Schäfer, *Vergleichende Untersuchung über die Aufschliessung von arsen-, antimon- und schwefelhaltigen Erzen im Chlor- und Brom-(Kohlensäure)-Strome zum Zwecke der quantitativen Analyse*. JANNASCH (Prakt. Leitfaden d. Gew.-Anal. 2. Aufl. S. 224) empfiehlt, die von BERZELIUS eingeführte, von H. ROSE vertiefte Chloraufschliessung durch die von BRAND (Z. f. anal. Ch. 26. 222) vorgeschlagene, von JANNASCH selbst (J. f. pr. Chem. [2] 40. 230. 237; Z. f. anal. Ch. 33. 67) weiter ausgearbeitete Aufschliessung mittels Brom zu ersetzen. Zwecks vergleichender Unters. und Beurteilung der beiden Methoden, zwecks Prüfung der Vorzüge der Anwendung von Br und zwecks Aufklärung des verschiedenen Verhaltens der Mineralien gegen Cl behandelte der Vf. verschiedene Erze und Mineralien unter gleichen Bedingungen mit Cl-Gas und mit Br-Dampf und gelangte bei zunächst orientierenden qualitativen Verss. zu folgenden Abstufungen nach dem Verhalten gegen die Halogene:

1. Gruppe: spielend leicht mit Cl, etwas schwieriger mit Br reagierten: a) die einfachen Sulfide von As, Sb und Fe, b) die Verb. dieser Sulfide mit basischen Metallen (Fahlerz, Rotgültigerz, Bournonit). Die Zers. dieser Erze war immer von

Wärmeentw. begleitet und bei niederer Temperatur innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde (bei $\frac{1}{2}$ g Substanz) bei langsamem Cl-Strom, innerhalb 1 Stunde bei lebhafterer Zufuhr von Br-Dampf (mittels CO_2 -Stromes), vollständig.

2. Gruppe: Ohne Wärmeentw. und langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Wärmezufuhr, ließen sich vollständig zersetzen: Zinnober, Kupferkies, Bornit, Speiskobalt, Löllingit, Ullmannit. — Br reagierte langsamer und schlechter als Cl.

3. Gruppe: Nur bei starker Erwärmung und oft unvollständig wurden von beiden Halogenen zers.: Arsenkies, Bleiglanz, Kupferglanz, Zinkblende, Kobaltglanz, Kupfernickel. — Bei sehr starker Erwärmung, also bei Temperaturen bis zu dunkler Rotglut, gelang die Aufschliessung fast immer mit Cl, im Br-Strom häufig nicht.

Warum gerade die Sulfide von As, Sb und Fe und ihre Verbb. mit Schwermetallen von den Halogenen besonders leicht zers. werden, rührt vielleicht daher, daß bei Sb u. Fe die halogenübertragenden Verbb. SbCl_5 u. FeCl_3 gebildet werden, naheliegender und wahrscheinlicher aber ist, daß mit Cl flüchtige Körper gebildet werden, die aus der Masse austreten, Poren, Lücken entstehen lassen, welche vom darüber geleitetem Halogen sofort ausgefüllt werden u. so die Zers. ungemein befördern. Sind nur wenige Prodd. flüchtig, so ist die Zers. viel schwieriger, da die nicht flüchtigen Bestandteile die Aufschliessung der übrigen Substanzen hemmen. — Die qualitative Prüfung hat also gezeigt, daß alle sulfidischen Erze unter bestimmten Bedingungen durch Cl oder Br aufschliessbar sind, und daß ein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden Halogenen nicht besteht; Cl wirkt energischer, liefert zum Teil auch leichter flüchtige Zersetzungsprodd. als Br, bei welchem längere Zeit und höhere Temperaturen nötig sind und häufiger die Aufschliessung unvollständig bleibt.

Die quantitative Prüfung — die Versuchsdauer war in allen Fällen 1 Stde., doch wurde der Br- CO_2 -Strom fast doppelt so rasch gehen gelassen u. dabei etwas stärker erwärmt; Einzelheiten sind aus dem Original zu entnehmen — ergab, daß eine große Anzahl von leicht aufschliessbaren Mineralien (Fahlerz, Quecksilberfahlerz, Antimonit, Bournonit, Rotgültigerz, Zinnober und Speiskobalt) durch Br ebensogut aufgeschlossen werden kann, als durch Cl, schwer zersetzbare Erze — zumeist einfache Sulfide von Schwermetallen, wie *Schweifelkies, Arsenkies, Bleiglanz, Kobaltglanz* — aber sicherer und schneller durch Cl aufgeschlossen werden; es hängt jedoch vom Gehalt an Verunreinigungen (As- und Sb-Verbb.) ab, ob sich diese Aufschliessungsmethode überhaupt empfiehlt. — In Bezug auf die Trennung flüchtiger Zersetzungsprodd. von nicht flüchtigen, worin JANNASCH den hauptsächlichen Vorzug des Bromverf. erblickt, ist zwar in einzelnen Fällen mit Br eine bessere Trennung der flüchtigen Zersetzungsprodd. von Fe und Pb zu erreichen, im Interesse einer sicheren quantitativen Aufschliessung muß aber meistens auf diesen Vorteil verzichtet werden. Nur für die Analyse von sehr reinem, As- und Sb-freiem Bleiglanz wäre Br vorzuziehen, jedoch ist die nasse Aufschliessung mit konz. HCl hier bequemer.

Im Großen und Ganzen hat sich nirgends ein absoluter und unbestreitbarer Vorzug der Brommethode erkennen lassen, dagegen wurden wesentliche Mängel gegenüber dem alten Verf. aufgedeckt; sie versagt bei schwerer aufschliessbaren Erzen häufig, während unter denselben Bedingungen Cl sehr brauchbare Resultate liefert; sie erfordert stets längere Zeit und einen lebhafteren Gasstrom, was mitunter Stockungen im Entwicklungssapp. und unvollkommene Trocknung zur Folge hat. Das Trocknen und Reinigen der Bromflüssigkeit ist unangenehm, die Korkstopfen sind bei der Br-Methode gewöhnlich nach dem zweiten Gebrauch ruiniert, während der App. beim Aufschließen mit Cl 3–4-mal verwendet werden kann. Die Br-

Methode ist daher kaum „einfacher, angenehmer, rationeller u. genauer“, sie kann zur Not in den meisten Fällen für die Cl-Methode angewendet werden.

Durch die Unters. wurden aber auch die großen Vorteile, welche die Aufschliessung im Cl-Strom bei der Analyse der meisten Erze gewährleistet, in ein helleres Licht gerückt und gezeigt, daß schlechtweg jedes sulfidische Erz und Hüttenprod. durch Cl-Gas in sehr kurzer Zeit aufgeschlossen werden kann. Es ist nach dem oben Mitgetheilten nur dafür zu sorgen, daß die Erzprobe bei schwer zersetzbarem Material in der allerfeinsten Pulverform angewendet wird (es dürfen keine glänzenden Partikel mehr zu sehen sein), daß das Erz während der ganzen Einwirkung ein gleichmäßiges, lockeres Pulver bleibt. Letztere Eigenschaft verschwindet, wenn die Substanz so stark erhitzt wird, daß sie zusammenschmilzt; sie muß in diesem Falle, um brauchbar zers. zu werden, andauernd im Schmelzen erhalten werden. — Bei leicht aufschließbaren Erzen muß die Zers. bei tiefer Temperatur durchgeführt werden, weil gewöhnlich der Prozeß selbst Wärme entwickelt und sehr energisch verläuft; eine Erwärmung ist nur am Ende der Rk. erforderlich, um die letzten flüchtigen Anteile überzutreiben. Bei den einfachen *Sulfiden*, die wenig oder keine Beimengungen der Sulfide von As und Sb enthalten, muß aber überschüssiges Reagens angewandt und länger u. höher erhitzt werden.

Die vorteilhafteste Anordnung zum Aufschließen mit Cl ist der App. Fig. 53.

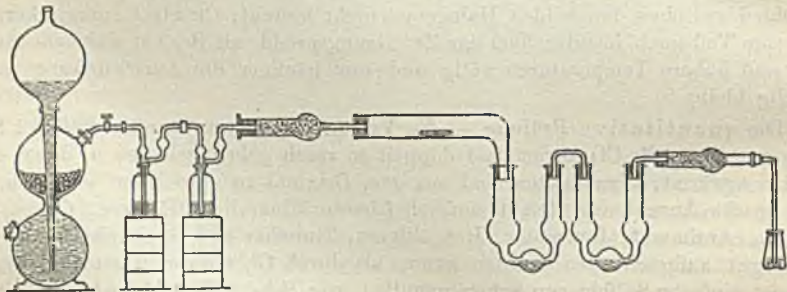


Fig. 53.

Das im gut schließenden Kippenschen Apparat aus Chlorkalkwürfeln entwickelte Gas durchstreicht in langsamem Strome die beiden mit W., bezw. konz. H_2SO_4 gefüllten Waschflaschen, dann ein $CaCl_2$ -Rohr und wirkt im darauffolgenden Kaliglasrohr (Verbrennungsrohr) auf die in einem Porzellanschiffchen befindliche, in allerfeinste Pulverform gebrachte Erzprobe ein. Zwischen der vorderen Querwand des Schiffchens, an welcher die Öse angebracht ist, u. der Erzprobe muß ein entsprechender Zwischenraum bleiben, weil sonst die äußersten Partien sich leicht der Zers. entziehen, da sie durch die Porzellanwand geschützt sind. Strenge zu beobachten ist, daß die Oberfläche der Substanz vollkommen gleichmäßig u. eben bleibt, was man durch vorsichtiges Klopfen an den Wänden des Schiffchens erreicht. Das ausgezogene, nicht zu enge Ende des Verbrennungsrohres steht mit zwei Peligotröhren in Verbindung, die vor dem Gebrauch getrocknet und vorsichtig mit einem Trichterrohr so weit mit verd. HCl gefüllt werden, daß die unteren Kugeln von den seitlichen abgeschlossen sind; dann folgt eine mit feuchtem Asbest gefüllte Röhre, zuletzt ein verd. NaOH enthaltendes Kölbchen. — Die Verbrennungsröhre wird vor dem Vers. leicht angewärmt, um die letzten Spuren Feuchtigkeit zu entfernen, dann wird der ganze App. mit Cl gefüllt. Man läßt den Gasstrom nie

schneller als 150 Minuten in der Minute gehen u. erwärmt je nach Bedarf mittels Flachbrenners.

Bei As- und Sb-freien, schwer aufschließbaren Erzen muß, wenn man sich mit einer Verflüchtigung von Fe und event. auch von Zn abfinden kann, was zu meist der Fall ist, nur verhindert werden, daß Cu- u. Pb-Salze in die Vorlage übergehen. Das gelingt bei geringen Mengen dieser Bestandteile dadurch, daß man vor das Schiffchen, die Röhre ausfüllend, eine etwa 5 cm lange Schicht gereinigten und getrockneten Asbestes einführt u. mit einem Glasstabe leicht zusammendrückt. Dann darf das Schiffchen sogar über dunkle Rohglut erhitzt werden, ohne daß eine Spur Blei in die Vorlage gelangt. Der Asbestpfropfen wird mittels Flachbrenners und Asbestdrahtnetzes auf ca. 300° erwärmt, er läßt so die bei dieser Temperatur gasförmigen Bestandteile passieren, kühlt alle Pb-, Cu- u. Zn-Verbb. ab u. führt sie in den festen Zustand über. Die Röhre wird dann beim Asbest gesprengt, der Asbest einmal mit W. ausgekocht u. auf As, Sb u. S geprüft; (es konnte bei den Verss. niemals davon etwas nachgewiesen werden). Sollen U₂ u. Br verflüchtigt werden, so ist die Asbestschicht entsprechend stärker zu erhitzen. — Um die Absorption der flüchtigen Bestandteile geregelt durchzuführen, soll man auf 0,2 g S mindestens ½ Stunde Zeit verwenden; die Zers. darf auch nicht so stürmisch verlaufen, daß Partikel nach vorn, dem Cl-Entwicklungsapp. zu, gerissen werden; es ist deshalb gut, die Verbrennungsröhre etwas länger zu nehmen. — Zum *Aufschließen mit Brom* bedient man sich mit Br getränkter Kieselgurstanzen, die in einem dünnen Glasrohr hinter das Schiffchen geschoben werden. Durch einen lebhaften CO₂-Strom wird leicht alles Br ausgetrieben, das die Zers. bewirkt. Die leere Kieselgurstanze kann dann mittels Pipette leicht wieder mit sorgfältigst gereinigtem u. getrocknetem Br aufgefüllt und verwendet werden. — Glaswolle wird von Cl leicht angegriffen, es wird dabei viel Blei herausgelöst.

Vf. beschreibt als Beispiel ausführlich die Fehleraufschließung im Cl- u. Br-Strom und eine quantitative *Analyse von Bleiglanz* (enthaltend Pb, S, Sb und Bi). Wegen der Ausführung muß auf das Original verwiesen werden, es sei nur erwähnt, daß nach dem Vf. kein Grund dazu vorhanden ist, weshalb man die *Best. von Arsen* u. *Antimon* nicht mit der von *Schwefel* kombinieren könnte, wie mehrfach angeraten wird; nur wenn das Destillat allzuviel verschiedene Metalle enthält oder sich in der Vorlage S ausscheidet, bestimmt man am besten in getrennten Portionen. Die Bleibest. läßt sich nach der Cl-Methode in 4 Stdn. durchführen.

Vf. kommt schließlic zu den Folgerungen: Je unreiner ein Erz ist, je mehr Bestandteile es enthält, desto zwingender wird die Notwendigkeit, diesen Weg der Aufschließung (mit Cl) zu wählen, den einzigen, welcher die Best. sämtlicher Bestandteile in einer Portion u. in völlig exakter, einwandfreier u. bequemer Weise möglich macht, die Anwendung starker SS. in größeren Mengen (rauch. HCl u. HNO₃), das Abdampfen großer Überschüsse von Säuremengen entbehrlich macht, und von großer Sauberkeit, Zeit- und Arbeitersparnis begleitet ist. Weitere Vorzüge vor der Lsg. in Königswasser sind, daß gleichzeitig mit dem Aufschließen eine sonst viel Zeit u. Umstände erfordernde Trennung von Bestandteilen erfolgt, insbesondere die Abtrennung der sich in den meisten Erzen findenden kleinen Mengen As, Sb oder Bi von den übrigen Gliedern der Schwefelwasserstoffgruppe (Zn u. Fe, die sich im Rückstand u. im Destillat vorfinden, werden nur selten bestimmt) sehr wohltuend ist, für die Praxis aber ist von unschätzbarem Wert, daß die Best. der meisten Bestandteile auf elektrolyt. Wege vorbereitet und eine Analyse sehr komplizierter Erzmischungen in kürzester Zeit ermöglicht wird; niemand, der sich mit dieser Aufschließungsmethode vertraut gemacht hat, wird sich bei den meisten sulfidischen Erzen u. Hüttenprodd. einer anderen bedienen. (Z. f. anal. Ch. 45. 145—74. 17/3. München. Chem. Abt. d. techn. Hochschule. Lab. von Prof. LIPP) BLOCH.

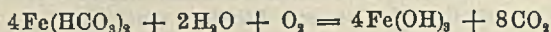
J. Jais, *Nachtrag zu: Bestimmung des Wassergehaltes in Malzen und Gerste mittels des Utschschens Trockenschrankes* (s. S. 1373). Es wird ein den Wert des Trockenschrankes wesentlich erhöhender, von BARTH eingeführter *Thermoregulator* beschrieben, der aus einem Gasregulatormanometer von GARTRELL mit Reguliervorrichtung für die Dauerflamme besteht. Der Apparat ist sehr handlich, läßt Trocknungstemperaturen bis zu 121° zu und ermöglicht eine momentane Änderung der Temperatur. Lieferauten für Regulator und Trockenschrank sind WAGNER & MÜNZ, München Karlstrasse. (Z. f. ges. Brauw. 29. 209. 6/4. München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.)

MACH.

Walter Rosenhain, *Die Kalorimetrie flüchtiger Flüssigkeiten*. Zur Best. der Verbrennungswärme flüchtiger Fl. läßt sich das Kohlekalorimeter des Vfs. (Philos. Mag. [6] 4. 451; C. 1902. II. 1169) mit Vorteil benutzen, wenn man die Fl. in ein Kügelchen aus völlig verbrennlicher Substanz, trockener und etwas zusammengedrückter Zellulose aufsaugt, dessen Verbrennungswärme man vorher bestimmt. Handelt es sich um besonders flüchtige Körper wie Petroleum, Ä., Amylacetat etc., so wickelt man das Kügelchen in gewogene Zinnfolie, deren Verbrennungswärme vom Vf. zu 2330 kal. per g bestimmt, gleichfalls in Rechnung zu ziehen ist. Die mittlere Verbrennungswärme von Amylacetat fand Vf. mit seiner Methode = 8020 kal., von Petrol = 9950—9970 kal., von Methylalkohol = 6200—6230 kal. per g. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 239—41. 31/3. [15/2.*] Birmingham.)

LEIMBACH.

H. J. Van Poelvoorde, *Über den Einfluss der Anwesenheit von Öl im Kesselwasser. Seine Gehaltsbestimmung. Mittel zur Verhinderung*. Im Kessel wird vielfach ein aus Eisenrost, Öl und etwas Kohle bestehender Ansatz beobachtet. Der Eisenrost kommt wahrscheinlich aus dem Ferrodicarbonat des Kesselwassers, das sich bei hoher Temperatur nach der Gleichung:



umsetzt. Das Öl wird vom Schmierem der Pumpencylinder herrühren und ist infolge Überhitzung zum Teil verkohlt. Wenn diese Art Ansatz im Kessel früher weniger beobachtet wurde als jetzt, so hängt das damit zusammen, daß man jetzt wirksamere Mittel gegen B. von Kesselstein anwendet, so daß sich das Öl nicht mehr mit diesem zusammen absetzen kann. Am stärksten ist der Ölansatz an den heißesten Stellen. Zur Verhütung von Unglück ist es nötig, das Kesselwasser fort-dauernd auf seinen Ölgehalt zu kontrollieren und das Kondenswasser, wenn man es als Kesselspeisewasser benutzt, vom Öl zu befreien. Zur Best. des Ölgehaltes fügt Vf. nach FARLANE und J. MEARS (Repert. der Chem.-Ztg. 29. 393) zu 2 l W. 5 ccm FeCl₃-Lsg. (10 g Fe in 200 ccm HCl gelöst, mit HNO₃ oxydiert und auf 1 l aufgefüllt), erhitzt zum Kochen, fällt mit einem Überschuss NH₃ und kocht wieder ca. 2 Minuten. Der Nd. reißt alles Öl im W. mit sich und wird mit Ä. extrahiert. Zur bequemeren Ausführung der Best. des Ölgehaltes hat man App. konstruiert, wie „The Emulkoil Indicator“ (vgl. Kesselfeuerung und die Wrkg. von Öl auf ihre äußerste Kraft, von D. B. MORISON), bei dem eine ganze Skala von Emulsionen zum Vergleich dient, und „MARTINS Patent-Speisewasserölmesser“, bei dem das Verschwinden eines schwarzen Fleckes auf dem weißen Porzellanboden einer Glasröhre beim Eingießen des W. als Grundlage der Messung dient.

Zur Entfernung des Öles aus dem Kondenswasser sind besondere Kühlapparate patentiert, die darauf beruhen, daß man dem Dampf den Weg ganz besonders erschwert und dafür sorgt, daß man das kondensierte, schwer berabsinkende Öl ablassen kann. Vf. beschreibt das Patent MACDONALD und das BAKERS Patent. (Chem. Weckblad 3. 193—99. 31/3. [12/3.] Amsterdam.)

LEIMBACH.

H. R. Procter u. Douglas Mc Candlish, *Die Bestimmung von Ammoniak in gebrauchten Kalkflüssigkeiten*. Schon einige Male bei der Bearbeitung von Fellen benutzte Kalkflüssigkeit zeigt eine größere Lösungskraft, die man dem höheren Ammoniakgehalt zuschreibt. Die Bestimmung dieses Ammoniaks nach KJELDAHL ist schwierig und ungenau, weil ein gelatinöser Körper starkes Schäumen verursacht, und weil die NH_3 -Entwickelung nie ganz aufhört infolge fortdauernder Neuzersetzung N haltiger Substanz. Da auch andere Methoden versagten, haben Verfasser einen besonderen Apparat konstruiert, in welchem durch NaOH und H_2SO_4 von CO_2 und NH_3 befreite Luft mittels einer Glasröhre in ein mit Glasstücken beschicktes, mit der Kalkflüssigkeit gefülltes Glasgefäß geleitet wird, hier durch eine Öffnung der Röhre nach Art der Wasserstrahlluftpumpen Fl. mitsaugt, gegen ein der nach oben umgebogenen Röhre aufgesetztes Hüthen schleudert und so zerstäubt. Schliesslich führt sie das so frei gekommene NH_3 in eine Vorlage mit n. H_2SO_4 . Das Gefäß mit der Kalkflüssigkeit ist in ein anderes gestellt und kann in diesem auf beliebige Temperatur gebracht werden. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 254—56. 31/3. [26/2.*] Leather Industries Dep. Univ. of Leeds. Yorkshire.)

LEIMBACH.

V. Schenke, *Nachschrift zu dem Beitrag zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode*. Vf erwidert auf die von MACH (s. S. 85) gegen die vom Vf. (Landw. Vers.-Stat. 62. 3; C. 1905. II. 74) angegebene Modifikation erhobenen Einwände. Als weitere Stütze seiner Ansicht, daß diese Modifikation zu richtigen Werten führt, gibt Vf. einige vergleichende P_2O_5 -Best. in getrockneten Kartoffeln, bei denen sich sehr gute Übereinstimmung zwischen dem nach Vfs. Modifikation u. der von v. LORENZ angegebenen Molybdänmethode (Landw. Vers.-Stat. 55. 183; C. 1901. I. 644) erhaltenen Werte ergab. Bezüglich der Einzelheiten s. Original. (Landw. Vers.-Stat. 64. 87—91. 2/4.)

MACH.

A. Kleine, *Chrom- und Manganbestimmung*. Vf. fand bei einer Kontrolle seines früher (vgl. S. 160) angegebenen Verf., daß die *Mn*-Best. nach demselben etwas niedriger ausfallen als nach dem zur Nachprüfung benutzten Chloratverf. Die Zahl 0,501 dürfte demnach zur Berechnung des Mangantiters bei der angegebenen Methode noch etwas zu niedrig sein. Bei den *Chrom*best. wurden Resultate erhalten, die mit denen nach dem in LEDEBURS Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, V. Aufl., S. 98, beschriebenen Verf. gut übereinstimmten. Bei Si haltigem *Eisen* empfiehlt es sich, behufs besserer Trennung des Fe mittels Ä., einige Tropfen Flußsäure nach dem Lösen hinzuzufügen und noch einige Zeit zu kochen, da sonst die in Lsg. gegangene Kieselsäure sich beim Behandeln mit Ä. wieder ausscheidet und so die Trennung erschwert. (Stahl u. Eisen 26. 396. 1/4.)

ROTH-Breslau.

Omer Brichant, *Über die Bestimmung des Braunsteins in den Quellen und Stählen*. Die Methoden VOLHARDS u. SCHNEIDERS leiden an einigen Übelständen, welche nach dem Vf. ihre Anwendung nicht empfehlen. Vf. hat daher das von SCHMIDT angegebene Verf. mit Ammoniumpersulfat zu modifizieren versucht, welches darauf beruht, daß sich MnO_2 in Ggw. von AgNO_3 in Übermangansäure verwandelt. Bei Stahl verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: Man löst 1 g Feilspäne in einer konischen Glasflasche von ca. 500 ccm mit Hilfe von HNO_3 ; nach völliger Lsg. fügt man k. W. hinzu, um die Temperatur auf 50° zu erniedrigen, dann 10 ccm einer Lsg. von $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 und ca. 0,2 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; dann erhitzt man bis zum Verschwinden der Rotfärbung und gibt Eisensulfat bis zur völligen Entfärbung hinzu. Bei 60° läßt man durch eine neue Menge Persulfat die Oxydation zu Übermangansäure sich nunmehr vollziehen. Diese wird alsdann in der Kälte mit einer Lsg. von arsenigsaurem Na bis zur Entfärbung titriert. Vf. zeigt noch, wie man

das Silber nach bekannten Methoden wiedergewinnt und den Titer der Arsenlag. mit $MnCl_2$ bestimmt. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 124—27. 15/4.) MEUSSER.

Paul Gerlinger, *Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers*. Die jodometrische, auf der Rk.: $CuX_2 + 2KJ = 2KX + CuJ + J$ basierende Cu-Best. (Literatur s. Original) hat den Übelstand, daß bei der Titration des freigewordenen Jods mit Thiosulfat das Ende der Rk. wegen des in der Fl. aufgeschlämmten Nd. nicht scharf genug zu erkennen ist. Diesen Mangel kann man durch Zugabe von so viel festem KJ abhelfen, daß sich der anfänglich gebildete Nd. wieder klar löst. Das Verf. liefert mit den theoretischen Werten gut übereinstimmende Werte und gestaltet sich wie folgt: 10—20 ccm der mineral-sauren Lsg., enthaltend 0,1—0,25 g Cu, übersättigt man nacheinander mit NH_3 und Essigsäure, setzt genügend gepulvertes, jodatreies KJ zu, um das Cuprojodid klar zu lösen (bei Verwendung eines größeren Vol. der Cu-Lsg. versetzt man vorher mit festem Ammoniumacetat), läßt $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. zufließen, bis die braune Lsg. blaßgelb geworden ist, fügt Stärkekleister zu und titriert, bis ein Tropfen Thiosulfat Umschlag von Violett in Blafsbraun bewirkt. (Z. f. angew. Ch. 19. 520—22. 23/3. [26/1.] Mülhausen i. E.)

BLOCH.

Ed. Donath, *Zur Trennung von Wolfram und Zinn*. Das Verf. von ANGENOT (S. 1053) ist dem vom Vf. und MÜLLNER angegebenen (Monatshefte f. Chemie 8. 647) ähnlich, aber etwas umständlicher. Nach letzterem glüht man das Gemisch von Zinnoxid und Wolframsäure mit Zn, erwärmt den Rückstand mit HCl (1 : 2), bis alles Sn gelöst ist, oxydiert das entstandene, blaue Wolframoxyd mit $KClO_3$ zu Wolframsäure, verd., filtriert nach 24 Stdn. und wäscht mit HNO_3 -haltigem W., dann mit einer verd., h. Lsg. von NH_4NO_3 . (Z. f. angew. Ch. 19. 473—74. 16/3. [19/2.] Brünn.)

BLOCH.

Ralph Nelson Maxson, *Die kolorimetrische Bestimmung von kleinen Mengen Gold*. Dieses Verf. ist schon mehrfach vorgeschlagen, aber von anderen Forschern wegen gewisser Unsicherheiten verworfen worden. Vf. hat die Verss. wieder aufgenommen und die Lsgg. des roten kolloidalen Goldes durch Vermischen von Goldchloridlsgg. mit gesättigtem wss. Acetylenlsgg. hergestellt. Der Gehalt solcher kolloidaler Lsgg. wurde gravimetrisch bestimmt und verschiedene Konzentrationen durch exakte Verdünnungen hergestellt. Zunächst benutzte Vf. für die Verss. ein GALLENKAMPF'sches Kolorimeter und fand die Resultate brauchbar, die Fehler von annähernd der gleichen Größenordnung. Da dieser App. aber unhandlich ist, wurde er durch das PENFIELD'sche Instrument ersetzt, welches zwei Röhren von 1 qcm Querschnitt und 13 cm Länge enthält. Die geringsten bestimmbar-n Mengen betragen 0,00001 g, mit weiterer Verdünnung werden die Fehler zu groß; die größten Mengen sind 0,00086 mit einem Fehler von 0,00006. Ein vorhergehendes geringes Erhitzen der Chlorgoldlsg. beschleunigt die Reduktion, es muß aber vorsichtig geschehen, damit nicht dadurch die Reduktion schon bewirkt wird. Spuren von Elektrolyten können durch einige Tropfen Äther unschädlich gemacht werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 21. 270—74. April. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.)

MEUSSER.

Remo Corradi, *Einwirkung von Natriumhypobromit auf Harnstoff und auf Ammoniumsalze*. Die Einw. von $NaOBr$ auf Harnstoff, sowie NH_4 -Salze dient bekanntlich zur Best. derselben durch Messung des dabei entwickelten N. Von den verschiedenen dazu empfohlenen Azotometern eignet sich nach Vf. besonders durch seine einfache Konstruktion der App. von DUPRÉ, der aus einem Fläschchen mit breiter Öffnung besteht, das die $NaOBr$ -Lsg. enthält, in die man das Röhrechen mit der zu prüfenden Fl. bringt. Das Fläschchen steht in Verb. mit einer in $\frac{1}{10}$ ccm

graduierter Glocke, die, mit W. gefüllt, in einen ebenfalls mit W. gefüllten Cylinder taucht. Die Einw. von NaOBr auf Harnstoff etc. verläuft, wie schon HÜPFNER u. a. gefunden, nicht vollständig. Nach Verss. von Vf. werden von Harnstoff 9,8 bis 14,6% N zu wenig gefunden, nach Zusatz von konz. Zuckerlsg., wie schon MÈHU empfohlen, nur 3,8—5,4% zu wenig. Außerdem werden bei Zusatz von Saccharose die Werte weit konstanter und schwanken höchstens um 1,6%, während ohne Zuckerzusatz Differenzen bis 4,8% beobachtet wurden. Bei Ggw. anderer N-haltiger Substanzen wird die unvollständige Entw. des Harnstoff-N kompensiert. Behandelt man aber mit NaOBr bei Ggw. von Saccharose, versetzt mit Bleiacetat, dann mit Na_2CO_3 und filtriert, so erhält man auch bei Ggw. anderer N-haltiger Substanzen etwa 2,4% N zu wenig. — Bei Einw. von NaOBr auf NH_4 -Salze — ebenfalls in dem DUPRÈschen Azotometer — wurden auch bei Ggw. von Saccharose immer im Mittel 94% des N erhalten. Für die Praxis wird daher die Best. des N in den NH_4 -Salzen durch Einw. von NaOBr auf dieselben z. B. bei Unters. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ genügen. (Boll. Chim. Farm. 45. 181—85. März [Jan.] Palermo. Chem. Kabinet. Militärhospital.)

ROTH-Breslau.

D. Stavorinus, Zur Tüpfelreaktion bei der Cyanbestimmung. Ein kleiner Kniff beschleunigt das Tüpfeln bei der Cyanbest. sehr. Das dicke Filtrierpapier Nr. 598 der Firma KARL SCHLEICHER & SCHÜLL enthält noch eine geringe Spur Eisen, welches ausreicht zur Hervorrufung der Blaureaktion. Man braucht nur mit der immer sauren zu prüfenden Lsg. auf dieses Papier zu tüpfeln und nach 2 oder 3 Min. den Endpunkt abzulesen. Das Filtrieren der Lsgg. geht sehr rasch vor sich. Dieses Reaktionspapier hat bei mehrjährigem Gebrauch noch niemals versagt. (Z. f. angew. Ch. 19. 615. 6/4. [17/3.] Amsterdam.)

BLOCH.

J. H. Kastle, Eine Probe auf Saccharin und eine einfache Methode, Cumarin und Vanillin zu unterscheiden. Das Reagens für Saccharin besteht aus einem Gemisch von 5 ccm Phenol u. 3 ccm reiner konz. H_2SO_4 . Wenn kleine Mengen von Saccharin mit ganz kleinen Mengen dieses Reagenzes 5 Min. auf 160—170° erhitzt werden, die M. in wenig W. gel. und mit 2-n. NaOH alkal. gemacht wird, färbt sich die Lsg. je nach der Menge des Saccharins purpur- oder rosenrot. Jeder Überschuss des Reagenzes ist zu vermeiden. Es ließen sich noch 0,025 mg Saccharin mit dem Reagens nachweisen; es ist vorteilhaft, bei so geringen Mengen auch äußerst geringe Mengen von Reagens zu nehmen u. die Temperatur zwischen 145—160° zu halten. Salicyl- wie Benzoesäure geben nur eine schwach gelbliche Lsg. nach dem Erhitzen mit dem Reagens und Zusatz von NaOH, sie stören auch, dem Saccharin zugesetzt, die Empfindlichkeit der Probe nicht. Cumarin u. p-Sulfo-benzoesäureäthylester geben ebenfalls nicht die Farbenprobe mit dem Reagens. Orthophtalsäure, Orthosulfobenzoesäure wie ihre Derivate kommen, da sie bei der Präparation und Konservierung der Nahrungsmittel nicht in Anwendung kommen und keinen süßen Geschmack haben, nicht in Betracht. — Werden geringste Mengen von Vanillin mit dem Reagens gemischt, so wird es gelb u. dann bereits in der Kälte rot; einige Minuten auf 160—170° gehalten, wird die M. zuerst blutrot, schließlichs fast schwarz. In W. gel. nach Zusatz von einigen Tropfen 2-n. NaOH wird die Lsg. tief dunkelrot. Das Reagens wirkt also auf Vanillin bereits in der Kälte, auf Saccharin auch bei 100° noch nicht. Cumarin, mit Phenol und H_2SO_4 auf 160—170° erhitzt, gibt keine Färbung. — Andere Phenole geben ebenfalls charakteristische Farbrkk. sowohl mit Saccharin als mit Vanillin. Geringe Mengen von Saccharin werden mit geringen Quantitäten der folgenden Phenole zusammen mit wenig H_2SO_4 auf 160—170° erhitzt, die erhaltenen Prodd. in W. gel., einige Tropfen 2-n. NaOH hinzugefügt und folgende Farbrkk. bekommen:

Brenzkatechin — grün; Hydrochinon — dunkelrotbraun, blaue Fluoreszenz; Resorcin — lachsfarbe, starke grüngelbe Fluoreszenz; Trikresol — purpurrot; Phloroglucin — weinrot; Thymol — hellblau. Mit *Vanillin* bei 100° wurden folgende Resultate erhalten: Brenzkatechin — dunkelblau bis grün; Hydrochinon — dunkelrotbraun; Resorcin — rot mit schwacher grüner Fluoreszenz; Trikresol — tief purpurrot; Phloroglucin — gelb; Thymol — hellrot. *Cumarin* gab bei 100° mit H₂SO₄ und den obigen Phenolen farblose (Trikresol) bis orangegelbe (Phloroglucin) Verbb. (Public Health and Marine-Hospital Service of the U. S. Hygienic Lab. Bulletin Nr. 26. 31—35. Januar. Washington. Sep. v. Vf.)

RONA.

C. Reichard, *Über eine Phenanthrenreaktion*. II. Mitteilung. (Vgl. Pharm. Centr.-H. 46. 813; C. 1905. II. 1554.) Löst man Phenanthrenchinon in einer konz., überschüssigen Natriumbisulfatlsg. in der Wärme auf, so erhält man beim Erkalten der Lsg. einen farblosen Kristallbrei, der sich im Laufe einiger Wochen zu $\frac{2}{3}$ wieder verflüssigt. Zu gleicher Zeit bildet sich am oberen Rande des Kristallbreies ein rötlicher bis rotbrauner Ring, der sich bald in Grau verfärbt und an Volumen zunimmt, bis schliesslich der ganze, noch übrig gebliebene Kristallbrei in eine homogene, grau gefärbte M. übergegangen ist, während die überstehende Fl. sich schön hellgrün gefärbt hat. Entw. von H₂S ist nicht zu bemerken. (Pharm. Centr.-H. 47. 309—11. 19/4.)

DÜSTERBEHN.

H. V. Army u. T. M. Pratt, *Bestimmung von Kasein*. Eine vorläufige Untersuchung. Einfach und nach den bisherigen Erfahrungen zuverlässig ist die Best. des Kaseins in Milch durch Ausfällen mit *Eisenaalaun*lsg. Zu 10 cem Milch gibt man in der Kälte 20 cem $\frac{1}{10}$ -n. Eisenaalaunlsg. (48,1 g im l), läßt die Mischung 15—30 Minuten stehen, filtriert durch einen Wattebausch im Glasrichter u. titriert das Filtrat mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg., um den Verbrauch an Eisenaalaun festzustellen. Einzelheiten der Methode müssen im Original nachgelesen werden. (Amer. Journ. Pharm. 78. 121—28. März 1906. [August 1905.] Cleveland. School of Pharmacy. Pharm. Lab.)

LEIMBACH.

Giuseppe Teyzeira u. Ferruccio Bimbi, *Noch einmal eine Verfälschung von Pfefferkörnern*. (Vgl. S. 1056.) Diese neu beobachtete Verfälschung besteht darin, daß minderwertiger sogen. Ausschufspfeffer mit mehlartigen und leimartigen Substanzen behufs Gewichtsvermehrung bekleidet ist. Während ein Sack reinen Pfeffers etwa 50 kg wog, zeigte der verfälschte ein Gewicht von etwa 70 kg; 10 echte Pfefferkörner wiegen etwa 0,1 g, der verfälschte dagegen 0,9 g. Letzterer gab bei der Einäscherung in der Platinschale 2,25% Rückstand, echter Pfeffer dagegen ca. 4, Ausschufspfeffer 1,6%. In einer Mischung von gleichen Teilen Glycerin + dest. W. sanken die verdächtigen Pfefferkörner sofort unter; bei Behandlung mit sd. W. trübte sich dieses; durch Prüfung des Rückstandes und der Lsg., sowie u. Mk. liefs sich die Ggw. von Stärkekörnern, Getreide-, Maisschalen und dergl. erkennen. (Boll. Chim. Farm. 45. 188—89. März 1906 [7/11. 1905.] Perugia. Städt. Chem. Lab.)

ROTH-Breslau.

Am. Vozárik, *Zur Methodik der Harnacidimetrie*. Vf. bediente sich bei der Best. der Harnacidität der direkten acidimetrischen Methode mit Phenolphthalein als Indikator, im wesentlichen nach der Angabe von NÄGELI (Ztschr. f. physiol. Ch. 30. 313; C. 1900. II. 919). Nähere Prüfung dieser Methode ergab, daß die von dem Kalk bedingte Fehlergröfse gegenüber den täglichen Schwankungen in der Harnacidität zu vernachlässigen ist und die Unschärfe der Endrk. sich auf ein kleines Maß reduzieren läfst, wenn die Harnprobe mit destilliertem W. verd. und

die Endfarbe gegen die Farbe einer zweiten Harnprobe verglichen wird. Zusätze von Neutralsalzen, wie in den Methoden von FOLLIN und von MORITZ, vermehren die Acidität des Harnes. Nachdem Vf. die verschiedenen Ausführungsformen der Harntitration mit Phenolphthalein besprochen hat, untersucht er die möglichen Fehlerquellen bei derselben. Als solche kommen am meisten die Indikatormenge im Zusammenhang mit dem Verdünnungswasser und die Zerstücklichkeit des Harnes in Betracht. Es ist zweckmäßig, die Harnprobe bis auf helles Weingelb mit destilliertem W. zu verdünnen, den Indikator (1% Phenolphthaleinlsg.) im Verhältnis von 1 ccm Indikator zu 10 ccm unverd. Harn zu nehmen u. die Probe bei dem Titrieren gegen eine zweite, gleich stark verd. und mit gleichviel Indikator versetzte Probe auf die Endfarbe zu vergleichen. Vf. titriert auf ein leichtes, aber deutlich erkennbares Rot als Endfarbe, die nicht gleich wieder zurückgehen darf. Vergleichende Verss. nach den Methoden von NEUBAUER, FREUND-LIEBLEIN, von FREUND und TOEFFER ergaben, daß der Harnaciditätswert nur eine relative, von der Untersuchungsmethode abhängige Größe darstellt. — Bei der Ermittlung der Harnacidität kommt es praktisch nur auf ihre relative Menge, auf die zeitlichen Schwankungen in der Menge der ausgeschiedenen sauren Stoffe an. (PFLÜGERS Arch. 111. 473—96. 30/3. Graz. Physiol. Inst.)

RONA.

Am. Vozárik, *Versuche über den Einfluss des Nahrungsregimes und der Muskelarbeit auf die Harnacidität.* Die an zwei erwachsenen Männern angestellten Verss. ergaben, daß, je N-reicher die Nahrung ist, um so saurer wird der Harn. (Best. nach dem Phenolphthaleinverf. s. vorstehendes Ref.) Vf. fand, daß die Beziehung eine gesetzmäßige ist und sich durch eine Gleichung ersten Grades: $y = ax + c$ ausdrücken läßt, wo die Variable y die Harnacidität, die Variable x die N-Substanz bedeutet, a und c je nach dem Individuum wechselnde Konstanten sind. — Die Harnacidität zeigt individuelle Unterschiede, die um so schärfer hervortreten, je N-reicher die Nahrung ist. Die Harnacidität steht auch zu der Phosphorsäure des Harnes in gesetzmäßiger Beziehung, und die Beziehung läßt sich gleichfalls durch eine lineare Gleichung wiedergeben. — Ein Wechsel der Diät wird von charakteristischen Schwankungen der Harnacidität begleitet. Bei dem Übergange von der Pflanzenkost zur Fleischkost steigt die Acidität 5 Tage lang an, um dann wieder mehrere Tage lang abzufallen. Bei dem Übergang von eiweißreicher Fleischkost zur eiweißarmen Pflanzenkost dagegen kommt es zuerst zu einem 4-tägigen Fallen und dann zum mehrtägigen Ansteigen der Harnacidität. Muskelarbeit bewirkt bei gemischter Kost eine Zunahme (im untersuchten Falle zu 38%) der Harnacidität. Die Muskelarbeit erwies sich als die indirekte, der vermehrte Stoffumsatz als die direkte Ursache der Aciditätszunahme. (PFLÜGERS Arch. 111. 497—525. 30/3. Graz. Physiolog. Inst. der Univ.)

RONA.

H. R. Procter u. H. G. Bennett, *Eine Untersuchung der Barium- und Calciumsalze der Gallus-, Protocatechu- und Digallussäure.* Vff. zeigen, daß die Methode, die PARKER u. PAYNE (J. Soc. Chem. Ind. 23. 648; C. 1904. II. 859) zur Unters. von Tannin u. Gerbstoffmaterialien angegeben haben, in ihrer ursprünglichen Form unbrauchbar ist. Abgesehen von der ungenügenden Arbeitsweise, die vorgeschrieben wird, ist es ein Fehler, eine so kleine Menge Substanz mit einem solchen Überschuss eines Reagens bestimmen zu wollen, und Molekulargröße und Löslichkeit der in Frage kommenden Salze sind so wechselnd, daß man keine Vorschrift ganz allgemeiner Art für ihre Best. geben kann. Der Neutralisationswert von 100 ccm $\frac{1}{60}$ -n. Gallussäure mit Baryt unter Luftabschluss in einem besonderen App. zur Vermeidung der Oxydation ist nahezu 40 und zeigt, daß alle vier OH-Gruppen mit Ba gesättigt wurden, wenn man einen sehr geringen Überschuss Baryt (150 ccm S. auf 100 ccm

$\frac{1}{6}$ -n. Barytwasser) verwendete, bei Wasserbadtemperatur fällte, das Barytwasser allmählich zu dem h. Gemisch A. und S. setzte und 20—30 Minuten weiter erhitzte. Derselbe Neutralisationswert wurde angenähert auch mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erhalten, doch liefs sich hier die Methode nicht sicher genug ausarbeiten, um Fehler, wie sie im Mitausfallen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und in der wechselnden Löslichkeit liegen, ganz auszuschalten.

Protokatechusäure, deren V. in Gerbstoffmaterialien zwar wahrscheinlich, aber keineswegs sicher erwiesen ist, liefert bei Verwendung von Baryt oder Kalk keinen Nd. — *Digallussäure* hatte bei raschem Arbeiten in der Kälte und ohne A. für Baryt und Kalk den Neutralisationswert 50, der sich aber bis ca. 75 erhöhte, wenn man die Temperatur erhöhte und die Dauer der Einw. verlängerte. Zieht man die Ggw. von Verunreinigungen mit in Rechnung, so liegt der wahre Neutralisationswert bei 80, was darauf hinweist, dafs die Digallussäure beim Erhitzen zu zwei Molekülen hydrolysiert wurde. — Weitere Verss. zeigen, dafs Quebrachotannin mit Kalk sowohl als auch mit Baryt in W. l., in W. mit A. weniger l. Verbb. liefert, u. weisen auf unüberwindliche Schwierigkeiten für die PARKER-PAYNESche Methode hin. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 251—54. 31/3. [26/2.*] Leather Industries Lab., Univ. of Leeds. Yorkshire.)
LEIMBACH.

Technische Chemie.

K. Stolzenburg, *Über Rückstandsbildung in Luftkompressoren und Cylindern von Heifsdampfmaschinen*. Im Anschluß an die Unterrs. von HOLDE über die Rückstandsbildung in Schieberkästen von Luftpumpen u. dgl. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin 22. 175; C. 1905. I. 1283) erörtert Vf. die Frage mehr vom maschinentechnischen Standpunkte aus. Im Luftkompressor wirken auf das Öl die unter hohem Druck stehende Luft und eine nicht allzuhohe Temperatur (200—230°); letztere ist bedeutend höher in der Dampfmaschine mit überhitztem Dampf, aber in den seltensten Fällen überschreitet die Temperatur des Dampfes 350°. Bei einer beobachteten Rückstandsbildung wird man nicht nur das zum Schmieren verwandte Öl als Veranlassung ansehen dürfen, sondern sein Augenmerk auf die Beschaffenheit der angesaugten Luft, ihre Staubfreiheit, die Art der Ansaugung u. Ölzuführung, die Reinheit des Speisewassers, die in diesem vorhandene Luft etc. richten müssen, da diese Faktoren auch bei n. Öl unter gewissen Bedingungen Rückstandsbildung veranlassen können. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 54—55. März und 79—81. April. Hamburg.)
ROTH-Breslau.

H. S. Coleman, *Bemerkung zur Reinigung von Ware durch den elektrischen Strom*. Vf. empfiehlt, die Ware in einem eisernen Gefäfs zunächst als Kathode während 5—10 Minuten bei 2,5 Volt und 8 Amp. auf den Quadratfuß mit einem Elektrolyten von h. konz. KOH zu benutzen und dann den Strom umzukehren, so dafs das eiserne Gefäfs zur Kathode wird, jetzt aber den Strom nur 30—40 Sek. wirken zu lassen. Man braucht darauf nur eine Waschung mit k. W. folgen zu lassen. (Chem. News 93. 167. 12/4.)
MEUSSER.

K. Reusch, *Industrie der Mineralsäuren, der Soda und des Chlorkalks*. Bericht über das Jahr 1905. (Chem.-Ztg. 30. 326—28. 11/4.)
BLOCH.

M. Neumann, *Das Niedenfürsche Intensivsystem*. Polemik gegen NIEDENFÜHR (S. 878). Vf. wendet sich hauptsächlich gegen das Zweigloversystem mit dazwischen gebautem Ventilator; da die Gase dabei nur mit einer Temperatur von 70—80° in

den 2. Glover treten, erfüllt der Turm eine seiner Hauptfunktionen, die Konzentration der Hauptmenge der Kammersäure, nicht und bildet auch nur wenig H_2SO_4 . Wenn die Temperatur der in den 2. Glover eintretenden Gase auf 130° oder höher gehalten werden könnte, würde der Glover Schwefelsäurebildungsprozess in alter Weise einsetzen und voraussichtlich auch eine Anreicherung größerer Mengen Kammersäure zu ermöglichen sein. (Z. f. angew. Ch. 19. 474—81. 16/3. [30/1.] Cronberg i. T.)

BLOCH.

Oskar Simmersbach, *Technische Fortschritte im Hochofenwesen*. Besprechung der Fortschritte, welche die letzten Jahre in Bezug auf Brikettierung feiner Eisenerze, Erzentladung, rationelle Hochofenbegichtung, Neuerungen im Hochofenbau u. -betrieb, Verbesserung des Gebläsewindes, Reinigung der Gichtgase, Vereinfachung des Gebläsehaucs und Verwertung der Hochofenschlacke gebracht haben. (Vortrag in Gleiwitz; Stahl u. Eisen 26. 262—71. 1/3.; 319—29. 15/3.; 389—96. 1/4.; 463 bis 469. 15/4. 1906. [19/11.* 1905.] Düsseldorf.)

BLOCH.

Bernhard Osann, *Gichtstaub als Ursache der Schachtzerstörung in Hochöfen*. Die Hochofenschächte erleiden in ihrem unteren Teile starke Ausfressungen, die schließlich zum Ausblasen des Ofens führen (untere Zerstörungzone, Temperatur etwa 1000°). Unbedingt sind Alkalien die Ursache, die zerstörten Steine zeigen einen außerordentlich gesteigerten Gehalt an Alkaliverbb. Im elektrischen Ofen unter Zuhilfenahme eines selbstschreibenden Chatelierpyrometers ausgeführte Verss., bei welchen CO bei 1030 — 1050° durch Porzellanröhren geleitet wurde, in denen zuerst die zu verdampfende Alkaliverb. (Cyankalium, Kaliumchlorid, KCN + Natriumchlorid), dann Gichtstaub, dann zwischen Stücken feuerfesten Materials Eisenerzstücke gelegt waren, ergaben, daß durchweg die Alkaliverb. vollständig verdampft waren, daß eine Saigerung u. Verschlackung stattfindet, daß der Gichtstaub der verschlackenden Wrkg. weniger Widerstand leistet als die Eisenerzstücke. Letztere zeigen starke Reduktionseinwirkungen, das Eisensilikatgerippe ist von anderer chemischer Zus. als der ursprünglich vorhandene Gichtstaub. — Bei 200° war *Cyankalium* verrauchet, es zeigt keine Einw.; bei 400° war *Kaliumchlorid* verdampft, es wirkt heftiger ein, bei 600 — 700° *Natriumchlorid*, das die kräftigste Einw. zeigte. Es müssen also für die Hochöfen diejenigen Steinqualitäten gefunden werden, welche am besten den NaCl-Dämpfen widerstehen. (Stahl u. Eisen 26. 336 bis 338. 15/3. Clausthal. Eisenhüttenmänn. Lab. der Bergakad.)

BLOCH.

James Muir, *Über die Überbelastung von Eisen durch Zug und Druck*. Die Unters. bezieht sich auf die Eigenschaften des Eisens, das durch Zug überbelastet und nachher einer Kompression unterworfen wird. Die Überbelastung selbst wirkt härtend; sie erhöht den Widerstand gegen Zug und Druck. Die Einzelheiten der Verss. können im kurzen Referat nicht wiedergegeben werden. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 277—89. 29/3. [25/1.*].)

SACKUR.

P. Goerens, *Über die Konstitution des Roheisens*. Unter *Roheisen* versteht man diejenigen Legierungen des Eisens, die mehr als 2% C enthalten. Außerdem finden sich darin noch Fremdkörper, die das Verhalten des C stark beeinflussen. Im geschm. Roheisen ist der C gleichmäßig verteilt, und man hat es mit einer fl. Lsg. zu tun. Der Sättigungspunkt des geschm. Eisens für C steigt mit der Temperatur an. Unmittelbar nach der Erstarrung bestehen Legierungen mit 0—2% C aus *Martensit* = fester Lsg. von C in Eisen (*Stahl*). Legierungen mit mehr als 2% C (Roheisen) bestehen, a) langsam abgekühlt, aus *Graphit* + *Martensit* (*graues Roheisen*) u., b) rasch abgekühlt, aus *Zementit* (= Eisencarbid, Fe_3C) + *Martensit*

(weißes Roheisen). Das Gefüge des grauen Roheisens unterscheidet sich von dem des Stahls danach nur dadurch, daß seine M. durch Graphit mechanisch unterbrochen ist. Bei der ferneren Abkühlung treten weitere Veränderungen ein, da der Martensit seine Löslichkeit für C, bezw. Eisencarbid mehr u. mehr vermindert. Bei 710° sinkt sie auf 0,9%, das Eisen verliert plötzlich seine Löslichkeit für C, und bei dieser Temperatur bildet sich aus der noch übrigen festen Lsg. ein feines mechanisches Gemenge aus Zementit u. reinem Eisen (Ferrit), als *Perlit* bezeichnet. An Hand von Lichtbildern zeigt Vf., in welcher Weise diese Vorgänge bei der Erstarrung und Abkühlung für das Gefüge der Legierung maßgebend sind, und wie sie für praktische Zwecke nutzbar gemacht werden können. Ändert sich die eigentliche Metallmasse nicht, so wird mit wachsendem Graphitgehalt die absolute Festigkeit eines Materials abnehmen. Ein reiner C-Stahl wird seine größte Festigkeit bei einem Gehalt von etwa 1% C besitzen, d. h. wenn das mkr. Gefüge fast reiner Perlit ist. Ferner muß man behufs Erlangung hoher Festigkeit die Graphitmenge möglichst einschränken. Durch längeres Verweilen bei hohen Temperaturen zerlegt sich der Zementit in Ferrit u. *Temperkohle*. Die Form, in der die Temperkohle in der Metallmasse vorkommt, ist weit günstiger in Bezug auf die Festigkeitseigenschaften, als die des Graphits bei grauem Eisen, u. daher ist eine wirkliche Entkohlung, also die Entfernung der ausgeschiedenen Temperkohle, nicht unbedingt erforderlich. Jedenfalls prägt sich die Art der Behandlung des Eisens stets in charakteristischen Gefügeveränderungen aus. (Stahl u. Eisen 26. 397—400. 1/4. 1906. [18/9.* 1905.] Aachen.)
 ROTH-Breslau.

A. Rzehulka, *Die Fortschritte im oberschlesischen Zinkhüttenbetriebe*. Der eigentliche Prozeß der Zinkgewinnung, Reduktion des ZnO in Muffeln, Dest. und Kondensation des Zinkdampfes in Vorlagen, hat sich seit Beginn der Verhüttung nicht geändert. Die Fortschritte sind hauptsächlich betriebstechnischer Art und betreffen besonders die Befenerung und Konstruktion der Öfen, Vervollkommnung der Feuerfestigkeit und Herst. der Muffeln, Kondensationsanlagen zum Auffangen der Metaldämpfe und des Zinkstaubs, Ableitung und Wärmeausnutzung der Verbrennungsprod. etc. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 54. 133—37. 17/3. Borsigwerk.) BLOCH.

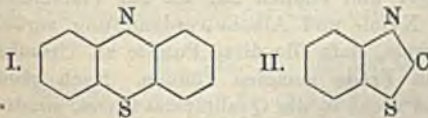
H. Mennicke, *Fortschritte und Neuerungen in der Metallurgie des Zinns, speziell in elektrochemischer Hinsicht, seit dem Jahre 1904*. Die Neuerungen bezogen sich mehr auf die Verarbeitung von Abfällen als auf die Gewinnung des Sn aus Erzen. In erster Linie sind die Sn-Darst. aus Pb-Sn-Legierungen, sowie aus Weißblech zu nennen. Für beide Probleme sind vom Vf. Neuerungen angegeben worden. Die wichtigeren neueren Verff. werden kritisch besprochen. Für die elektrolytischen Methoden ist zu beachten, daß das aus saurer Lsg. abgeschiedene Metall Vorzüge vor dem aus basischer Lsg. abgeschiedenen besitzt. Die Entzinnung mittels Chlors scheint günstig zu sein, wenn man unter vermindertem Druck das gesamte gebildete Zinnchlorid absaugt. Arbeitet man in der Kälte und bei Abwesenheit von Feuchtigkeit, so soll z. B. das Fe des Weißbleches unangegriffen zurückbleiben. (Z. f. Elektrochem. 12. 245—54. 30/3.)
 SACKUR.

K. Andrlik u. J. Urban, *Belege für das Übergehen des schädlichen Stickstoffs aus der Rübe in die Säfte, für seine Stabilität während der Saftreinigung und seine Zunahme bei längerer Lagerung der Rübe*. Die Best. des schädlichen N wurde nach der früher (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 29. 513; C. 1905. II. 418) beschriebenen Methode bestimmt. Der schädliche N geht quantitativ aus der Rübe in den Prefsaft über. Seine Menge bleibt während der Reinigung dieses Saftes durch Saturation unverändert. Durch längere Lagerung der Rübe steigt ihr Gehalt an schädlichem

N. Nicht nur ihr Zucker nimmt ab, sondern es verschlechtert sich auch das Verhältnis zwischen diesem und dem nicht entfernbaren Nichtzucker. Der schädliche N unterliegt während der Fabrikarbeit sowohl in der Rübe als auch im Diffusionsaft und im Dicksaft bezüglich seiner relativen Menge zum Zuckergehalt nur geringen Änderungen, bei einer Fabrik fand sich 0,652—0,685 schädlicher N auf 100 Tle. Zucker in den frischen Schnitten, 0,72—0,74 im Diffusionsaft, 0,630—0,655 im Dicksaft. Auffallend und noch unerklärt ist der verhältnismäßig hohe Gehalt an schädlichem N im Diffusionsaft. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 30. 282—86. März. Versuchsstation für Zuckerindustrie in Prag.) LEIMBACH.

Ad. Ernest, *Beitrag zur Kenntnis einiger Zellulosen*. Sowohl die Zellulose aus Zuckerrübe als auch jene aus Ramiefaser können unter die sog. Dextrozellulosen eingereiht werden und liefern bei der Hydrolyse Glucose, die Zellulose aus Zuckerrübe 4,1%, Sirup, die aus Ramiefaser 14%. Die erste Zellulose humifiziert mehr als die zweite. Ähnlich verhält es sich bei der Verarbeitung des Rohmaterials (Rübenschnittling und Ramie) mit den sog. Pektinsubstanzen. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 30. 279—82. März. Versuchsstat. für Zuckerindustrie in Prag.) LEIMBACH.

P. Friedländer, *Über Schwefelfarbstoffe*. (Vortrag vor dem Frankfurter Bezirksverein d. Ver. deutsch. Chem.) Redner beleuchtet die Geschichte der Schwefelfarbstoffe, die erste Darst. durch CROISSANT u. BRETONNIÈRE (Cachou de Laval), die mächtige Förderung in ihrer technischen Anwendung durch Benutzung von aromatischen Verbb. als Ausgangsmaterial, sowie in der Aufklärung ihrer chem. Konstitution durch Annahme der primären B. von Diphenylaminderivaten, beides vonseiten VIDALS, wodurch die Wege zu ihrer heutigen weitverbreiteten Darst. u. Anwendung — deren technische Vervollkommnung Redner ebenfalls schildert — geebnet waren. Aus Nitrodiphenylaminderivaten resultieren in der Schwefelnatriumschmelze vorzugsweise schwarze, aus Aminoxydiphenylamin- und deren N-Alkyl- und Arylderivaten bei vorsichtiger Schwefelung blaue Schwefelfarbstoffe, dagegen entstehen bei Ggw. m-substituierender, nicht abspaltbarer Gruppen braune bis gelbe Farbstoffe von ganz anderem Habitus als bei blauen u. schwarzen Farbstoffen. — Der Vorgang in der Schwefelschmelze ist wohl so: Zunächst werden in allen Fällen aromatische Merkaptane oder Polymerkaptane (in o-Stellung zu N oder O) auftreten, die leicht in weitere Kondensationsprodd. übergehen, bei Schwefelfarbstoffen aus Diphenylaminderivaten in Verbb. mit Thiodiphenylaminkomplex (Thiazinkomplex) (I), bei m-substituiertem Ausgangsmaterial, welches durchgängig aliphatische



Seitenketten, teils im Benzolkern (CH_3), teils im N der NH_2 -Gruppe zur Farbstoffbildung enthalten muß, zu Thiazolverbb. (II.). Blaue u. schwarze Schwefelfarbstoffe wären danach als *Merkaptane*, resp. *Polymerkaptane von Thiazin*-(Thio-

diphenylamin-), gelbe bis braune als *Merkaptane*, resp. *Polymerkaptane von Thiazolfarbstoffen* aufzufassen. Die unl., hochmolekularen Handelsprodd. entstehen daraus durch O als ihre *Disulfidverbb.* und gehen durch alkal. Reduktionsmittel (Schwefelnatrium, Hydrosulfit etc.) wieder in die in wss. Alkalien ll. Merkaptane über; bei energischerer Reduktion von blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffen entstehen fast farblose Lsgg. der Leukoverbb. der Thiazinfarbstoffe; Sulfit u. Disulfite bilden aus den meisten (Disulfid-)Schwefelfarbstoffen lösliche Thiosulfosäuren.

Für die Eigenschaft der Schwefelfarbstoffe, ungebeizte Baumwolle in schwefelalkal. Bade direkt zu färben, sind offenbar physikalische Ursachen ausschlaggebend, sie steht kaum in Beziehung zur Konstitution. Dagegen ist die Fixierung der

Färbung auf der Faser ein rein chemischer Vorgang, sie beruht auf der Oxydation des Merkaptans zum unl. Disulfid. Für die Nuance scheinen die SH-, resp. SS-Gruppen von untergeordneter Wichtigkeit, der gefärbte Komplex muß unabhängig von den SH-Gruppen vorhanden sein; blaue und schwarze Farbstoffe sind *Chinonimidfarbstoffe der Thiazingruppe*, gelbe u. braune müssen (vgl. o.) unter die Thiazolfarbstoffe eingereiht werden. Rote Schwefelfarbstoffe können wohl nur durch Einführung von SH in rote Farbstoffe anderer Gruppen, bei Azofarbstoffen durch Anwendung von Amino- oder Oxymerkaptanen als Komponenten erzielt werden. Die praktischen Ergebnisse der darauf gerichteten Bestrebungen waren bisher jedoch gering, sowohl Nuance, als Chlor- und Lichtechtheit ließen zu wünschen übrig. Dagegen ist der *Thioindigo* (vgl. S. 1498 u. WITHER, S. 1353, d. Ref.), in welchem der S cyclisch gebunden ist, sehr haltbar. Er ist von größerer Widerstandsfähigkeit gegen Licht und Oxydationsmittel als Indigoblau; man kann sogar mit Thioindigo gefärbte Baumwolle durch Erhitzen mit starker Chlorsodalg. vollständig zerstören, ohne den Farbstoff wesentlich zu alterieren. Der S-haltige Ring des geschwefelten Indigos bildet sich ebenso leicht wie der ringförmige Komplex der Thiazin- u. Thiazolverbb. und anscheinend leichter als der analoge N-haltige Ring der Indol- u. Indigoderivate. Vielleicht existieren S-haltige Analoga der letzteren auch im Tier- und Pflanzenorganismus, Redner denkt vor allem an den *antiken Purpur* der Purpurschnecken, deren farbstofflieferndes Organ gleichzeitig auffallende Mengen organischer S-Verbb. produziert. (Z. f. angew. Ch. 19. 615—19. 6/4. [20/3.*])

BLOCH.

Raimund Kunz, *Über das Grünmalzwaschen*. Nach den Unterss. des Vfs. wird durch 15 Minuten langes Behandeln des Grünmalzes mit W. von 55° (Patent SOMLÓ) zwar eine geringe Verminderung der nach EFFRONT bestimmten diastatischen Kraft von 9,6 auf 9,1 bewirkt, dagegen das Zerstörungsvermögen (WICHMANNsche Trübungsprobe) sehr erheblich herabgesetzt, was bei W. von 31° nicht der Fall war. Soll daher durch das Waschen ein möglichst reines Malz und eine reine Maische ohne zu hohe Sterilisiertemperatur erzielt werden, so wird man ein W. von 55° anzuwenden haben, worauf das W. nach 15 Minuten langer Einw. abzulassen ist, und die gel. oder getöteten Bakterien durch k. Brunnenwasser von unten nach oben wegzuschwimmen sind. (Österr. Chem. Ztg. [2] 9. 50—51. 15/2.)

MACH.

A. Messerschmitt, *Die Ursache der Zerstörungen an trockenen Gasmessern*. Die in den letzten Jahren an trockenen Gasmessern vielfach beobachteten Störungen sind von interessierter Seite auf die Benzolcarburatation, die Autocarburatation, die Luftzuführung zur Entlastung der Reiniger und endlich auf die zur Vermeidung von Naphtalinverstopfungen eingeführte Xylol- und Alkoholverdampfung zurückgeführt worden. Vf. erbringt den Nachweis, daß alle diese Punkte als Ursachen für die beobachteten Störungen nicht in Frage kommen können. Nach seiner Meinung liegt die Hauptursache überhaupt nicht in der Qualität des Gases, sondern vielmehr in der Natur des *Imprägniermittels* der in den Gasmessern verwendeten Stoffmembranen. Vf. hält die Verwendung von imprägnierten Stoffmembranen für verwerflich und schlägt die Rückkehr zu den alten Ledermembranen vor, bei deren Verwendung niemals derartige Störungen beobachtet worden sein sollen. (J. f. Gasbel. 49. 235—39. 17/3. Frankfurt a/M.)

HÖNIGSBERGER.

M. M. Richter, *Über die Ursache und Verhütung der Explosionen in der Aluminiumbronzeindustrie*. Explosionen in Aluminiumbronzebetrieben haben nur in Steig- und Poliermühlen stattgefunden. Sie wurden bisher nach H. STOCKMEIER (Jahresber. 1904. des bayr. Gewerbemuseums, Nürnberg) auf Knallgas- u. Staubexplosionen, der zündende Funke auf Stofs, Schlag oder Reibung zurückgeführt.

Verss. des Vfs. und künstlich herbeigeführte Explosionen haben gezeigt, daß in der Tat Luft und *Aluminiumstaub*, in richtigem Verhältnis gemischt (d. h. eher etwas weniger als zuviel Staub), explodieren. Die Zündung ist jedoch auf Reibungselektrizität zurückzuführen, nämlich auf die Funkenbildung beim Ausgleich der in den Schweinsborsten der Bürsten aufgesammelten positiven Elektrizität mit der negativen Erdelektrizität. Die Explosionen sind am häufigsten im Frühjahr, selten im Sommer, häufiger wieder in der kalten Jahreszeit. Zu ihrer Verhütung schlägt Vf. vor, die elektrischen Erregungen zu verhindern, indem die Bürsten in den Steigmühlen durch Drahtbürsten aus Aluminium ersetzt, die — mit den Maschinenteilen, z. B. der Welle leitend verbundenen — Bürsten der Poliermühlen aber mit elastischem Draht durchschossen, mit Kupferdraht gebunden und mit *Schwefelsäure* imprägniert werden. Letztere wird nämlich aus sehr verd. Lsg. von *Wolle*, *Haaren* oder *Borsten* in größerer Menge aufgenommen u. dauernd festgehalten (bis $3\frac{1}{2}\%$ H_2SO_4 vom Eigengewicht). Sie wird durch Waschen mit W. aus den Borsten nicht entfernt, gibt die einmal aus der Luft aufgenommenen Feuchtigkeit nur sehr schwer wieder ab, verleiht der Bürste also dauernde Ableitfähigkeit für Elektrizität und ist dabei weder den Borsten, noch der Bronze schädlich. (Chem.-Ztg. 30. 324 bis 326. 11/4. Karlsruhe.)

BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12^o. Nr. 169186 vom 9/7. 1903. [11/4. 1906].

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Alkalisalzen organischer Säuren aus den entsprechenden Säurenitrilen und Säureamiden*. Die zu verseifenden *Säurenitrile* oder *Säureamide* werden in Ggw. von W. der gleichzeitigen Einw. von *Calciumhydroxyd* und einem solchen Alkalisalz ausgesetzt, dessen S. befähigt ist, mit Kalk ein in neutraler oder alkal. Lsg. wl. Salz zu bilden. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Herst. des Kalium- und des Natriumsalzes von *Phenylglycin* aus *Phenylaminoacetonitril* durch Kochen mit W., *Calciumhydroxyd* und Pottasche, bezw. Soda, ferner von *Natriumacetat* aus *Acetamid*, W., Kalkbrei und Soda. Erwähnt ist auch die Verseifung von *Benzonitril*, *Benzamid* und *Acetonitril*, sowie die Verwendung von Oxalaten an Stelle der Carbonate.

Kl. 12^o. Nr. 169356 vom 29/4. 1903. [14/4. 1906].

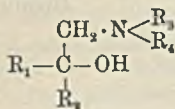
Société anonyme de la Thyoléine, Vernier-Genève, *Verfahren zur Gewinnung der Sulfosäuren und Sulfone, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf chemisch gebundenen Schwefel enthaltende Mineralöle entstehen*. Das Verf. zur Gewinnung der *Sulfosäuren* und *Sulfone*, welche durch Einw. von Schwefelsäure auf chemisch gebundenen Schwefel enthaltende *Mineralöle* entstehen, aus dem durch Aussalzen des rohen Sulfonierungsprod. gewonnenen Gemisch mit der wss. Lsg. von Schwefelsäure, Salzsäure und Salzen ist dadurch gekennzeichnet, daß man das erwähnte Gemisch ohne vorherige Neutralisation mit Äthern oder aromatischen KW-stoffen behandelt, die entstehenden Schichten voneinander trennt und das verwendete Lösungsmittel eventuell nach dem Neutralisieren der Sulfosäuren abdestilliert. Die so gewonnenen Prodd. zeichnen sich durch große Löslichkeit aus; sie sollen zu therapeutischen Zwecken verwendet werden.

Kl. 12. Nr. 169730 vom 6/3. 1903. [19/4. 1906].

Max Hamel, Grünau (Mark), *Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten*. Man kann eine höchst konz. Ameisensäure direkt in einmaliger Dest. aus Formiaten gewinnen, ohne daß irgend welche Zerss. anderer Art zu befürchten sind, wenn man das Formiat der Einw. konz. Schwefelsäure aussetzt, nachdem es in einer Fl. gelöst wurde, welche bei der Dest. die Ameisensäure nicht verdünnt. Als ein solches Lösungsmittel kommt in erster Linie konz. Ameisensäure selbst in Betracht.

Kl. 12. Nr. 169746 vom 8/10. 1903. [24/3. 1906].

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen*. Das Verf. bezweckt die Darst. von Aminoalkoholen (Alkaminen), welche eine tertiäre Alkoholgruppe und eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthalten, und welche durch einfache Aeydlierung (z. B. Benzoylieren) *analgesierende* (örtlich *anästhesierende*) Mittel, die ebenso stark, jedoch weniger toxisch (giftig) wirken, als Cocain u. in Form ihrer Chlorhydrate II. und leicht sterilisierbar sind, ergeben. Zur Darst. dieser Alkamine (Aminoalkohole, bezw. Aminocarbinole) der nebenstehenden Struktur, worin $R_1 = \text{Alkyl}$ oder Aryl oder Aralkyl ; R_2 dsgl.; $R_3 = \text{Alkyl}$; $R_4 = \text{Alkyl}$ oder Wasserstoff bedeutet, läßt man Dimethylamin oder ein anderes beliebiges sekundäres oder primäres Amin auf die entsprechenden Halogenhydrine einwirken, und zwar nach



der allgemeinen Methode zur Erzeugung von Alkaminen. Die Halogenhydrine können leicht nach der GRIGNARDSchen Methode, die von TIFFENEAU für das Chloraceton, sowie die Ester der Chloressigsäure angewendet wurde, gewonnen werden (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 775; C. 1902. I. 1092). So geschieht die Darst. des *Methylchlormethylisoamylcarbinols*, $(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$, wie folgt: Einer wasserfreien äth. Lsg. eines Äquivalentes *Isoamylmagnesiumbromids* wird ein Äquivalent Chloraceton, welches zuvor in derselben Gewichtsmenge wasserfreien Ä. aufgelöst wurde, unter gleichzeitigem Abkühlen auf 20° und stetigem Rühren tropfenweise zugefügt. Nachdem dieser Zusatz beendet ist, überläßt man das Ganze 24 Stdn. lang sich selbst und zers. das Einwirkungsprod. mit Eis, sowie verd. Schwefelsäure. Die an der Oberfläche schwimmende äth. Lsg. wird abgezogen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Ä. abdestilliert. Schließlich wird die übrig bleibende M. fraktioniert. Der bei 96—98° unter 23 mm Druck sd. Anteil stellt das neue Halogenhydrin dar.

In analoger Weise werden erhalten das *Methylchlormethylpropylcarbinol*, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$, Kp_{25} . 75°; das *Chlormethyldiäthylcarbinol*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$, Kp_{25} . 88°; das *Methylchlormethylisobutylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$, Kp_{25} . 85°; das *Methylchlormethylbenzylcarbinol*, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$, Kp_{25} . 155°. Drei andere, ebenfalls zur Verwendung kommende Halogenhydrine sind die drei von TIFFENEAU (a. a. O.) schon beschriebenen, u. zwar *Chlortrimethylcarbinol*, das *Methylchlormethyläthylcarbinol* und das *Methylchlormethylphenylcarbinol*.

Um aus den Halogenhydrinen die entsprechenden Alkamine darzustellen, genügt es, erstere mit Monomethylamin, Dimethylamin oder irgend einer anderen primären oder sekundären Base in Ggw. von Bzl. oder A. als Lösungsmittel zu erhitzen. Auf diese Weise wird aus dem *Chlormethyldiäthylcarbinol* (Kp_{25} . 88°) und *Dimethylamin* das *Dimethylaminomethyldiäthylcarbinol*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$, als fast gänzlich farblose Fl. (Kp_{23} . 76—79°) von schwachem Geruch, die in W. sl. ist und schwer kristallisierbare Salze ergibt, erhalten. Charakteristisch ist die Chlorwasserstoffverb. (Chlorhydrat) des benzoylierten Derivats, die aus A. in wunderschönen und glänzenden Täfelchen, F. 189°, auskristallisiert.

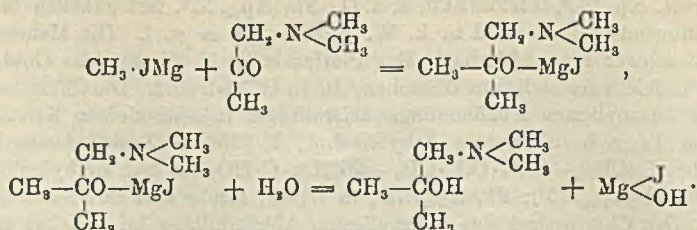
Dimethylaminotrimethylcarbinol, $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$, aus dem *Chlortrimethylcarbinol* (KRASSOUSKY, Journ. soc. physico-chim. russe [2] 32. 84 u. TIFFENEAU, a. a. O.), Kp. 127—129°, und Dimethylamin; Fl., Kp.₁₈. 60°, sonst wie die vorstehende Base. Die Chlorwasserstoffverb. ihres benzoyleierten Abkömmlings kristallisiert aus alkoh. Lsgg. in großen Würfeln (F. 202°) aus, die an der Luft auswittern.

Dimethylaminodimethyläthylcarbinol aus Dimethylamin u. dem *Methylchlor-methyl-äthylcarbinol*, Kp. 150°, TIFFENEAU, a. a. O., Fl., Kp.₁₈. 57°, fast gänzlich farblos, in allen Lösungsmitteln sl. und in k. W. leichter als in w. l. Die Mehrzahl ihrer Salze sind schwer kristallisierbar. Das Platinsalz ist in W. sl., das Goldsalz kristallisiert in leicht zersetzlichen Blättchen, die in W. swl. sind. Die Chlorwasserstoffverb. des benzoyleierten Abkömmlings kristallisiert in sehr kleinen Kristallen aus gesättigten Lsgg. in absolutem Äthylalkohol, F. 175°. — *Dimethylaminodimethylpropylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{HO}$, aus dem *Methylchlor-methylpropylcarbinol* (Kp.₁₈. 75°); Fl., Kp.₁₈. 78°, in W. sl.; ferner sind ihre Salze unkristallisierbar. Das Chlorhydrat des benzoyleierten Abkömmlings kristallisiert in feinen, in W. u. A. sl. Nadeln (F. 146°), die durch Ä. aus der alkoh. Lsg. gefällt werden. Dieser Körper ist hygroskopisch. — *Dimethylaminodimethylisobutylcarbinol*, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$; aus dem *Methylchlor-methylisobutylcarbinol*, Kp.₁₈. 85°; Fl., Kp.₁₈. 82°; das Chlorhydrat des benzoyleierten Abkömmlings, F. 134°, ll. in A. und in W., unl. in Ä.

Dimethylaminodimethylisoamylcarbinol aus dem *Methylchlor-methylisoamylcarbinol*; Fl. Kp.₁₈. 98—99°, von starkem Geruch, in W. wl., färbt sich sehr bald unter dem Einfluß der Luft, das Chlorhydrat seines benzoyleierten Abkömmlings kristallisiert aus Ä.-A. in wunderschönen, seidenähnlichen Nadeln, sl. in A., swl. in Ä., F. 138°. — *Methylaminodimethylphenylcarbinol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$, aus *Methylamin* und dem *Methylchlor-*, bezw. *Methyljodmethylphenylcarbinol* (TIFFENEAU); Fl. Kp.₁₈. 135—138°, swl. in k. W., fast ganz unl. in sd. W. Das aus Aceton gefällte Chlorhydrat hat die Gestalt von feinen Blättchen, F. 153°, das Dibenzoylderivat kristallisiert aus PAe. in wunderschönen oktaedrischen, glänzenden u. harten Kristallen, F. 122°. Ersetzt man in dem vorigen Beispiel das Methylamin durch Dimethylamin, so erhält man das *Dimethylaminodimethylphenylcarbinol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$, Kp.₁₈. 135—136°, das Chlorhydrat kristallisiert aus Aceton in Blättchen, F. 159—160°, das Chlorhydrat des Benzoylabkömmlings ist in A. und in W. swl., dagegen sl. in warmem Methylalkohol und kristallisiert aus diesem nach dem Abkühlen in schönen, glänzenden Täfelchen, F. 205—206°. Setzt man an Stelle des Dimethylamins das *Diäthylamin*, so erhält man das *Diäthylaminodimethylphenylcarbinol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$, dicke Fl., Kp.₁₈. 147—149°; die Salze sind sehr wenig kristallisierbar, das Chlorhydrat des benzoyleierten Abkömmlings ist sirupös. — *Dimethylaminodimethylbenzylcarbinol*, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$, Kp.₁₈. 144°, aus dem Chlorhydrin, welches erhalten wird, indem man *Benzylmagnesiumchlorid* auf *Chloraceton* einwirken läßt, Fl., Kp.₁₈. 155°. Das Chlorhydrat des Benzoylabkömmlings kristallisiert aus absol. A. in sehr feinen Nadeln u. aus Methylalkohol in wunderschönen, durchsichtigen und harten Prismen, F. 195°. An Stelle der Chlorhydrine können auch die *Brom-* und *Jodhydrine* verwendet werden; bei Anwendung der letzteren ist ein Erhitzen des Reaktionsgemisches nicht erforderlich; das *Bromdimethylisoamylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$, Kp.₁₈. 130°, wird erhalten, wenn man das entsprechende Äthylenoxyd, welches bei Einw. von Ätzkali auf das oben beschriebene Chlordimethylisoamylcarbinol entsteht, mit Äthylmagnesiumbromid behandelt. Diese Rk. ist identisch mit derjenigen, nach welcher das Bromhydrin des Glykols erhalten wird, wenn man vom Äthylenoxyd ausgeht, (BLAISE, C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 551.)

Kl. 12_q. Nr. 169819 vom 8/10. 1903. [2/4. 1906].

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen*. Die vorstehend beschriebenen Aminoalkohole (Aminocarinole) lassen sich nun auch erhalten, wenn man nach Analogie der GRIGNARD'schen Rk. magnesiumorganische Verbb. der Formel R·Mg·X (R = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl, X = Halogen) auf *Aminoacetone* oder *Ester von Aminosäuren*, mit tertiärer Aminogruppe, einwirken läßt. Die Rk. verläuft etwa im Sinne folgender Gleichungen:



Die magnesiumorganischen Verbb. werden erhalten, indem man Magnesium in Halogenalkyl unter Beigabe von Äther auflöst; dieselben werden sodann mit den Aminoacetonen (*Dimethyl- oder Diäthyl- oder Methyläthylaceton*) in Rk. gebracht und das Reaktionsprodukt mit Mineralsäuren unter Beigabe von Eis zersetzt.

Bibliographie.

- Arndt, K., Grundbegriffe der höheren Mathematik für Chemiker. Berlin 1905. 8. 60 SS. mit 11 Figuren. kart. Mark 1,50.
- Astruc, H., Le Vinaigre. Paris 1905. 8. 163 pg. av. 16 figures. Mark 2.
- Beebe, S. P., and Buxton, R. H., Outlines of Physiological Chemistry. London 1905. 8. cloth. Mark 6,70.
- Blas, C., Traité de Chimie analytique. 3. édition, revue et corrigée. Volume I: Analyse par la voie sèche ou au chalumeau comprenant les méthodes qualitative, quantitative, de prospection et de Bunsen. Louvain 1905. 8. VIII et 210 pg. av. figures. toile. Mark 6.
- Blount, B., and Bloxam, A., Chemistry for Engineers and Manufacturers. Practical textbook. Volume II: Chemistry of manufacturing processes. 2. edition. London 1905. 8. 530 pg. with figures. cloth. Mark 16,50.
- Vol. I (Chemistry of engineering, building and metallurgy). 1. edition. 1900. 254 pg. with fig. cloth. Mark 11.
- Bunge, G. v., Lehrbuch der Physiologie des Menschen. 2., vermehrte und verbesserte Auflage. 2 Bände. Leipzig 1905. gr. 8. 442 u. 680 SS. mit 2 kolorierten Tafeln und 79 Figuren. Mark 28.
- Cloud, M., Guide to the chemical Analysis of Water and the sanitary Analysis of Water. Kansas City 1905. 8. 44 pg. cloth. Mark 2,50.
- Danneel, H., Elektrochemie. Teil 1: Theoretische Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. Leipzig 1905. 12. 197 SS. mit 18 Figuren. Leinenband. Mark 0,80.
- Deerr, N., Sugar and Sugar Cane. Elementary treatise on the Agriculture of the Sugar Cane and on the Manufacture of Cane Sugar. Altrincham 1905. 8. XXVII and 395 pg. with 11 plates (9 coloured) and 107 figures. cloth. Mark 8,50.

- Formánek, J.**, Die qualitative Spektralanalyse anorganischer u. organischer Körper. 2., vermehrte Auflage. Berlin 1905. gr. 8. XI u. 333 SS. mit 6 Tafeln und 92 Figuren. Mark 12.
- Frick, J.**, Physikalische Technik oder Anleitung zu Experimentalvorträgen sowie zur Selbsterstellung einfacher Demonstrationsapparate. 7., vollkommen umgearbeitete u. stark vermehrte Auflage. (2 Bände.) Band I. Abteilung 2. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. XX u. 631—1631 mit 1905 Figuren. Mark 24.
Band I, jetzt vollständig, 1651 SS. mit 1 Bildnis und 3908 Fig. Mark 40.
- Grosse, W.**, Ionen und Elektronen. Kurze Darstellung der Entwicklung und Begründung neuerer Anschauungen, insbesondere der Ionentheorie. Leipzig 1905. 8. 94 SS. Mark 2,25.
- Guillet, L.**, Les Aciers spéciaux. Volume II: Aciers au chrome, au tungstène, au molybdène, à l'étain, au titane, au vanadium, à l'aluminium, au cobalt. Paris 1905. 4. 134 pg. av. figures. Mark 9.
L'ouvrage complet, 2 volumes, 1904—1905, 100 et 134 pg. av. fig. Mark 18.
- Handbuch der anorganischen Chemie.** Unter Mitwirkung von **ABRENS**, **DAWSON**, **KOPPEL**, **MIOLATI** u. a. herausgegeben von **R. Abegg**. (In 4 Bänden.) Band II. Abteilung 2: Die Elemente der 2. Gruppe des periodischen Systems (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra; Zn, Cd, Hg) bearbeitet von **Abegg**, **Brauner**, **Dawson**, **Drucker** und **Sackur**. Leipzig 1905. gr. 8. IX u. 700 SS. mit Figuren. Subskriptionspreis Mark 22. Einzelpreis Mark 24.
- Handbuch der Physik.** Unter Mitwirkung von **R. ABEGG**, **P. DRUDE**, **R. EXNER**, **H. KAYSER** u. a. herausgegeben von **A. Winkelmann**. 2. Auflage (6 Bände). Band V: Elektrizität u. Magnetismus. Teil 2. 1. Hälfte. Leipzig 1905. gr. 8. VIII und 515 SS. mit 215 Figuren. Mark 16.
Bisher erschienen: Band IV: Elektrizität und Magnetismus, Teil 1. 1905. 1028 SS. mit 282 Fig. Mark 32. — Band VI (Optik). 1. Hälfte. 1904. 440 SS. mit 170 Fig. Mark 14. — Band I wird enthalten: Allgemeine Physik; Band II: Akustik; Band III: Wärme.
- Heymans, G.**, Die Gesetze und Elemente des wissenschaftlichen Denkens. Ein Lehrbuch der Erkenntnistheorie in Grundzügen. 2., verbesserte Auflage. Leipzig 1905. gr. 8. X und 421 SS. Mark 11.
- Hirsch, M.**, Die Luftpumpen. Projektierung, Berechnung und Untersuchung der Kompressoren und Vakuumpumpen. 2 Bände. Hannover 1905. Lex. 8. 103 u. 67 SS. mit 189 Figuren. Mark 8.
- Höhnel, F. v.**, Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe. Lehr- und Handbuch der mikroskopischen Untersuchung der Faserstoffe, Gewebe u. Papiere. 2. Auflage. Wien 1905. gr. 8. VIII und 248 SS. mit 94 Figuren. Mark 6.
- Jahrbuch der Chemie.** Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von **R. Meyer**. Jahrgang 14. 1904. Braunschweig 1905. gr. 8. XII und 589 SS. Mark 14.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von **J. LIEBIG** und **H. KOPP**, herausgegeben von **G. Bodländer** u. **W. Kerp**. Für 1899. Heft 10. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. 2621—2888 und 71—89. Mark 12.
Jahrg. 1899, jetzt vollständig, 2977 SS. Mark 102.
- Journal of Biological Chemistry**, edited by **J. J. Abel** and **C. A. Herter**. Volume I. No. 1. New-York, Oktober 1905. 8. pg. 1—130. Subscription-price for the complete volume (about 6 mrs.) Mark 16.
- Key, A. C.**, Primer of Explosives. London 1905. 12. 108 pg. cloth. Mark 1,20.

- Krause, R.**, Kurzer Leitfaden der Elektrotechnik für Unterricht u. Praxis. Berlin 1905. 8. VIII und 179 SS. mit 180 Figuren. Leinenband. Mark 4.
- Krische, P.**, Untersuchung u. Begutachtung von Düngemitteln, Futtermitteln, Saatwaren u. Bodenproben nach den offiziellen Methoden des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchstationen im Deutschen Reiche. Einführung in das agrikulturchemische Kontrollwesen. Berlin 1906. gr. 8. XVI und 255 SS. mit 5 Figuren. Leinenband. Mark 9.
- Lauterbach, F.**, Geschichte der in Deutschland bei der Färberei angewandten Farbstoffe, mit besonderer Berücksichtigung des mittelalterlichen Waidbaues. Leipzig 1905. gr. 8. V und 113 SS. Mark 3,20.
- Levat, D.**, L'Industrie aurifère. Recherches, exploitation, traitement etc. Paris 1905. gr. in-8. 920 pg. av. planches et 253 figures. Mark 25.
- Mayer, A.**, Lehrbuch der Agrikulturchemie in Vorlesungen. 6., neubearbeitete Auflage. (3 Bände in 4 Teilen.) Band I u. II (2 Teile): Ernährung der grünen Gewächse; Bodenkunde und Düngerlehre. Heidelberg 1905. gr. 8. 463, 173 und 271 SS. mit Abbildungen. Leinenband. Mark 23,40.
- Meyer, G. F.**, Zur Geschichte der Zuckerfabrikation (25 Jahre ohne Knochenkohle.) Braunschweig 1905. gr. 8. VIII und 118 SS. mit 35 Abbildungen. Mark 3.
- Müller-Pouillet**, Lehrbuch der Physik und Meteorologie. 10., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Herausgegeben von L. Pfaundler, unter Mitwirkung von O. LUMMER, J. M. PERNTER, A. NIPPOLDT u. a. (4 Bände.) Band I: Mechanik und Akustik von L. PFAUNDLER. Abteilung 1. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. XIV und 1—544 mit 593 Figuren. Mark 7.
- Petroleum.** Zeitschrift für die gesamten Interessen der Petroleumindustrie u. des Petroleumhandels. Herausgeber: P. Schwarz. Berlin. Lex. 8. mit Abbildungen. — Jahrgang I: Oktober 1905—September 1906 (24 Nrn.). Mark 24.
- Rauter, G.**, Die Betriebsmittel der chemischen Technik. Unter Mitwirkung von H. SCHWANECKE. Hannover 1905. gr. 8. mit 617 Abbildungen. Mark 13.
- Righi, A.**, Die moderne Theorie der physikalischen Erscheinungen. (Radioaktivität, Ionen, Elektronen.) Übersetzt von B. DESSAU. Leipzig 1905. 8. V u. 172 SS. mit 17 Figuren. kart. Mark 2,80.
- Rinne, F.**, Praktische Gesteinskunde. 2., durchgearbeitete und erweiterte Auflage. Hannover 1905. gr. 8. IX u. 285 SS. mit 3 Tafeln u. 319 Figuren Mark 11.
- Rizzatti, F.**, Dalla Pietra filosofale al Radio. Con appendice bibliografico. Torino 1905. 12°. XII e 283 pg. Mark 3.
- Sackur, O.**, Beiträge zur Kenntnis der Metalllegierungen. Breslau 1905. gr. 8. 67 SS.
- Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.** Herausgegeben von F. B. AHRENS. Band X: Heft 5—7: Margosches, B. M., Der Tetrakohlenstoff. Stuttgart 1905. gr. 8. 116 SS. Mark 3,60.
- Viktorin, H.**, Die Meeresprodukte. Darstellung ihrer Gewinnung, Aufbereitung u. chemisch-technischen Verwertung, nebst der Gewinnung des Seesalzes. Wien 1905. 8. 480 SS. mit 59 Abbildungen. Mark 6.
- West, T. D.**, Metallurgy of Cast Iron. Complete exposition of the processes involved in its treatment. 9. edition. Cleveland, Oh., 1905. 8. XX and 627 pg. with plates and figures. cloth. Mark 15.