

Apparate.

A. Villiers, Druckregler. Mit Hilfe dieses App. soll es nach den Angaben des Autors möglich sein, ein Gas, das sich mit wechselndem Druck entwickelt, unter einen bestimmten und absolut konstanten Druck zu bringen. Dieser Zweck soll erreicht werden durch geeignete Verwendung eines den Hauptteil des App. ausmachenden, in einfacher Weise angeordneten Schwimmers, dessen Bewegungen durch die Niveaudifferenz einer Fl. in zwei kommunizierenden Gefäßen beeinflusst werden. Die Ausführungen des Vfs. sind durch Abbildungen ergänzt. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 88—90. 15/3.)
HÖNIGSBERGER.

A. Villiers, Temperaturregulator. Die Regelung der Temperatur wird durch die Ausdehnung eines Quecksilberfadens derart bewirkt, daß unter Anwendung einer geeigneten Abschlußvorrichtung der Zutuf des Gases für einige Zeit gänzlich abgestellt wird. Bezüglich der Einfachheit und Wirksamkeit dieser Abschlußvorrichtung unterscheidet sich der App. von anderen, bei denen der gleiche Effekt mit Hilfe von Kautschukmembranen oder Ventilen, die beide große Nachteile im Gefolge haben, herbeigeführt wird. — Sie sei kurz beschrieben: Auf der Oberfläche des Quecksilberfadens schwimmt ein dünnes und sorgfältig geschliffenes Glasscheibchen, das infolge der Kraftwrkg. des sich ausdehnenden Quecksilbers an die untere Öffnung des verjüngten und ebenfalls sorgfältig abgeschliffenen Gaszuleitungsrohrs angepresst wird.

Vf. beschreibt außerdem noch einen Temperaturregler mit zwei Fl., die eine Aceton, die andere Quecksilber, der eine noch exaktere Regelung ermöglichen soll. Die Abhandlung bringt zu den einzelnen Ausführungen verschiedene Abbildungen. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 90—96. 15/3.)
HÖNIGSBERGER.

K. Beck, Apparat zur schnellen und kontinuierlichen Entwicklung von Wasserdampf. Das der Wasserleitung entnommene W., welchem mittels einer KÖRTINGSCHEN Zerstäubungsdüse *S* (Fig. 54) eine große Oberfläche erteilt wird, verdampft in dem mittels eines Ringbrenners geheizten Kessel *H*, während das überschüssige und kondensierte W. ständig durch *T* abfließt, u. der Dampf durch den Tubus *D* entweicht. Der Wasserverschluß bei *R* oder ein daselbst angebrachtes, mit W. gefülltes L-Rohr verhindert das Entweichen des Dampfes durch *T*. Der aus Bronzeguß hergestellte App. ist mittels eines aufgeschraubten Ringes abgedichtet, enthält keine Lötstellen und ist gegen Überhitzung durchaus unempfindlich. Er kann direkt oder mittels eines Druckschlauches, bzw. Bleirohres an die Wasserleitung angeschlossen werden und ruht im letzteren Falle auf einem Dreifuße.

Um einen Dampfstrom zu erzeugen, läßt man zunächst wenig W. in den zuvor angeheizten App. fließen. Ist die Dampfentw. einmal lebhaft im Gange, so kann man den Wasserhahn weiter öffnen; erst bei starker Vermehrung des Wasserzufflusses erhält man statt des Dampfstromes heißes Wasser von ca. 80°.

Durch entsprechende Regulierung der Gas- u. Wasserzufuhr kann man den Dampf auch überhitzen. Die Herst. des App. hat F. HUGERSHOFF in Leipzig übernommen. (Z. f. angew. Ch. 19. 758—59. 27/4. Leipzig. Lab. f. angew. Chemie der Univ.)
 HAHN.

Richard Sisson Bowman, *Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Flüssigkeiten mit Äther.* (Fig. 55.) Die zu extrahierende Fl. füllt Kolben *A* bis zum

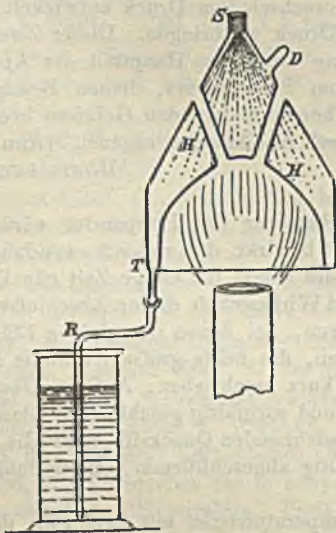


Fig. 54.

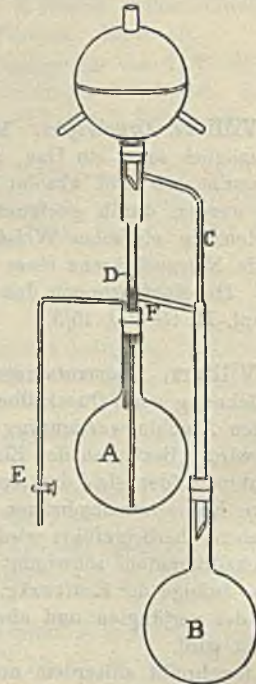


Fig. 55.

Beginn des Halses (an Stelle des Kolbens kann auch ein weites Reagirrohr treten); $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{6}$ ihres Volumens an Ä., mit welchem die Fl. extrahiert wird, kommt in Gefäß *B*, das durch Wasserbad oder elektrisch erhitzt wird; der verdampfende Ä. geht über *C*, wird oben kondensiert, fließt im inneren Rohr *D* zurück und sammelt sich hier zu einer Säule, welche durch die Fl. in *A* aufsteigt, sich an der Oberfläche der Fl. sammelt und endlich durch *F* nach *B* zurückfließt. Am Schluss wird der Hals der Flasche mit Ä. gefüllt. Steht die Äthersäule in *D* nun etwas höher, als *F* liegt, so kann durch Öffnung von *E* der Hals entleert werden, und *A* kann nun mit frischer zu extrahierender Fl. beschickt werden. Die Einfachheit und Bequemlichkeit in Konstruktion und Handhabung, der geringe Gebrauch an Ä., die Anwendbarkeit von Bzl., Lg. oder anderer mit W. unmischbarer Fl. von geringerem spezifischen Gewicht als 1 sind offenlegend. (Proceedings Chem. Soc. 22. 24—26. 29/1.*)
 BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Paul Saurel, *Über die Verschiebung von Gleichgewichten von univarianten und bivarianten Systemen*. Der Inhalt dieser rein mathematischen Abhandlung ist im Referat nicht wiederzugeben. Es sei auf das Original verwiesen. (The Journ. of Physical Chem. 10. 103—16. Febr. 1906. [11/12. 1905.] New-York.) SACKUR.

P. Walden u. M. Centnerszwer, *Über die Molekulargrößen einiger Salze in Pyridin*. Bei Bestst. der Mol.-Geww. anorganischer Salze in Pyridinlsgg. hatte J. SCHROEDER (Z. f. anorg. Ch. 44. 1; C. 1904. II. 454) für manche von ihnen $[\text{HgBr}_2, \text{HgJ}_2, \text{Hg}(\text{CN})_2, \text{CuCl}_2, \text{FeCl}_3]$ statt der zu erwartenden Siedepunktserhöhungen — Siedepunktserniedrigungen beobachtet. Diese, der osmotischen Lösungstheorie widersprechenden Tatsachen veranlaßten die Vf., seine Messungen zu wiederholen. — Als Lösungsmittel benutzten sie das reinste käufliche Präparat „Pyridin KAHLBAUM“, $K_p_{760} = 115,2^\circ$, dessen Siedekostante, bezogen auf 100 g des Solvens, $k = 27,1$ gefunden wurde. Der Zahlenwert dieser Konstante wird durch geringe Beimengungen höherer Homologen des Pyridins, ebenso wie durch Wasserspuren, sehr wesentlich beeinflusst. Die von SCHROEDER für mehrere Quecksilbersalze beobachtete anomale Erniedrigung des Kp. konnte in keinem Falle beobachtet werden. Zwar gab das aus Bzl. und Aceton umkristallisierte KHgJ_3 regelmäßig Erniedrigungen des Kp., es konnte aber festgestellt werden, daß dieses Salz 1 Mol. Kristallwasser enthielt (PAWLOW), und daß dieser geringe Wassergehalt die beobachteten Siedepunktserniedrigungen allein verursachte. Die untersuchten Quecksilbersalze $[\text{HgCl}_2, \text{HgBr}_2, \text{HgJ}_2, \text{Hg}(\text{CN})_2, \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}, \text{KHgJ}_3]$, die alle schlechte Elektrolyte sind, zeigten in verd. Lsgg. normale Mol.-Geww.; mit zunehmender Konzentration trat aber eine Abnahme ihrer Molekulargröße ein, die entsprechenden i -Werte wurden >1 , trotzdem die geringe elektrolytische Dissociation ebenfalls abnahm. Binäre Elektrolyte, wie $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$, welche gute Stromleiter sind, zeichneten sich dadurch aus, daß ihre Molekulargrößen in konz. Lsgg. erheblich größer, als die normalen waren. Überhaupt war das Verhalten der Salze in Pyridin ähnlich demjenigen der Elektrolyte im fl. SO_2 . Zum Schluß versuchten Vf., die in Pyridin- u. SO_2 -Lsgg. beobachteten Anomalien der Mol.-Geww. mit der von JONES u. GETMAN formulierten Hydratationshypothese rechnerisch in Einklang zu bringen. (Z. f. physik. Ch. 55. 321—43. 24/4. Riga. Polytechn.) v. ZAWIDZKI.

M. Centnerszwer u. A. Pakalnet, *Die kritischen Drucke der Lösungen*. In Forts. der Unterss. über kritische Erscheinungen in verd. Lsgg. (S. 1133) hatten Vf. mit dem ALTSCHULSchen App. die kritischen Drucke äth. Lsgg. von Triphenylmethan bestimmt. Dabei fanden sie, daß die kritischen Konstanten des reinen Äthers, $\vartheta = 194,3^\circ$, $\pi = 36,2$ Atm., von dessen Volumen nahezu unabhängig waren. Dagegen entsprach in allen Lsgg. einer Vergrößerung des Volumens stets eine Vergrößerung der Temperatur wie auch des Druckes. Diese Lsgg. schwer flüchtiger Substanzen in Äther repräsentierten den Fall der retrograden Kondensation erster Art. Ihre Grenzkurven wiesen im kritischen Teil einen nahezu geradlinigen Verlauf, dessen Länge sich stetig mit der Konzentration der Lsgg. vergrößerte. Die Erhöhung des kritischen Druckes war, ebenso wie die Erhöhung der kritischen Temperatur, proportional der Konzentration der Lsgg. Die relative Dampfdruckerniedrigung und folglich auch die Siedepunktserhöhung war in der kritischen Gegend gleich Null. Die Grenzkurven aller Lsgg. desselben

Stoffes vereinigten sich zu einer einzigen Kurve, mit dem Anfangspunkt im kritischen Punkte des Lösungsmittels. Die Gleichung dieser Grenzkurve lautete:

$$\pi = \pi_0 + A(\vartheta - \vartheta_0).$$

Ihre Konstante A , die den Richtungskoeffizient der Grenzkurve darstellte, war gleich dem Verhältnis der molekularen Erhöhung des kritischen Druckes zur molekularen Erhöhung der kritischen Temperatur. (Z. f. physik. Ch. 55. 303—14. 24/4. Riga. Polytechnikum.)

V. ZAWIDZKI.

J. E. Trevor, *Über Löslichkeitskurven*. In einem Zweiphasensystem ist die Löslichkeit eines Stoffes von Druck und Temperatur abhängig, in einem Dreiphasensystem dagegen nur von einer Variablen, der Temperatur. Es werden die für solche Dreiphasensysteme gültigen Gleichungen der Löslichkeitskurven mathematisch abgeleitet und diskutiert. Die Ergebnisse müssen im Original nachgelesen werden. (The Journ. of Physical Chem. 10. 99—107. Febr. 1906. [Dez. 1905.] Cornell. Univ.)

SACKUR.

Anorganische Chemie.

H. Erdmann, *Über einige Eigenschaften des flüssigen Stickstoffs*. Mit Hilfe eines vom Vf. konstruierten, im Original beschriebenen App. läßt sich jetzt Stickstoff, der als Gas auf 100 Atmosphären komprimiert in den Handel kommt (seitens der Sauerstoffwerke, Berlin), im Laboratorium literweise fl. erhalten; er stellt nach Filtration durch ein trockenes Faltenfilter eine sehr leicht bewegliche, klare, farblose Fl. dar. Eisstückchen und absol. A. sinken darin, sobald Temperaturausgleich eingetreten und die stürmische Gasentw. vorbei ist, im Gegensatz zum Verhalten in fl. Luft unter. Diese Erscheinung stimmt besser zur Angabe von RAMSAY und DRUGMAN über die D. des fl. N (0,7914 beim Kp.), als zur Angabe von DEWAR (0,850). Der fl. N vermag trockenen O, der sich in einem unter gewöhnlichem Druck gefüllten und dann zugeschmolzenen Ballon befindet, in bläulichen Tropfen zu kondensieren (Vorlesungsvers.); er eignet sich infolge dieser niederen Temperatur als weiteres Kühlmittel für das Laboratorium. Kühlt man ein mit reinem N unter vermindertem Druck gefülltes Rohr von aussen mit fl. N ab, so zeigt das Rohr, mit einem großen Induktor verbunden, sehr schön den Übergang des Bandenspektrums (rotviolettes Licht) in das reine Linienspektrum des N (grügelbes Licht).

Flüssiger N ist ein gutes Lösungsmittel für niedrig sd. Fll.; er mischt sich mit fl. O in jedem Verhältnis. Flüssiges Ozon ist zähflüssig im fl. N; beim Überschichten beider Fll. tritt eine Diffusion nur sehr langsam ein; schüttelt man aber kräftig um, so entsteht eine klare, himmelblaue, leicht filtrierbare Lsg. von O₃ in N, die geeignet sein dürfte, das *Molekulargewicht des Ozons* in Lsg. zu bestimmen. Ozon ist mit N-Dämpfen merklich flüchtig. Deswegen und wegen der relativ leichten Kristallisierbarkeit des N würde sich die kryoskopische Methode mehr empfehlen. Aus solchen Unters. läßt sich vielleicht ein Rückschluss auf das Mol.-Gew. des fl. N ziehen. Dieses ist von Interesse, weil N wegen seiner Indifferenz für mittlere Drucke Ersatzmittel für den H als Urmaß der Temperatur und als Grundlage für alle Volumenverhältnisse der Gase sein könnte, wenn er bei Abkühlung und Erhitzung stets dieselbe Molekulargröße beibehält. Hat er im fl. Zustand aber ein anderes Mol.-Gew., so wäre das Stickstoffthermometer zu verwerfen, es würde ferner die Frage nach der technischen Bindung des Luftstickstoffs beeinflussen, denn alle Berechnungen über die Ausbeute an Stickoxyden gründen sich auf die Annahme eines N-Moleküls N₂. Der Umstand, daß fl. N einerseits warmen

Metallen gegenüber sehr leicht im LEIDENFROST'schen Phänomen verharret, andererseits abgekühltes Glas leicht benetzt und in Kapillaren erhebliche Steighöhen zeigt, kommt den Molekulargewichtsbestimmungen nach verschiedenen Methoden zugute. — Ein brennender Span u. ein brennendes Magnesiumband erlöschen in flüssigem N; eine Mischung von Ca-Gries mit flüssigem N in einem hessischen Tiegel läßt sich durch Einwerfen einer vorher in Brand gesetzten GOLDSCHMIDT'schen Zündkirsche in Reaktion bringen; die Entzündung pflanzt sich unter Funkensprühen fort, die ganze M. erglüht und geht in *Calciumnitrid* über, welches mit W. Ströme von NH_3 entwickelt. — Der oben beschriebene *Verflüssiger*, auch zur Kondensation anderer Gase brauchbar, ist von R. GRADENWITZ in Berlin zu beziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1207—11. 21/4.; Chem.-Ztg. 30. 293—94. 4/4. [12/3.*] Berlin. Anorgan. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

Ch. Maurain, *Dichroismus, Doppelbrechung und Leitvermögen dünner metallischer Schichten, die durch kathodische Zerstäubung erhalten werden.* (cf. S. 306.) Die durch kathodische Zerstäubung erhaltenen Metallblättchen sind anisotrop, stark dichroitisch und haben ein nach den Richtungen hin variierendes elektrisches Leitvermögen, und zwar leitet die Richtung der größten Absorption viel besser als die der schwächsten Absorption. Am stärksten ist diese Anisotropie beim *Wismut* ausgebildet, weniger stark beim *Gold*. Die zwischen Absorption und Dichroismus gefundenen Beziehungen stehen im Einklange mit der elektromagnetischen Lichttheorie. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 870—72. [9/4.*]) SACKUR.

J. M. Bell und W. C. Taber, *Die Löslichkeit von Gips in Lösungen von Ammoniumsulfat.* Frühere Beobachtungen, besonders die neuen Messungen von SULLIVAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 529; C. 1905. II. 17), haben gezeigt, daß die Löslichkeit von Gips in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsgg. bei 25° zunächst abnimmt und nach Durchlaufen eines Minimums ansteigt. Ein festes Doppelsalz war nicht beobachtet worden, obwohl ältere Forscher ein Salz $\text{CaSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beschrieben haben. Es ist daher wahrscheinlich, daß dieses Salz unterhalb 25° nicht beständig ist. Zur Entscheidung wurden Löslichkeitsbest. von Gips u. Ammoniumsulfat bei 50° ausgeführt. Die erhaltene Löslichkeitskurve besteht deutlich aus 3 sich schneidenden Teilen. 2 derselben besitzen als Bodenkörper die reinen Salze Gips und Ammoniumsulfat, der dritte mittlere ein Doppelsalz. Durch Analyse liefs sich dessen Zus. wegen der fest anhaftenden Mutterlauge nicht feststellen, wohl aber nach einer von BANCROFT angegebenen Methode (The Journ. of Physical Chem. 6. 178; C. 1902. II. 622). Gibt man nämlich zur gesättigten Lsg. wechselnde Mengen der beiden Komponenten, so bleibt die Zus. der Lsg. nur dann konstant, wenn man die Komponenten in dem Verhältnis zugibt, in dem sie im Bodenkörper vorhanden sind. Auf diese Weise wurde die Formel $\text{CaSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ festgestellt. Das entsprechende Doppelsalz mit Na_2SO_4 ist schon von FRITZSCHE 1857 dargestellt worden. (The Journ. of Physical Chem. 10. 119—22. Febr. Bur. of Soils. U. S. Department of Agriculture. Washington.) SACKUR.

G. Eberhard, *Spektroskopische Untersuchung der Terbiumpräparate von Dr. G. Urbain.* Die endgültige Bestätigung der Existenz des Tb, das nach vielen vergeblichen Verss. anderer Forscher von URBAIN isoliert und rein dargestellt worden ist (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 521; C. 1905. II. 1222), durch eine spektroskopische Unters. stand bisher noch aus. Eine solche Identifizierung war um so nötiger, als nach EXNER und HASCHEK das Tb überhaupt nicht existieren sollte. Vf. hat es nun auf Ansuchen von URBAIN unternommen, diese Lücke auszufüllen. Er wurde dabei durch Präparate unterstützt, die von URBAIN geliefert waren und

aus fast reinem Ga, Fraktionen von Ga mit Eu bis Tb, reinem Tb und Tb-Dy u. ähnlichem bestanden. Die mit einem Konkavgitterspektrographen auf einem Film aufgenommenen Linien wurden mit dem Spektrum des Fe verglichen und mit den Messungen von EXNER u. HASCHEK in Beziehung gebracht. Die eingehende Diskussion der Resultate ergibt die Bestätigung für die Existenz des Tb. Anzeichen für die Zerlegbarkeit des Ga sind nicht vorhanden, zwischen Ga und Tb scheint kein weiteres Element zu sein u. Tb nicht zerlegbar zu sein. Die Linien 3523,82, 3676,52, 3703,01, 4005,62, 4278,71 können dazu dienen, Tb in Mineralien etc. nachzuweisen. Tb ist im Sonnenspektrum nicht nachweisbar. Vgl. hierzu die Tabellen im Original. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1906. 384—404. 5/4.)

MEUSSER.

Gerald Tattersall Moody, *Das Rosten des Eisens*. (J. Chem. Soc. London 89. 720—30. April. — C. 1906. I. 1526.)

SACKUR.

Roger Clark Wells, *Gleichgewichte in Silberchloridlösungen*. Eine frühere Unters. (S. 1053) hatte zu Zweifeln geführt, ob das Massenwirkungsgesetz, bezw. der Satz von der Konstanz des Löslichkeitsprod. in gesättigten Lsgg. von AgCl exakt gilt. Da das vom Vf. ausgearbeitete „nephelometrische“ Verf. es gestattet, außerordentlich kleine Konzentrationen (0,0001—0,000001 n.) genau zu messen, so wurden zur Prüfung dieser Frage Verss. mit AgCl in Lsgg. von KNO₃ und wenig HNO₃ (zur Verhütung von Hydrolyse) angestellt. Die Nephelometergläser wurden mit Lsgg. geeicht, die durch Verdünnen 0,001 n. Lsgg. von AgNO₃ und KCl hergestellt wurden. Dann konnte mit diesen Gläsern die Ionenkonzentration beliebiger Mischungen von AgNO₃ und AgCl bestimmt werden. In 4 verschiedenen Lsgg. wurde auf diese Weise das Löslichkeitsprod. zu 156, 166, 154 und 160 in Mikroäquivalenten bei 23°, also als völlig konstant, gefunden. Das Mittel aller älteren Löslichkeitsbest. ergibt unter Annahme vollständiger Dissociation den übereinstimmenden Wert von 177.

Zur weiteren Kontrolle wurden aus den verschiedenen Lsgg. Konzentrations-elemente aufgebaut und nach der Kompensationsmethode gemessen. Die Potentialdifferenzen wurden berechnet sowohl aus dem Verhältnis der Ag⁺-Ionen, wie dem der Cl⁻-Ionen. Das Mittel beider Berechnungen stimmt fast völlig mit dem gefundenen Werte überein. Man kann also mit Sicherheit aussagen, daß für schwer lösliche starke Elektrolyte, wie AgCl, das Massenwirkungsgesetz strenge Gültigkeit besitzt. (The Journ. of Physical Chem. 10. 79—92. Febr. 1906. [Dez. 1905.] Univ. of Pennsylvania.)

SACKUR.

F. E. Gallagher, *Legierungen von Antimon und Zinn*. REINDERS hat das Schmelzpunktdiagramm der Sb-Legierungen aufgenommen und Verb. Sb₄Sn₃ oder Sb₅Sn₄ und ferner SbSn angenommen (Z. f. anorg. Ch. 25. 113; C. 1900. II. 709). VAN BIJLERT hatte dagegen an Stelle der letzteren eine feste Lsg. vermutet (Z. f. physik. Ch. 8. 843; C. 91. II. 834). Zur Beseitigung dieser Unsicherheit hat Vf. eine eingehende mkr. Unters. der Sb-Sn-Legierungen vorgenommen und auch Abkühlungskurven mit dem Thermolement aufgenommen. Es zeigte sich, daß Sb u. Sn keine chemischen Verb., sondern feste Lsgg., die α -, β -, γ - und δ -Kristalle, bilden. Die Umwandlungspunkte 430 und 243° wurden in Übereinstimmung mit REINDERS gefunden, an Stelle des von diesem angegebenen Punktes 310° wurde 319° festgestellt. Als Ursache dieser Differenz ergab sich, daß die Art der Erstarrung von ihrer Geschwindigkeit abhängt, u. daß sich unter Umständen instabile Systeme bilden. So sind die β -Kristalle unterhalb 313° unbeständig, setzen sich jedoch äußerst langsam um. Diese Umwandlung der festen Kristalle wurde

durch wochenlanges Anlassen der erstarrten Schmelzen verfolgt und beobachtet. (The Journ. of Physical Chem. 10. 93—98. Febr. Cornell Univ.) SACKUR.

Organische Chemie.

Giacomo Ponzio, *Über die Eigenschaften des Tetrabromkohlenstoffs*. Zur Darst. von CBr_4 empfiehlt Vf. nach WALLACH (LIEBIGS ANN. 275. 147) 10 g Aceton in 10 l W. mit 180 g Br und 1500 ccm einer 30%ig. NaOH Lsg. zu versetzen. (Ausbeute an CBr_4 32—33 g.) Dasselbe entsteht auch durch Einw. von Natriumhypobromit auf das *Diacetyldiozim* (Ausbeute 5 g CBr_4 aus 5 g $\text{CH}_3\text{C}:\text{NOHC}:\text{NOHCH}_3$) aus *Methyläthylketoxim*, aus *Isonitrosomethyläthylketon* und aus *Isonitrosokampfer*. Beim Erhitzen mit W. im Einschmelzrohr ist CBr_4 bei 100° stabil; bei 200° zers. es sich vollständig in CO_2 u. HBr. Bei 100° wirkt auch absol. A., entgegen BOLAS und GROVES (J. Chem. Soc. London 29. 782), auf CBr_4 nicht ein. Dagegen entsteht bei etwa 3-stdg. Erhitzen mit absol. A. auf 150° im Einschmelzrohr *Bromäthyl* und *Bromoform* neben Spuren von *Acetaldehyd*. Mit was. A., z. B. 80%ig., beginnt die Zers. bereits bei 100°. Mit Na liefert eine alkoh. CBr_4 -Lsg. ausschliesslich NaBr, dagegen bildet CBr_4 in wasserfreiem Ä. mit gepulvertem u. vorher bei 170° getrocknetem Natriumäthylat *Äthylorthocarbonat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$, Kp. 157—158. Entgegen BOLAS u. GROVES konnte Vf. beim Erhitzen von CBr_4 mit Anilin kein *Triphenylguanidin* nachweisen. Er erhielt vielmehr nur *Anilimbromhydrat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NBr}$, und bei Ggw. von alkoh. KOH *Phenylcarbylamin*. Beim Mischen von CBr_4 mit Phenylhydrazin tritt eine sehr lebhaft. Rk. ein; bei Anwendung von CBr_4 in äth. Lsg. liess sich unter Eiskühlung *Phenylhydrazinbromhydrat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Br}$, erhalten, u. zwar in solcher Ausbeute (7 g aus 10 g CBr_4), dass diese Rk. zur Darst. dieses Bromhydrats dienen kann. Dasselbe lässt sich, entgegen BROCHE (J. f. pr. Chem. 50. 113), aus A. umkristallisieren und bildet Blättchen oder gelbe Nadeln, F. 212°. Bei Ggw. von alkoh. KOH liefert CBr_4 mit Phenylhydrazin *Phenylcarbylamin*. (Est. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 41. 11/2*. [Februar.] Turin. Chem. Univ.-Inst. 6 S. Sep. vom Vf.) ROTH-Breslau.

Charles E. Coates, *Die Reihen $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$ im Louisiana-Petroleum*. In Übereinstimmung mit MABERY und mit RICHARDSON hat Vf. aus verschiedenen Sorten Louisiana-Petroleum KW-stoffe der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ etc. isoliert (vgl. COATES und BEST, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1317; C. 1905. II. 1842). MABERY hat angenommen, dass das niedrigste Glied der Reihe $\text{C}_7\text{H}_{11-3}$, das von ihm isoliert worden war ($\text{C}_{11}\text{H}_{21}$), Dihexahydrodiphenyl sei, u. die anderen Glieder Homologe desselben. Aus einer grösseren Menge der ersten Fraktion des Petroleums von JENNINGS, die hauptsächlich aus KW-stoffen von C_{13} aufwärts bestand, hat Vf. in ziemlicher Menge die KW-stoffe $\text{C}_{10}\text{H}_{17}$, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}$ isoliert. *KW-stoff* $\text{C}_{10}\text{H}_{17}$, Kp₇₆₀. 168—170°, D²⁵. 0,8146, n_D bei 25° 1,4460. — *KW-stoff* $\text{C}_{11}\text{H}_{19}$, Kp₇₆₀. 198—200°, D²⁵. 0,8378, n_D bei 25° 1,4582. — *KW-stoff* $\text{C}_{12}\text{H}_{21}$, Kp₇₆₀. 215—217°, D²⁵. 0,8511, n_D bei 25° 1,4640. — *KW-stoff* $\text{C}_{13}\text{H}_{23}$, Kp₇₆₀. 235 bis 238°, D²⁵. 0,8629, n_D bei 25° 1,4692. Ausser diesen KW-stoffen wurden noch in geringer Menge zwei Fraktionen erhalten, die wahrscheinlich die KW-stoffe C_9H_{13} (Kp. 120—125°, D²⁵. 0,7747, n_D bei 25° 1,4260) und C_8H_{11} (Kp. 145—147°, D²⁵. 0,7992, n_D bei 25° 1,4370) darstellen. Diese KW-stoffe riechen terpeninartig, sie sind optisch inaktiv u. entfärben weder HÜBLSche Jodlg., noch äth. Bromlg., verhalten sich also nicht wie gewöhnliche, ungesättigte Verbb. Am wahrscheinlichsten erscheint es dem Vf., dass dicyclische Verbb. vorliegen, doch müssen erst weitere Unterss. über die Konstitution derselben Aufklärung verschaffen. Jeden-

falls können diese KW-stoffe, da sie zweifellos eine homologe Reihe bilden, deren niedrigstes Glied mindestens $C_{10}H_{18}$ ist, nicht Dihexahydrodiphenyl u. dessen Homologe sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 384—88. März.) ALEXANDER.

Frederick L. Dunlap, *Die Darstellung von aldehydfreiem Äthylalkohol für die Öl- und Fettanalyse*. Vf. empfiehlt das folgende Verf., das sich an die von WINKLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3612; C. 1905. II. 1718) angegebene Methode anschließt. 1,5 g $AgNO_3$ werden in ca. 3 ccm W. gelöst und in einem mit Glasstopfen versehenen Cylinder mit einem Liter 95%ig. A. vermischt. Dann werden 3 g (durch A. gereinigtes) KOH in 10—15 ccm warmen A. gelöst und nach dem Abkühlen langsam in die alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. gegossen, ohne daß umgeschüttelt wird. AgO fällt in sehr fein verteiltem Zustande aus und vermischt sich von selbst langsam mit dem Inhalte des Cylinders. Nach dem Stehen über Nacht, oder dem völligen Absetzen des AgO wird die überstehende Fl. abgegossen oder filtriert u. destilliert. Von dem Destillate braucht nichts verworfen zu werden, da auch die ersten Anteile mit KOH eine vollkommen farblose Lsg. geben. Da überschüssiges Alkali verwendet wird, ist das Destillat vollkommen neutral und kann zur Best. der Säurezahl von Ölen oder für andere Zwecke, bei denen neutraler A. erforderlich ist, verwendet werden. — Die angegebene Methode bietet vor der WINKLERSchen verschiedene Vorteile, ist aber bei absol. A., um den es sich bei den WINKLERSchen Verss. handelt, nicht anwendbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 395—98. März 1906. [27/12. 1905.] Univ. of Michigan. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Giacomo Ponzio, *Über das angebliche Hypochlorit des Acetoxims*. MÖHLAU u. HOFFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 1504) beschreiben ein *Hypochlorit*, $(CH_3)_2C:NOCl$, das nach Vf. nichts anderes als das 2-Chlor-2-nitropropan der Formel $CH_3(Cl)(NO)_2CH_3$ ist. Vf. hat das nach MÖHLAU und HOFFMANN erhaltene Rk-Prod. mit Ä. extrahiert und es nach dem Waschen und Trocknen als eine farblose Fl. von angenehm erfrischendem Geruch, $C_3H_5O_2NCl$, Kp. 133°, erhalten. Seine Natur geht aus seiner Identität mit dem von HENRY (Rec. trav. chim. Pays-Bas 17. 17; C. 98. I. 926) beschriebenen 2-Chlor-2-nitropropan, aus seiner Unlöslichkeit in Alkalihydraten, sowie aus D.D.-Bestst. hervor. Zunächst entsteht dabei das 2-Chlor-2-nitrosopropan, $CH_3(Cl)(NO)CH_3$, das sich dann weiter zum Nitroderivat oxydiert. Zur Darst. des Nitrosoprod. läßt man über die Lsg. des Acetoxims in 10%ig. NaOH unter Eiskühlung einen Cl-Strom streichen. Dasselbe bildet, im Vakuum destilliert, eine blaue Fl. von scharfem Geruch, Kp. gegen 68° unter Zers., Kp₁₈, gegen 7° unter Umwandlung in einen weißen Dampf, wenig stabil und auch bei gewöhnlicher Temperatur sich bald zers. Beim Schütteln mit einer genügenden Menge von NaOCl geht es alsbald in das Nitroprod. über. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 41. 11/2.* 1906. [Nov. 1905.] Turin. Chem. Univ.-Inst. 6 S. Sep. vom Vf.) ROTH-Breslau.

J. Emerson Reynolds, *Untersuchungen über Silicium*. X. Teil. *Siliciumthiocyanat, seine Eigenschaften und Konstitution*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 1241.) (Fortsetzung von S. 232 und 666.) Zur Darst. des *Siliciumthiocyanats* werden 100 g wasserfreies, fein verteiltes Bleithiocyanat mit 400 ccm Bzl. und 17 g Siliciumchlorid geschüttelt und am Rückfluschkühler erhitzt. Die Verb. ist außer gegen Feuchtigkeit ziemlich beständig, wl. in Ä., Chlf.; l. in Bzl. (12,5 g l. in 100 ccm Bzl.). Löst man 10 g der Verb. in ca. 300 ccm Bzl. und kocht mit 28 g Anilin, so scheidet sich eine weiße Verb. aus. Dieselbe ist eine Verb. $Si(NC_6H_5)_3$, $C_6H_5NH_2$, HSCN, während die Mutterlauge *Phenylthioharnstoff*, $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH_2$, liefert. In der Kälte reagiert das Anilin offenbar zunächst nach der

Formel: $\text{Si}(\text{SCN})_4 + 8\text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 = \text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_4 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, HSCH, und beim Kochen lagert sich das Anilinthiocyanat in Phenylharnstoff um, während das Silicophenylamid, wie dies früher gezeigt worden ist, hierbei 2 Mol. Anilin abspaltet u. in das Diimid übergeht, das dann eine Additionsverb. mit Anilinthiocyanat liefert. (J. Chem. Soc. London 89. 397—401. März. London. DAVY-FARADAY Lab.) POSNER.

Emanuel Goldberg, *Beiträge zur Kinetik photochemischer Reaktionen. I. Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Licht.* LUTHER und WEIGERT haben die Regel aufgestellt (Z. f. physik. Ch. 53. 385; C. 1905. II. 1635), daß die Geschwindigkeit photochemischer Vorgänge der in der Zeiteinheit chemisch absorbierten Lichtmenge proportional ist u. demnach einen monomolekularen Verlauf ergibt. Andererseits hat SLATOR gefunden (Z. f. physik. Ch. 45. 513; C. 1903. II. 413), daß die Addition von Chlor an Bzl. dem Quadrate des Cl proportional verläuft, und daß diese Rk. stark durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird, während nach einer früheren Arbeit des Vfs. Lichtrrk. nur einen kleinen Temperaturkoeffizienten besitzen (Z. f. physik. Ch. 41. 1; C. 1902. II. 181). Zur Aufklärung dieser Widersprüche ist die vorliegende Unters. unternommen. Die Verss. wurden in einem planparallelen Gefäß mit sehr dünner Stirnwand aus Glas unter ständiger Durchrührung der Lsg. ausgeführt. Zur Verhütung der Verflüchtigung der reagierenden Stoffe wurden die Gefäße luftdicht abgeschlossen. Als Lichtquelle diente bei den meisten Verss. eine Differentialbogenlampe, bei einigen eine Uviolampe von SCOTT. Die Geschwindigkeit der Chlorierung von Bzl. ist keine eindeutige Funktion der Chlorkonzentration, sondern hängt auch von dem Anfangsgehalte des Cl ab. Bei hoher Anfangskonzentration nimmt sie auffallenderweise mit sinkendem Cl-Gehalt zu. Eine Temperatursteigerung infolge fortschreitender Lichtabsorption kann die Ursache dieses Geschwindigkeitsanstieges nicht sein. Die Rk.-Prodd. kommen hierfür ebenfalls nicht in Betracht, weil sie weder die Lichtabsorption durch Bzl., noch in katalytischer Weise die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen. Auch im Verlaufe der Rk. traten keine stärkeren Absorptionsbanden auf, die auf die intermediäre B. eines Katalysators schliessen ließen.

Es scheint also eine Art „photochemische Induktion“ vorzuliegen, doch tritt im Gegensatz zu analogen Rkk. im Dunkeln keine Verminderung der Induktion ein. Durch einen Zufall wurde die Ursache der Erscheinung entdeckt; die Ggw. von Sauerstoff verzögert nämlich die Chlorierung des Bzl. im Lichte, u. zwar wurde für die Löslichkeit des O_2 in Bzl. bei 25° der nicht unbeträchtliche Wert von 0,185 (nach OSTWALD) bestimmt. Sauerstoffreies Bzl. wird bei Belichtung mit der Uviolampe in sehr kurzer Zeit stetig chloriert. Der verzögernde Einfluß von O auf Photochlorierungen scheint eine ganz allgemeine Erscheinung zu sein, und zwar scheint der O während der photochemischen Chlorierung verbraucht zu werden, doch fehlt zurzeit jeder Anhaltspunkt, den Mechanismus der O-Wirkung aufzuklären. Auch die photochemische Induktion u. „Deduktion“ sind auf den O-Verbrauch zurückzuführen, d. h. diese beiden Erscheinungen sind überhaupt nicht als spezifisch photochemische Erscheinungen aufzufassen. Der grobe Temperatureinfluß auf die Chlorierung des Bzls. erklärt sich dann durch die Abnahme der Löslichkeit des O im Bzl. bei höheren Temperaturen. Die praktische Darst. von *Hexachlorbenzol* muß daher in der Siedehitze vorgenommen werden. Auch die Chlorierung von *Toluol*, *Xylol* und *Essigsäure* wird durch die Ggw. von O stark verzögert. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 4. 61—95. April. Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Emanuel Goldberg, *Reaktion zwischen Chromsäure und Chinin im Lichte.* Da die Rk. zwischen Cl und Bzl. zum Studium des Reaktionsverlaufes ungeeignet

ist (vgl. vorst. Ref.), so wurde die Unters. des Systems *Chromsäure-Chinin* wieder aufgenommen. Die Versuchsanordnung war die oben beschriebene, der Verbrauch an Chromsäure wurde titrimetrisch verfolgt. Chinin war stets in großem Überschuß vorhanden, seine Konzentration blieb also während der Rk. konstant. Es bestätigte sich das GROTTHUSsche Gesetz, daß nur diejenigen Lichtschwingungen wirksam sein können, die absorbiert werden, und zwar die blauviolett, violetten und die benachbarten ultravioletten. Durch weißes Seidenpapier wurde die Lichtintensität beliebig variiert und die Reaktionsgeschwindigkeit ihr proportional gefunden. Auch das BEER-LAMBERTsche einfache Absorptionsgesetz wurde für Chromsäurelösungen bestätigt. Berücksichtigt man die Abnahme der Absorption beim Fortschritte der Rk., so verläuft die photochemische Rk. in völliger Übereinstimmung mit der Theorie.

Der Temperaturkoeffizient $\frac{K_T + 10}{K_T}$ ist für photochemische Rkk. sehr klein;

er beträgt im Mittel für 7 in der Literatur bekannte Rkk. nur 1,15. Demnach scheint eine von OSTWALD ausgesprochene Ansicht richtig zu sein, daß die photochemischen Rkk. denselben Charakter tragen, wie die „anaktinischen“ bei sehr hoher Temperatur, da bei diesen im allgemeinen der Temperaturkoeffizient mit steigender Temperatur abnimmt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 4. 95—107. April. Leipzig. Physik.-chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

G. Gustavson, *Über die Verbindungen der Aluminiumchloridfermente mit den Kohlenwasserstoffen und Chlorwasserstoffgas*. (Bull. Acad. St. Pétersb. [5] 22. 57 bis 74. Mai 1906. [Januar 1905.] — C. 1905. I. 1379; II. 818.) BLOCH.

E. Doht, *Studien über Chlorphenylharnstoffe*. (I. Mitteilung.) Vf. beschreibt die Chlorphenylharnstoffe im Anschluß an seine Bearbeitung der Jodphenylharnstoffe (Monatshefte f. Chemie 25. 943; C. 1904. II. 1637) und die der Jodtolylharnstoffe (ARTMANN, Monatshefte f. Chemie 26. 1091). Die Darst. dieser Prodd. erfolgt durch Zusatz von Kaliumcyanatlg. zu der verd. Lsg. des betreffenden Chloranilins in HCl. — *o*-Chlorphenylharnstoff, $C_7H_7ON_2Cl$, monokline Säulen (aus W.), F. 152° (korr.); ll. in A. und Aceton, wl. in Ä. und Bzl. — *m*-Chlorphenylharnstoff, spitze Nadeln (aus W.), F. 142°; ll. in A. und Aceton, wl. in Ä. — *p*-Chlorphenylharnstoff, stark doppelbrechende Prismen (aus W.), F. 204—207°; wl. in k. W., ll. in A. und Aceton, wl. in Ä. und Bzl.

Der durch Jod in statu nascendi jodierbare Phenylharnstoff (DOHT, l. c.) gibt auch mit elementarem Jod in A. bei Ggw. von HgO *p*-Jodphenylharnstoff, $C_7H_7ON_2J$. Mit der entspr. Menge Chlorkalk in 50%ig. Essigsäure entsteht *p*-Chlorphenylharnstoff, bzw. Dichlorphenylharnstoff, $C_7H_7ON_2Cl$ bzw. $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl_2^{1,2,4}$; breite Nadeln (aus W.), F. 189°; gibt mit sd. Essigsäureanhydrid 2,4-Dichloracetanilid. Höher chlorierte Prodd. sind durch direkte Chlorierung nicht erhältlich; mit überschüssigem Cl entsteht ein leicht zersetzliches, braunes, schweres Öl, wahrscheinlich ein Additionsprod. von unterchloriger S. an Dichlorphenylharnstoff. — Mit Chlorgas erhält man aus Phenylharnstoff in 50%ig. Essigsäure ein Gemisch von *o*- und *p*-Chlorphenylharnstoff, bei weiterer Einw. Dichlorphenylharnstoff. Arbeitet man in 100%ig. Eg., so erfolgt zunächst Chlorierung; dann wirkt der Eg. spaltend unter B. von CO_2 , NH_3 und Dichloracetanilid, das weiter in Trichloracetanilid übergeht. (Monatshefte f. Chemie 27. 213—23. 18/4. [11/1.*] Wien. Lab. für chem. Technol. organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

W. Manchot und Chr. Zahn, *Über Thioderivate aromatischer Aldehyde und*

Ketone und ihre Entschwefelung. Wie MANCHOT u. KRISCHE (LIEBIGS Ann. 337. 170; C. 1905. I. 233) Thioderivate aromatischer Ketone erhalten haben, so berichten die Vf. nun, daß man auch aus aromatischen Aldehyden mit alkoh. Schwefelammonium schön kristallisierende *Disulfide*, $R-CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot R$, erhält, deren Entschwefelung meist ziemlich glatt zu *Dibenzylderivaten* führt. — In einer II. Mitteilung über die *Einw. von Schwefelammonium auf aromatische Ketone* selbst wird die frühere Annahme (a. a. O.), daß es sich bei den mit *Dibenzylketon*, *Fluorenon* und *Benzophenon* erhaltenen Prodd. um *Thiopinakone* handelt, fallen gelassen, zu Gunsten derjenigen, daß aus Dibenzylketon das Disulfid, $(C_6H_5CH_2)_2CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot (CH_2C_6H_5)_2$, entsteht, bei Fluorenon u. Benzophenon dagegen der Verlauf der Rk. noch nicht mit Bestimmtheit anzugeben ist.

I. Einwirkung von Schwefelammonium auf aromatische Aldehyde (nach Versuchen von Chr. Zahn). *Dithiopiperonal*, *Piperonylsulfid*, $C_{16}H_{14}O_4S_2 = CH_2 \cdot \langle O \rangle \cdot C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot \langle O \rangle \cdot CH_2$; man sättigt absol. A. mit NH_3 und leitet so lange trockenen H_2S ein, bis eine minimale Abscheidung von Kristallen eintritt; in je 200 ccm dieser fast farblosen Lsg. trägt man 15 g feingepulvertes *Piperonal* ein und läßt 2—4 Wochen stehen; kurze, weiße, prismatische Kristalle mit schiefen Flächen an den Enden oder lange, aus kleinen Kristallen zusammengesetzte Spießse (aus Weingeist + Aceton, F. 69,5°), unl. in NaOH, spaltet mit Na-Äthylat oder beim Erhitzen mit Cu leicht S ab, färbt sich mit konz. H_2SO_4 karminrot, die Färbung wird durch $FeCl_3$ dunkler; mit Zinkstaub in Eisessigsig. entsteht das *Merkaptan* $C_6H_5O_2SH = CH_2 \cdot \langle O \rangle \cdot C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$; gelbliches, schwach u.

widerlich riechendes Öl, ll. in Ä., A. u. Eg., mit Wasserdampf flüchtig; wird durch alkoh. Jodlsg. glatt in das Disulfid zurückverwandelt. Pb-Salz, voluminös, goldgelb. — Cu-Salz, heller gefärbt. — $C_6H_7O_2S_2Ag$, grünlichgelb, gallertartig, färbt sich bei mehrtägigem Stehen dunkel. — *Dithiopiperonalsulfhydrat*, $C_{16}H_{16}O_4S_2 = (2C_6H_5CHS)H_2S$ (?); man leitet in absol. A. zunächst NH_3 u. dann so lange H_2S ein, bis ein dicker Kristallbrei entsteht, trägt in je 150 ccm der aufgerührten Fl., in welcher S-Blumen gelöst wurden, 10 g Piperonal ein, schüttelt mehrere Tage und läßt 3 Wochen stehen; entsteht auch aus Dithiopiiperonal u. H_2S -reichem Schwefelammonium bei mehrstündigem Erhitzen auf 100°. — Weißse Nadeln (u. Mk. lange Prismen) aus h. A., F. 113°, zll. in Chlf., Bzl. u. Aceton, kaum l. in k. Ä. u. absol. A., l. in Xylol, unl. in NaOH; spaltet mit Na-Äthylatlg. oder beim Kochen der Xylollsg. mit Cu-Pulver S ab; gibt mit Zinkstaub und Eg. ein öliges Merkaptan.

Vanillin. Wird absol. A. mit NH_3 gesättigt, darauf in die eine Hälfte der Fl. H_2S bis zur beginnenden Kristallausscheidung eingeleitet, dann die andere Hälfte des alkoh. NH_3 zugegeben und nun in je 125 ccm dieser Lsg. 5 g feingepulvertes Vanilin eingetragen, so erhält man nach einer Woche *Dithiovanillin*, $C_{18}H_{16}O_4S_2$; dünne Blättchen (aus 1 Teil W. + 1 Teil Weingeist), F. 129—130°, ll. in Aceton, A. und CS_2 etc.; konz. H_2SO_4 macht S frei; spaltet auch mit h. NaOH u. beim Kochen der alkoh. Lsg. mit Cu-Pulver S ab; bei Reduktion mit Zinkstaub u. Eg. tritt H_2S auf; gibt mit Hg- u. Pb-Lsgg. Fällungen. Bei der Benzoylierung entsteht die *Dibenzoylverb.* $C_{23}H_{20}O_6S_2$; entsteht auch aus Benzoylvanillin; vorflzte Nadelchen (aus A.), F. 133—135°, wl. in h. A., unl. in NaOH, gibt mit Hg- u. Pb-Lsgg. keine Ndd. — *Dithiobromvanillin*, $C_{18}H_{16}O_4Br_2S_2$, aus Bromvanillin; Kristalle (aus Toluol), F. 159°, ll. in den meisten Solvenzien. — Aus Salicylaldehyd: *Dithiosalicylaldehyd*, $C_{14}H_{14}O_4S_2$; silberweißglänzende, flimmernde, mkr. Prismen (aus 2 Tln. W. + 1 Tl. A.), F. 103,5°; kristallisiert aus A. mit Kristallalkohol, der an der Luft verschwindet; F. 85° der alkoholhaltigen Verb.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird auf Zusatz von $FeCl_3$ beim Erwärmen gerötet; NaOH und Soda spalten beim

Kochen leicht S ab; bei der Reduktion wird H_2S entwickelt. Gibt mit Hg- und Pb-Lsgg. dicke, weisse Nd., mit ammoniakal. Ag-Lsgg. Gelbfärbung, die allmählich dunkel wird. — Aus Anisaldehyd: *Dithioanisaldehyd*, $C_{10}H_{18}O_2S_2$; entsteht auf dem bei Vanillin angegebenen Wege ohne lästige Nebenprod. (vergl. BAUMANN, FROMM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 1455; C. 91. II. 25); lange, an den Enden zugespitzte Nadeln (aus Weingeist), F. 101° , gibt in konz. H_2SO_4 und $FeCl_3$ Rotfärbung.

Aus p-Dimethylaminobenzaldehyd (nach Versuchen von G. Kränzlein): *Dithio-p-dimethylaminobenzaldehyd*, $C_{18}H_{24}N_2S_2$; aus 5 g Aldehyd und 75 ccm alkoh. $(NH_4)_2S$ bei mehrtägigem Schütteln oder bei 2-stdg. Erhitzen im Rohr; entsteht auch aus dem entsprechenden Merkaptan durch Oxydation; lange, zugespitzte Prismen (aus Weingeist), F. $83,5^\circ$; wl. in k. A., ll. in den meisten Solvenzien, gibt mit Zinkstaub u. Eg. oder HCl H_2S , mit Na_2Hg das entsprechende Merkaptan. $HgCl_2$ fällt in alkoh. Lsg. einen weissen, beständigen Nd.: HgO gibt beim Kochen mit der alkoh. Lsg. schwarzes HgS . — $C_{18}H_{24}N_2S_2 \cdot 2HCl$; aus der Benzollsg. und HCl -Gas; F. 211° ; ll. in W. mit saurer Rk. — *Dithio-p-dimethylaminobenzaldehydsulfhydrat*, $C_{18}H_{24}N_2S_2 \cdot H_2S$; entsteht neben der eben beschriebenen Verb. mit H_2S -reichem Schwefelammon; mkr. kleine, zu prismatischen Gebilden verwachsene Kristalle (aus Chlf. + A.). F. 162° .

II. Entschwefelung von Dithioaldehyden (nach Verss. von Chr. Zahn).

Bismethylendioxydibenzyl, $C_{16}H_{14}O_4 = (CH_2O_2C_6H_5 \cdot CH_2)_2$; aus Dithiopiperonal beim Erhitzen für sich oder besser in Xylollsg. mit Cu-Pulver; Nadelchen (aus Weingeist), F. 138° ; sublimierbar; ll. in k. Chlf. u. Bzl., in h. Eg. und Ä., unl. in $NaOH$; die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt; entfärbt Br in Chlf. sofort unter B. des *Dibromids* $C_{16}H_{12}O_4Br_2$, Blättchen (aus absol. A.), F. 164° , spaltet beim Kochen mit alkoh. Na-Äthylat nur schwierig Br ab. — *Bismethoxybithydroxydibenzyl*, $C_{16}H_{18}O_4 = [(HO)(OCH_3)C_6H_5 \cdot CH_2]_2$; aus Dithiovanillin beim Erhitzen für sich oder in Xylollsg. mit Cu-Pulver; Nadeln aus 1 Tl. W. + 1 Tl. A.), F. 158° ; ll. in k. Aceton und A., l. in Chlf., ll. in $NaOH$; gibt mit ammoniakal. Ag-Lsgg. sofort einen Ag-Spiegel, färbt konz. H_2SO_4 dunkel mit grünlichem Ton; gibt mit Br in Chlf.-Lsg. das *Tetrabromid* $C_{16}H_{14}O_4Br_4$; Nadeln (aus A.), F. 214° , ll. in Chlf., Aceton, Bzl., absol. A. und in $NaOH$. — *Bismethoxydibenzyl*, $C_{16}H_{18}O_2 = (CH_3OC_6H_4 \cdot CH_2)_2$; aus Dithioanisaldehyd beim Erhitzen für sich oder in Toluol-, Alkohol- oder Xylollsg. mit Cu-Pulver; am Rande gekerbte, gestreifte Spiefsee oder mkr. Doppelpyramiden (aus h. A.), sll. in k. Aceton und Chlf., l. in Bzl., ll. in sd. A.; die Lsg. in konzentrierter H_2SO_4 gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung; gibt mit Br in Chlf. das *Dibromid* $C_{16}H_{16}O_2Br_2$; lange, zugespitzte Prismen (aus absol. A.), F. 147° , ll. in Bzl., Chlf., Aceton und h. A. — *Bisdimethylaminodibenzyl*, $C_{18}H_{24}N_2$, aus Dithiodimethylaminobenzaldehyd beim Erhitzen mit Cu, Kp_{25} . 103° .

III. Einwirkung von Schwefelammonium auf aromatische Ketone.

(II. Mitteilung.) Das *Disulfid* aus *Dibenzylketon*, $(C_6H_5CH_2)_2CH \cdot S \cdot S \cdot CH(CH_2C_6H_5)_2$ (s. o.), läßt sich mittels Zinkstaub u. Eg. zu einem schwach riechenden Merkaptan reduzieren, das in $NaOH$ l. ist, ein gelbes Pb-Salz gibt und durch Oxydation leicht in das Sulfid zurückverwandelt werden kann; bei den Derivaten aus Fluorenon u. Benzophenon wurde bei der Reduktion nur H_2S -Entw., kein Merkaptan, festgestellt. — In einer Fußnote ergänzt MANCHOT die Angaben über die Nitrierung des Dibenzylketons und die Darst. von *p-Dinitrodibenzylketon*.

IV. Entschwefelung von Trithioaldehyden. Aus α -Trithiopiperonal und Cu-Pulver entsteht über 200° *Bismethylendioxydstilben*, $C_{16}H_{14}O_4 = CH_2O_2C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5O_2CH_2$; bildet sich wahrscheinlich auch als Nebenprodukt bei Entschwefelung von Dithiopiperonal; dicke, am Ende abgeschrägte Säulen (aus Eg.)

F. 206°, absorbiert Br in Eg. (LIEBIGS Ann. **345**. 315—34. 3/3. 1906. [21/12. 1905.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

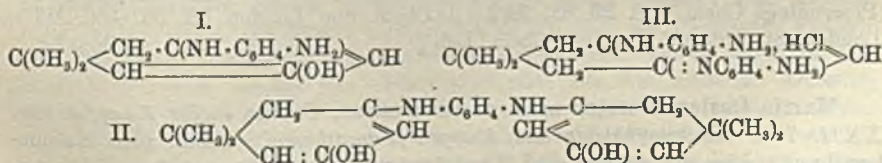
Efsio Mameli und Ezio Alagna, *Einwirkung von Magnesiumpropyljodid auf Piperonal*. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 126—37. — C. 1905. II. 895.) ROTH-Breslau.

Julius Berend Cohen und Henry Percy Armes, *Die Beziehung zwischen Stellungsisomerie und optischer Aktivität*. VI. *Die Drehung der Menthylester der isomeren Chlornitrobenzoesäuren*. Es ist früher gezeigt worden (J. Chem. Soc. London **87**. 1192; C. 1905. II. 768), dafs, während Chlor- und Bromatome in o-Stellung zur aktiven Gruppe deren Drehungsvermögen vermindern, die Nitrogruppe umgekehrt das Drehungsvermögen erhöht. Vorliegende Arbeit zeigt die gemeinschaftliche Wrkg. von Halogen und Nitrogruppe auf die Aktivität der Menthylgruppe. Die erhaltenen Resultate, die mit Ausnahme des 2,6-Chlornitroesters mit den nach den früheren Ergebnissen zu erwartenden Zahlen ziemlich übereinstimmen, finden sich in folgender Tabelle:

Cl : NO ₂	D ¹⁰⁰	[α] _D ¹⁰⁰	[M] _D ¹⁰⁰	Cl : NO ₂	D ¹⁰⁰	[α] _D ¹⁰⁰	[M] _D ¹⁰⁰
2 : 4	1,119	— 51,63	—175,39	2 : 6	in Bzl.	—69,77	—237,00
4 : 2	1,117	—109,30	—371,30	3 : 4	1,112	—61,05	—207,39
2 : 5	1,118	— 63,17	—214,60	4 : 3	1,091	—67,53	—229,30
5 : 2	1,116	—113,45	—385,40	3 : 5	1,109	—73,01	—248,00

2-Chlor-4-nitrobenzoesäurementhylester. Aus dem Chlorid der S. und Menthol bei 110—130°. Hellbräunliches, dickes Öl. — 4-Chlor-2-nitrobenzoesäurementhylester. Nadeln aus A., F. 63—66°. — 2-Chlor-5-nitrobenzoesäurementhylester. Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 55—57°. — 5-Chlor-2-nitrobenzoesäurementhylester. Farblose Prismen aus A., F. 80—82°. — 2-Chlor-6-nitrobenzoesäurementhylester. Kristalle aus A., F. 127—129°. — 3-Chlor-4-nitrobenzoesäurementhylester. Farblose Nadeln aus A., F. 54—56°. — 4-Chlor-3-nitrobenzoesäurementhylester. F. 112—113°. — 3-Chlor-5-nitrobenzoesäurementhylester. Farblose Prismen, F. 42—44°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 74. 9/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 454—62. März. Leeds. Univ.) POSNER.

Paul Haas, *Die Kondensation von Dimethyldihydroresorcin und Chlorketodimethyltetrahydrobenzol mit primären Aminen*. II. Teil. *Diamine, m- und p-Phenylen-diamin*. (Fortsetzung von S. 1419.) Dimethyldihydroresorcin kondensiert sich in alkoh. Lsg. mit 1 Mol. eines Diamins zu einer Verb. der Formel I., neben der in kleiner Menge auch ein disubstituiertes Amin von der Formel II. entsteht. Besser entsteht letztere Verb. aus ersterer beim Kochen mit noch 1 Mol. Dimethyldihydroresorcin in A. Chlorketodimethyltetrahydrobenzol kondensiert sich mit 2 Mol. eines primären Diamins zu einem Chlorhydrat von der Formel III. Die zugehörige Base



hat stark alkal. Rk., während I. neutral ist. Sie kann nicht weiter mit Dimethyldihydroresorcin kondensiert werden, weil sie infolge ihrer stark basischen Natur aus alkoh. Lsg. als unl. Resorcinsalz gefällt wird.

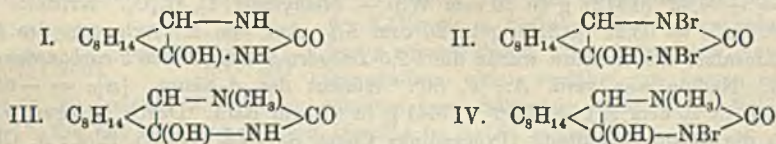
5-Hydroxy-3-m-aminophenylamino-1:1-dimethyl- $\Delta^{3,5}$ -dihydrobenzol, $C_{14}H_{18}ON_2$ (I). Aus 14 g Dimethyldihydroresorcin und 10 g m-Phenylendiamin in A. beim Kochen. Gelbe Nadeln oder harte Kristallaggregate aus A. F. 234—234,5°; zwl. in h. A.; unl. in Chlf., Ä. u. Bzl. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl$, entsteht in alkoh. Lsg. und wird durch Ä. gefällt. — Chloroplatinat, $C_{14}H_{18}ON_2 \cdot H_2PtCl_6$. Nadeln aus alkoh. Lsg. — Acetylverb., $C_8H_{11}ONH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 = C_{16}H_{20}O_2N_2$. Gelbe Platten aus A. + Essigester. F. 210,5—211,5°; ll. in A.; unl. in Chlf., Ä., PAe. und Bzl. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung. Liefert beim Kochen mit HCl m-Phenylendiamin und die unten beschriebene Diresorcylyverb., bei 180° unter Druck β, β -Dimethylglutarsäure. Erhitzt man 5 g der vorher beschriebenen Verb. I. mit 4 g Dimethyldihydroresorcin 12 Stdn. lang in alkoh. Lsg., so entsteht s-Bisdimethyldihydroresorcyll-m-phenylendiamin, $C_{22}H_{28}O_2N_2$ (II). Farblose Platten aus verd. A. F. 268—269,5°; ll. in k. Eg.; unl. in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Chlorhydrat, $C_{22}H_{28}O_2N_2 \cdot 2HCl$, entsteht in alkoh. Lsg. Weiße M., die sich nicht umkristallisieren läßt; ll. in A. Beim Verdünnen der Lsg. mit W. fällt die freie Base aus. Erhitzt man 7 g Chlorketodimethyltetrahydrobenzol mit 9 g m-Phenylendiamin in A., so entsteht 5-m-Aminophenylimino-3-m-aminophenylamino-1,1-dimethyl- Δ^3 -tetrahydrobenzol, $C_{20}H_{24}N_4$ (III). Es scheidet sich zunächst das Chlorhydrat ab, aus dem die Base mit KOH in Freiheit gesetzt wird. Sehr hygroskopische Nadeln aus verd. A. F. 118—120° unter Zers. oder 148 bis 150° nach dem Trocknen bei 105°; ll. in A.; wl. in Ä., Chlf., Bzl.; unl. in W. Reagiert stark alkalisch. Pikrat und Chloroplatinat sind ölig. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_4 \cdot HCl$. Längliche Platten aus viel A.; wl. in W. Mischt man die alkoh. Lsgg. dieser Base und von Dimethyldihydroresorcin, so fällt ein gelber Nd. eines Dimethyldihydroresorcin-salzes, $C_{20}H_{24}N_4 \cdot C_8H_{12}O_2$. Gelbe Nadeln, die bei 258° dunkel werden u. bei 260—261° unter Zers. schm.; ll. in Eg.; wl. in A. unter Zers.; unl. in Chlf., Bzl. u. PAe.

Analog entsteht aus 10 g Dimethyldihydroresorcin und 7 g p-Phenylendiamin 5-Hydroxy-3-p-aminophenylamino-1,1-dimethyl- $\Delta^{3,5}$ -dihydrobenzol, $C_{14}H_{18}ON_2$ (I). Farblose Nadeln aus verd. A. F. 209—210°; ll. in A.; zll. in Chlf.; wl. in sd. W. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ rotbraune Färbung. Wird am Licht rötlich gelb. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl$. Weißer, kristallinischer Nd. aus A. — Chloroplatinat, $C_{14}H_{18}ON_2 \cdot H_2PtCl_6$. Goldgelbe Platten aus alkoh. Lsg. — Acetylverb., $C_8H_{11}O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NHCO \cdot CH_3$. Längliche Platten aus A. + Aceton. F. 255 bis 256°; l. in A., Chlf.; unl. in Bzl. und A. Entsteht auch durch Kondensation von Dimethyldihydroresorcin mit p-Aminoacetanilid. Die Verb. $C_{14}H_{18}ON_2$ liefert beim Kochen mit verd. HCl die unten beschriebene Bisresorcylyverb. u. p-Phenylendiamin. Besser erhält man dieselbe: s-Bisdimethyldihydroresorcyll-p-phenylendiamin, $C_{22}H_{28}O_2N_2$ (II), wenn man 2 g der Verb. $C_{14}H_{18}ON_2$ mit 1,5 g Dimethyldihydroresorcin 12 Stdn. in alkoh. Lsg. kocht. Gelber, kristallinischer Nd. aus Eg. + W.; unl. in den meisten Lösungsmitteln; wl. in Eg. F. über 300°. — Chlorhydrat, $C_{22}H_{28}O_2N_2 \cdot 2HCl$. Löst sich nicht umkristallisieren. Wird sehr leicht hydrolysiert. (Proceedings Chem. Soc. 22. 63. 23/2.; J. Chem. Soc. London 89. 387—96. März. London. St. Thomas' Hospital. Chem. Lab.)

POSNER.

Martin Onslow Forster u. Hans Grossmann, *Studien in der Kampfanreihe. XXII. Teil. Stickstoffhaloide aus Kampforyl- ψ -carbamid*. Wenn man Kaliumhypobromit oder -hypochlorit auf Kampforyl- ψ -carbamid (I) einwirken läßt, entstehen Dihalogenderivate (II), welche alle Eigenschaften der Verb. zeigen, deren Halogen an Stickstoff gebunden ist. Kampforylmethyl- ψ -carbamid (III) lieferte eine entsprechende Monohalogenverb. (IV). Die normalen Kampforylcarbamide liefern

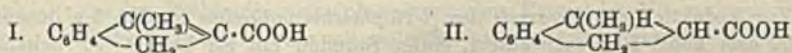
dieselben Verbb., indem sie mit Alkali in die ψ -Verbb. übergehen. Die Chlorverbb. sind wesentlich beständiger als die Bromverbb.



Kampforyldibrom- ψ -carbamid, $C_{11}H_{16}O_2N_2Br_2$ (II.). 40 g Brom werden langsam zu einer Lsg. von 40 g KOH in 50 ccm W. und 200 g Eis zugefügt u. diese Lsg. mit einer Suspension von 20 g Kampforyl- ψ -carbamid in 100 g W. versetzt. Die Verb. wird durch eine eiskalte, gesättigte Lsg. von $NaHCO_3$ gefällt. Farblose Nadeln aus k. A. + Wasser. Wird bei 100° gelb und explodiert bei 120° heftig. $[\alpha]_D = 30,9$ (0,2428 g in 25 ccm Chlf.), l. in h. Bzl. Hexagonale Platten aus Bzl., zll. in Eg. Blättchen aus Eg. + W., ll. in k. A., Chlf. u. Ä. Liefert mit Phenylhydrazin Phenylazoimid, oder wenn ein Überschuss vorhanden ist, Brombenzol. — *Kampforyldichlor- ψ -carbamid*, $C_{11}H_{16}O_2N_2Cl_2$. Darst. und Konstitution analog. Weiße Nadeln aus k. A. + W. Zers. sich bei 140° plötzlich, aber ohne Knall. $[\alpha]_D = 26,5^\circ$ (0,2987 g in 50 ccm Chlf.), wl. in Bzl., zwl. in Ä., ll. in Pyridin und Essigester. — *Kampforylmethylbrom- ψ -carbamid*, $C_{11}H_{19}O_2N_2Br$. Entsteht analog aus dem Methyl- ψ -carbamid. Nadeln aus k. A. + W. Zers. sich bei 101° plötzlich. $[\alpha]_D = 9,5^\circ$ (0,3275 g in 25 ccm Chlf.), wl. in Ä., zll. in Bzl. und Eg., ll. in Chlf. — *Kampforylmethylchlor- ψ -carbamid*, $C_{11}H_{19}O_2N_2Cl$. Schneeweisse Nadeln aus A., zers. sich bei 147° plötzlich, zwl. in k. A. Ist anscheinend optisch-inaktiv, zwl. in h. Bzl. und Ä., zll. in h. Eg. und Essigester, aus denen es in Prismen kristallisiert. (Proceedings Chem. Soc. 22. 74. 9/3.; J. Chem. Soc. London 89. 402—8. London. Royal College of Science.)

POSNER.

Allen Neville, *Die Auflösung der 2,3-Dihydro-3-methylinden-2-carbonsäure in ihre optisch-aktiven Isomeren*. Die Darst. der racemischen S. geschah, indem aus Benzylacetessigester durch Stehenlassen mit der achtfachen Menge konz. H_2SO_4 3-Methylinden-2-carbonsäure (I.) gewonnen, und diese in Sodalsg. durch Natriumamalgam zur 2,3-Dihydro-3-methylinden-2-carbonsäure (II.) reduziert wurde. Die

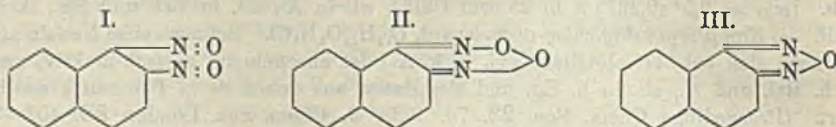


Spaltung in die optisch-aktiven Isomeren gelang durch fraktionierte Kristallisation des l-Menthylaminsalzes. Da die S. zwei asymm. Kohlenstoffatome besitzt, sind theoretisch vier optisch-aktive Isomere möglich, doch wurden nur zwei erhalten, und zwar in so guter Ausbeute, daß anscheinend nur das eine Paar von Isomeren bei der Reduktion gebildet worden ist.

l-Menthylaminsalz der r-S. $C_{11}H_{11} \cdot COOH, C_{10}H_{19}NH_2$. Entsteht beim Mischen der äth. Lsgg. von S. und Base. Dunkelgefärbte Kristalle aus Essigester; F. 152° ; unl. in W., sl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Durch 6-maliges Umkristallisieren wurde hieraus das l-Menthylaminsalz der d-S. erhalten. Dasselbe bildet weiße Nadeln vom F. 170° , ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in Ä. und Essigester, unl. in W. Es ergab beim Schütteln mit Natronlauge und Ä., beim Ansäuern der alkal. wss. Fl. d-2,3-Dihydro-3-methylinden-2-carbonsäure, $C_{11}H_{13}O_2$. Lange, flache Nadeln; F. 86° ; unl. in W., sl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D = +67,28^\circ$ (0,3760 g in 20 ccm A.) $+76,86^\circ$ (0,2472 g in 20 ccm Bzl.), $+89,33^\circ$ (0,1959 g in 20 ccm Tomol). Wird beim Er-

hitzen mit Natronlauge oder verd. H_2SO_4 nicht racemisiert. Na-, K- und Ba-Salze sind l. in W., Ag- u. Pb-Salz unl. in Wasser. Das Ba-Salz bildet Nadeln aus A. $[\alpha]_D = +24,02^\circ$ (0,4121 g in 20 ccm W.). — *Methylester*, $C_{12}H_{14}O_3$. Kristalle vom F. 68° . $[\alpha]_D = 63,22^\circ$ (0,2151 g in 20 ccm A.). Aus den Mutterlauge des Menthylaminsalzes der d-Säure wurde die *l*-2,3-Dihydro-3-methylinden-2-carbonsäure erhalten. Nadeln aus verd. A.; F. 86° . Gleich der d-Säure. $[\alpha]_D = -66,66^\circ$ (0,2565 g in 20 ccm A.), $-75,56^\circ$ (0,1641 g in 20 ccm Bzl.). Durch Mischen wurde wieder die r-Säure erhalten. (Proceedings Chem. Soc. 22. 64—65. 23/2.; J. Chem. Soc. London 89. 383—87. März. Chelmsford. County Lab.) POSNER.

Giacomo Ponzio, *Über die Konstitutionsformel des 1,2-Dinitrosonaphtalins*. Die *Dinitrosobenzole* und *-naphtaline*, $C_6H_4(NO)_2$, bzw. $C_{10}H_6(NO)_2$ werden vielfach als *Peroxyde*, $R \begin{matrix} \text{N-O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N-O} \end{matrix}$ ($R = C_6H_4$, bzw. $C_{10}H_6$), der entsprechenden Chinon- oder Naphtochinondioxime, $C_6H_4(:NOH)_2$ u. $C_{10}H_6(:NOH)_2$, betrachtet, ohne daß direkte Beweise zu Gunsten dieser Formeln vorlägen. Von den für das *1,2-Dinitrosonaphtalin* in Betracht kommenden Formeln I. u. II. ist nun die Peroxydformel (II.) anzunehmen, weil dasselbe entgegen KOREFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 182) unter den von ANGELI (Gaz. chim. ital. 22. II. 473) angegebenen Bedingungen sich zum *Naphtofurazan* (Formel III.) reduzieren läßt, das das innere Anhydrid des Dioxims, $C_{10}H_6(:NOH)_2$, ist. Aus der Konstitution des 1,2-Dinitrosonaphtalins ergibt

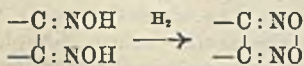


sich noch nicht mit zwingender Notwendigkeit die aller anderen analogen Verb., zumal sich aus ihnen vielfach die entsprechenden Furazanverb. nicht gewinnen lassen. Wahrscheinlich wird man auch Unterschiede in der Konstitution der o- und der p-Dinitroverb. zu machen haben, da sich dieselben verschieden z. B. gegen Oxydationsmittel verhalten. Die p-Verbindungen liefern dabei leicht die entsprechenden p-Dinitrokohlenwasserstoffe, die o-Derivate werden dagegen nicht angegriffen.

Zur Reduktion des *Peroxyds* des β -*Naphtochinondioxims* werden 5 g desselben, in 200 ccm konz. HCl suspendiert, einige Stunden mit Sn bei $60-70^\circ$ behandelt, die unl. M. mit konz. HCl gewaschen und mit PAe. erhitzt. Aus der PAe.-Lsg. scheiden sich beim Akühlen weiße Nadeln des von GOLDSCHMID u. SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 216. 803. 2067) beschriebenen *Naphtofurazans*, $C_{10}H_6ON_2$, F. 78° , ab. Aus dem in PAe. unl. Rückstand fällt in wss. Lsg. konz. HCl noch das Chlorhydrat des *1,2-Naphtylendiamins*, $C_{10}H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl$, aus. Bei ganz kurzem Erhitzen von 2 g des Peroxyds in 40 g konz. H_2SO_4 mit 4,5 g HNO_3 , D. 1,52, in 12 g H_2SO_4 auf $40-50^\circ$ erhält man das *Dinitroderivat* des *Peroxyds* des β -*Naphtochinondioxims*, $C_{10}H_4(NO_2)_2N_2O_2$, aus Eg. gelbe Prismen, F. 212° , unl. in A., Ä., Chlf., Bzl., etwas l. in Äthylacetat u. HNO_3 , l. in Alkalien mit roter Farbe. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle scienze di Torino 41. 25/3.* [März.] Turin. Chem. Univ.-Inst. 6 SS. Sep. v. Vf.) ROTH-Breslau.

Giacomo Ponzio, *Einwirkung von Natriumhypochlorit auf die Dioxime*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Mit Natriumhypochlorit liefert *p*-*Chinondioxim* *p*-*Dinitroblz.* und β -*Naphtochinondioxim* *1,2-Dinitrosonaphtalin*, während die Dioxime des Benzils u. des Kampfochinons unter denselben Bedingungen die entsprechenden Peroxyde er-

geben. Wahrscheinlich handelt es sich bei dieser Rk. zwischen NaOCl und den Dioximen um die Abspaltung von 2H unter B. einer cyklischen Peroxydverb. nach dem nebenstehenden Schema. Die Oxydation tritt fast augenblicklich bereits in



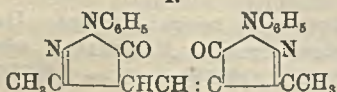
der Kälte ein u. liefert in fast theoretischer Ausbeute reinere Prodd. als bei der Einw. von Ferricyankalium. Man verfährt am besten so, daß

man in die neutrale NaOCl-Lsg., erhalten durch Sättigung einer 10%ig. NaOH-Lsg. mit Cl, die Lsg. des betreffenden Dioxims in NaOH gießt.

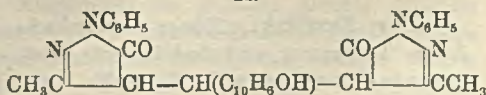
Experimenteller Teil. Das β -Dioxim des Benzils entsteht nach der Methode von GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 2176) am besten beim dreistündigen Erhitzen von 4 g Benzil mit 2,8 g Hydroxylaminchlorhydrat, 12 g absolutem A. und 3—4 Tropfen konz. HCl im Einschmelzrohr auf 170°. — Das aus 50%ig. A. umkristallisierte Dioxim, F. 207°, (5 g) ergibt, in 50 g 10%ig. NaOH gel., beim Eingießen in 200 ccm NaOCl das Peroxyd des Dioxims des Benzils, C₁₄H₁₀O₂N₂, aus A. lange, weiße Nadeln, F. 114°. Dasselbe ist bereits, allerdings nicht so rein, von KOREFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 184), sowie von AUWERS und MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 804; 22. 716) erhalten worden. — Das nach NIETZKI u. GÜTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 429) gewonnene p-Chinondioxim, aus 50%ig. A. graue Prismen, F. 240°, ergibt mit NaOCl in theoretischer Ausbeute p-Dinitrobzl., C₆H₄(NO₂)₂, wohl unter intermediärer B. von p-Dinitrosobzl., C₆H₄(NO)₂. — Das nach der Methode von KEHRMANN u. MESSINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2815) — dieselbe ist der von GOLDSCHMIDT u. SCHMID (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2066) vorzuziehen — bereitete β -Naphtochinondioxim ergibt mit NaOCl das bereits durch ILNSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 349) bekannte 1,2-Dinitrosonaphthalin, C₁₀H₆(NO)₂, F. 127°. — α - u. β -Dioxime des Kampfochinons (vgl. ANGELICO u. MONTALBANA, Gaz. chim. ital. 30. I. 300; C. 1900. II. 1870) ergeben mit NaOCl das von FORSTER (J. Chem. Soc. London 83. 525; C. 1903. I. 1352) bereits beschriebene Peroxyd des Kampfochinondioxims, C₁₀H₄O₂N₂, Prismen, F. 145°. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle scienze di Torino 41. 11/2.* [Januar.] Turin. Chem. Univ.-Inst. 8 SS. Sep. v. Vf.) ROTH-Breslau.

M. Betti u. C. M. Mundici, Über eine Kondensationsreaktion der Pyrazolone. Mit β -Oxynaphtaldehyd (vgl. Vff., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. II. 542; C. 1905. I. 447) liefert Pyrazolon unter Abspaltung von W. und gleichzeitig des Naphtolrestes das Methenylbismethylphenylpyrazolon (Formel I). Mit analogen Verb., wie z. B. Methylosooxazon, oder mit teilweise substituierten Pyrazolonen, wie z. B. 1,3,4-Phenylmethyläthylpyrazolon, oder auch z. B. mit Malonester reagiert der β -Oxynaphtaldehyd nicht, während er z. B. mit aromatischen Aminen in n. Rk. Anilide und Hydrazone bildet. Offenbar hängt die obige Rk. mit der schon von CLAISEN (LIEBIGS Ann. 297. 37) hervorgehobenen Tendenz der Pyrazolone zusammen, die Gruppierung >CH—CH:C< zu bilden. Intermediär wird der Aldehyd addiert unter B. einer unbeständigen, bald unter Abspaltung des β -Naphtols zerfallenden Verb. (Formel II); im Falle des Methylphenylpyrazolons liefs sich ein derartiges

I.



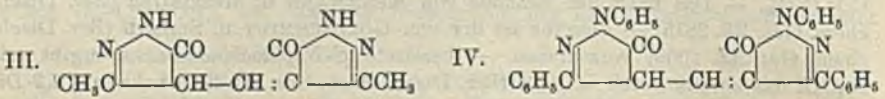
II.



Zwischenprod. auch isolieren. Die Rk. bleibt dieselbe, auch wenn die Komponenten in molekularem Verhältnis gemischt werden; Derivate des Typus >C:CHR entstehen nicht, vielmehr hinterbleibt unveränderter Aldehyd. Andere Oxyaldehyde

wie *Salicyl-, Anisaldehyd* und *Piperonal* zeigen nicht das Verhalten des β -Oxy-naphthaldehyds.

Experimenteller Teil. *Methylenylbismethylphenylpyrazolon*, $C_{21}H_{18}O_2N_4$ (Formel I.). B. Man kocht einige Minuten die alkoh. Lsg. eines Gemisches von 0,85 g β -Oxynaphtaldehyd und 1,7 g Methylphenylpyrazolon neben β -Naphtol. Gelbliche Nadeln, F. 180° , l. in sd. A., swl. in andereu organischen Solvenzien, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiver Gelbfärbung und l. in NaOH. Das bei der B. dieser Verb. auftretende Zwischenprod., das β -Oxynaphtylidenbismethylphenylpyrazolon, $C_{31}H_{26}O_3N_4 + C_2H_5OH$ (Formel II.), läßt sich isolieren, wenn man ein Gemisch von 2 g Methylphenylpyrazolon und 1 g Aldehyd in je 10–15 ccm A. gel., nach 5–6 Minuten in das Vakuum über H_2SO_4 bringt, nach beginnender Ausscheidung weißer Nadeln sogleich die überstehende Fl. entfernt und mit A., dann mit Ä. wäscht. Weißse M., bei 118° zu einer gelbroten, trüben Fl. schm., die gegen 140° durchscheinend wird. Zers. sich sehr rasch, schon bei längerem Aufbewahren über H_2SO_4 im Exsikkator sich in das gelbe Methenylprod. umwandelnd. — *Methenylbismethylpyrazolon*, $C_9H_{10}O_2N_4$ (Formel III.). B. aus der alkoh. Lsg. des β -Oxynaphtaldehyds u. des Methylpyrazolons nach kurzer Zeit bereits in der Kälte, sofort in der Wärme. Die in der Kälte sich abscheidenden gelben Nadeln enthalten noch 1 Mol. C_2H_5OH und schm. bei 130 – 140° . Beim Erhitzen färbt sich die Substanz gelbrot unter B. eines feinen Kristallpulvers, das bei weiterem Erhitzen gegen



250° sich verändert und über 300° unter Bräunung schmilzt; l. in sd. A., swl. in anderen Solvenzien, l. in konz. H_2SO_4 und NaOH mit Gelbfärbung. Diese Verb. entsteht auch bei etwa $\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen von 1,9 g Methylpyrazolon u. 1 g Formamid auf 150 – 160° .

Methenylbisdiphenylpyrazolon, $C_{31}H_{22}O_2N_4$ (Formel IV.). B. wie die vorher beschriebenen Verb. Aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 249 – 250° , löslich in NaOH und konz. H_2SO_4 mit Gelbfärbung. — *o-Oxybenzalbismethylphenylpyrazolon*, $C_{27}H_{24}O_3N_4$ (Formel V.). B. bei etwa $\frac{1}{4}$ -stünd. Erhitzen von 1,2 g Salicylaldehyd und 1,7 g Methylphenylpyrazolon in alkoh. Lsg. Aus A. farblose Nadeln, F. 228 – 230° , wl. in anderen

organischen Solvenzien, l. in konz. H_2SO_4 und NaOH. Das analog erhältliche *Anisalalbismethylphenylpyrazolon*, $C_{28}H_{22}O_3N_4$ C₆H₄OH)CH₂ C₆H₄CO₂CH₃ allisiert aus A. in farblosen Nadeln mit 1 Mol. C_2H_5OH , F. 148° , l. in NaOH und konz. H_2SO_4 . Piperonal liefert in entsprechender Weise das bereits von TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**: 864; C. 1900. I. 977) beschriebene *3,4-Dioxymethylenbenzalbismethylphenylpyrazolon*, F. 143° . (Gaz. chim. ital. **36**. I. 178–87. 7/4. 1906. [11/7. 1905.] Florenz. Ist. di Studi superiori.)

ROTH Breslau.

J. v. Zawidzki, *Einige physikalische Konstanten des reinen Pyridins*. Das durch Trocknung und fraktionierte Dest. gereinigte Pyridin „KAHLBAUM“ wies folgende Konstanten auf: F. -42° ; $K_{p,760}$ $115,1^\circ$; D^{25}_4 0,97794; $n_D^{25} = 1,50700$; $\frac{n-1}{D} = 0,5185$; Mol.-Refr. 41,02. Außerdem wurden Erstarrungstemperaturen einer Reihe Pyridinessäuregemische bestimmt. (Chem.-Ztg. **30**: 299. 4/4. Riga. Polytechnikum.)

V. ZAWIDZKI.

M. T. Bogert und A. W. Dox, *Notiz über die Kondensation von Succinyl-bernsteinsäureestern mit Amidinen*. Vff. haben vor kurzem (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1302; C. 1905. II. 1784) eine Verb. beschrieben, die *Dihydrodimethyldioxy-naphthotetrazin* genannt und als Derivat einer noch unbekannteren Körperklasse angesehen wurde. Das entsprechende Diphenylderivat ist schon früher von PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 2625) auf analogem Wege (aus Succinylbernsteinsäure-ester und Benzamidin) dargestellt und unter dem Namen *Dihydrodiphenyldioxyantetrazin* beschrieben worden. Vff. weisen auf die Analogie im Verhalten dieser beiden Derivate hin. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 398—99. März. [19/1.] Columbia Univ.) ALEXANDER.

J. H. Long, *Einige Untersuchungen über Kaseinsalze*. Die als „Kasein“ bezeichnete, durch S. oder Lab ausgefällte Substanz zeigt bei verschiedenen Milchsorten ein sehr verschiedenes, für jede Milchsorte charakteristisches Aussehen. Die Grenzen werden durch das sehr grobflockige Kasein der Kuhmilch u. das äußerst feinflockige Kasein der Frauenmilch gebildet, zwischen diesen Grenzen liegen die anderen Milchsorten. Vf. berichtet über Verss. zur Aufklärung der noch offenen Frage, ob diese physikalischen Verschiedenheiten durch tatsächliche Verschiedenheiten der Konstitution, oder durch die Ggw. anderer, bei der Fällung mitgerissener Proteinsubst. veranlasst werden. Die zu den Verss. benutzten Kaseinproben wurden nach der HAMMARSTENSchen Methode dargestellt. Durch Centrifugieren möglichst vollkommen entfettete Milch wurde stark verd., mit etwas Essigsäure gefällt, der Nd. in sehr verd. Alkali (NH_3 oder Soda)-aufgenommen, und diese Lsg. nach starker Verdünnung wieder mit schwacher Essigsäure gefällt. Diese Operation wird 4—5-mal wiederholt, der Nd. mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft und schliesslich im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Das so erhaltene, reine Kasein enthält ca. 2% W., das bei 105° entfernt werden kann. Dieses Verf. kann bei verschiedenen Milchsorten mit verschiedenartigem Erfolge angewendet werden. Aus Kuh- und Ziegenmilch wurden gute Prodd. erhalten, während bei Frauenmilch die Resultate nicht befriedigend waren.

Mit so dargestellten Kaseinen (aus Kuh- und Ziegenmilch) hat Vf. die folgenden Bestst. ausgeführt: a) Das Äquivalentgewicht durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali gegen Phenolphthalein. — b) Die elektrische Leitfähigkeit der so erhaltenen Salzlsgg. und von Salzlsgg., die mit einer halb so großen Menge Alkali dargestellt worden sind. — c) Das optische Drehungsvermögen der Salzlsgg. — d) Das Verhalten des Kaseins bei der Digestion mit Pepsin u. HCl u. die Änderungen der Leitfähigkeit des Digestionsgemisches. — Die bei den Kaseinen aus Kuh- und aus Ziegenmilch erhaltenen Resultate weisen nur in einem Punkte Verschiedenheiten auf u. zwar im Äquivalentgewichte (1190 beim Kasein aus Ziegenmilch gegen 1124 beim Kasein aus Kuhmilch). Die Leitfähigkeiten für gleiche Mengen Alkali sind annähernd die gleichen. Das grössere Äquivalentgewicht in dem einen Falle könnte auf die Ggw. eines kleinen, an das Kaseinmolekül addierten Komplexes oder auf andere kleine Gruppen zurückgeführt werden, die bei der Darst. nicht leicht entfernt werden können, aber keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit oder das Drehungsvermögen auszuüben brauchen. Die Möglichkeit der Existenz solcher additiver Gruppen ist schon häufiger angenommen worden und würde mit dem allgemeinen Charakter des Kaseins als einer relativ starken S. im Einklang stehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 372—84. März 1906. [Dez. 1905.] Chicago.) ALEXANDER.

Physiologische Chemie.

E. Winterstein und O. Hiestand, *Zur Kenntnis der pflanzlichen Lecithine. Vorläufige Mitteilung.* Die aus Cerealien dargestellten Lecithinpräparate lieferten beim Kochen mit verd. SS. neben Fettsäuren, Glycerinphosphorsäure und Cholin auch (bis ca. 16%) Zucker. Dieser bestand aus einem Gemisch von Hexosen und Pentosen: aus Galaktose, wahrscheinlich d-Glucose (Osazon, F. 204^o), einer Pentose u. einer Methylpentose. Vollständige Abspaltung des Zuckers wurde durch 5-stdg. Kochen mit 5% H_2SO_4 erreicht; durch Fermente konnte nur eine geringe Menge Zucker abgespalten werden. — Ein Lecithin aus den Samen von *Lupinus albus* (mit 2,74% P), wie eines aus Kiefern- und Erlenpollen zeigten dasselbe Verhalten. Ein aus *Boletus edulis* erhaltenes Lecithin gab beim Kochen mit SS. eine die FEHLINGsche Lsg. reduzierende Fl., die Quantität der reduzierenden Substanz war unbedeutend. — Getrocknete Kastanienblätter wurden mit Ä. vollständig extrahiert, der Rückstand mit A. ausgekocht. Der äth. Extrakt liefert nach Entfernen des Ä. einen Rückstand, der beim Kochen mit S. eine die FEHLINGsche Lsg. reduzierende Fl. gab. Die von den Lösungsmitteln befreiten Extrakte wurden vereinigt, mit Ä. behandelt; die äth. Lsg. von Ä. befreit, der farbstoffhaltige Rückstand mit 5% H_2SO_4 9 Stdn. gekocht; die vom Ungelösten getrennte Fl. wurde mit $Ba(OH)_2$ neutralisiert, die vom $BaSO_4$ getrennte Lsg. eingedunstet, der Sirup mit A. ausgezogen, die alkoh. Lsg. eingedunstet, mit HNO_3 oxydiert. Dabei entstand nicht unbeträchtliche Menge Schleimsäure; ferner liefs sich aus dem Sirup ein Osazon herstellen (F. 204^o). — Demnach geht das Lecithin mit gewissen Substanzen feste Verb. ein, die z. B. bei der Assimilation eine Rolle spielen. — In den aus Cerealien dargestellten „Lecithinpräparaten“ ist der P-haltige Komplex, der sich in Verb. mit den Kohlehydraten vorfindet, nicht nur Lecithin. — Es ist nicht statthaft, für alle in Ä. und A. l. organischen P-Verb., die in den Pflanzen vorkommen, den Namen Lecithin zu gebrauchen, sondern dieselben sind unter der Bezeichnung *Phosphatide* zusammenzufassen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 496—98. 25/4. [23/3.] Zürich. Agrikultur-chem. Lab. des Polytechnikums.)

RONA.

E. Schulze, *Neue Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung und des Stoffwechsels der Keimpflanzen.* Die Unters. bezweckte, die Keimpflanzen von *Lupinus albus*, von *Soja hispida*, von *Pisum sativum* und von *Cucurbita Pepo* auf das Vorhandensein von Guanidin, Ornithin, Phenyläthylamin, Tetramethyldiamin und Pentamethyldiamin zu prüfen. Die angewandte Methode war im allgemeinen die folgende (bezüglich der zahlreichen Einzelheiten cf. Original). Die in den Keimpflanzenextrakten durch Phosphorwolframsäure erzeugten Ndd. wurden in W. verteilt, mit $Ba(OH)_2$ zerlegt und so lange mit einem Rührwerk behandelt, bis alles NH_3 entwich. Die Basenlsg. wurde filtriert, mit CO_2 behandelt, mit HNO_3 genau neutralisiert, am Wasserbad stark eingeengt und mit $AgNO_3$ versetzt; der dadurch hervorgerufene Nd. schlofs Nukleinbasen ein. Aus dem Filtrat von diesem Nd. wurden nach Verf. von KOSSEL und KUTSCHER zuerst *Histidin*, dann *Arginin* als Ag-Verb. ausgefällt. Trennung von *Guanidin* vom Arginin erfolgte nach KUTSCHER (Centr.-Bl. f. Physiol. 18. 248; C. 1904. II. 672). Das Filtrat vom Argininsilbernd. wurde durch HCl vom gel. Ag befreit, mit H_2SO_4 neutralisiert; das Filtrat vom $BaSO_4$ wurde stark eingeengt u. nach starkem Ansäuern mit H_2SO_4 mit Phosphorwolframsäure gefällt. Die bei der Verarbeitung der Phosphorwolframsäurendd. erhaltenen Basenlsgg. wurden mit HCl neutralisiert, im Wasserbad verdunstet, die gewonnenen Chloride vollständig getrocknet und wiederholt mit k., absol. A. aus-

gezogen. Die alkoh. Extrakte wurden eingedunstet, die Rückstände in W. gel. u. einer fraktionierten Fällung mit Mercurichlorid unterworfen. Weitaus der größte Teil der in Form salzsaurer Salze in die alkoh. Lsg. eingegangenen Basen gab mit Mercurichlorid wl. Doppelsalze; diese wurden aus W. unter Zusatz von Mercurichlorid umkristallisiert, mit H_2S zers. Es fand sich stets salzsaures *Cholin* in großer Menge vor. Zur Trennung der in dem im absol. A. ungel. gebliebenen Reste etwa vorhandenen Basen (*Lysin*, *Ornithin*, *Tetra-* und *Pentamethylen-diamin*) von den anorganischen Substanzen wurde die Löslichkeit ihrer Chloride in Methylalkohol, sowie ihre Fällbarkeit durch Mercurichlorid unter Zusatz von Alkali benutzt. Die Fl., die nach dem Auskristallisieren der Quecksilberdoppelsalze übrig geblieben war, wurde auf Guanidin untersucht. Zur Prüfung der Extrakte auf *Phenyläthylamin* wurde der Umstand verwertet, daß das Chlorid dieser Base in wss. Lsg. mit Mercurichlorid eine kristallinische Fällung gibt, die sich in A. löst. — (Über Fällung mit Phosphorwolframsäure cf. Original.)

Wie die Verss. zeigen, konnten in den untersuchten Objekten nur Arginin, Histidin, Lysin, Cholin, Trigonellin und Lipanin, nicht jedoch die oben erwähnten Basen isoliert werden. Arginin wurde aus allen, Histidin aus den meisten Keimpflanzen, Lysin nur aus den von *Lupinus albus* isoliert; ihre Menge war sehr gering, im Einklang mit der Anschauung, daß diese Basen im Stoffwechsel der Pflänzchen dem Verbrauch unterliegen. In allen Untersuchungsobjekten konnte Cholin in relativ beträchtlicher Menge nachgewiesen werden. Diese Base nimmt, wie Beobachtungen an *Soja hispida* und *Cucurbita Pepo* zeigen, während des Keimungsvorganges zu. Auch das Lupanin und das Trigonellin (wie das Betain) werden während des Keimungsvorganges nicht aufgezehrt. Was das Guanidin, Ornithin, Tetra- u. Pentamethylen-diamin und Phenyläthylamin anlangt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß diese Basen im Stoffwechsel der Keimpflanzen gar nicht entstehen. — Als Prodd. des mit dem Keimungsvorgang verbundenen Eiweißabbaues sind folgende Stickstoffverb. zu nennen: Aminovaleriansäure, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan, α -Prolin, Arginin, Lysin, Histidin, Asparagin, Glutamin, NH_3 . Sehr wahrscheinlich finden sich daneben auch Polypeptide vor (cf. Original). Außerdem treten auch Alloxurbasen, wahrscheinlich als Abbauprodd. des Nucleins, in den Keimpflanzen auf. — Weitere Unterss. zeigten, daß die im Gewächshaus gezogenen Pflänzchen ebenso reich an Asparagin waren, als die, die sich im Zimmer entwickelt hatten. Frühere Beobachtungen bezüglich des Argininhalt während der ersten Entwicklungsperiode bei *Lupinus luteus* — anfangs starke, später eine sehr langsame Zunahme — konnten bestätigt werden. Der Asparagingehalt war, im Gegensatz zum Arginin, während der letzten Vegetationsperiode in den Pflänzchen bedeutend gestiegen, obgleich kein Eiweißverlust stattfand. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 507—69. 25/4. [27/3.] Zürich. Agrikultur-chem. Lab. des Polytechnikums.)

RONA.

W. Palladin, *Die Arbeit der Atmungsenzyme der Pflanzen unter verschiedenen Verhältnissen* (vgl. S. 1441). Vf. untersuchte den Einfluß der Nahrung und des Entwicklungsstadiums auf die Atmungsenzyme bei verschiedenen höheren Pflanzen (*Vicia faba*, *Ficus elastica*, *Plectogyne japonica*, *Piperomya marmorata*), wie auch die Abhängigkeit dieser Enzyme vom anatomischen Bau u. vom umgebenden Medium. Vf. bediente sich bei seinen Unterss. der Abtötungsmethode durch niedrige Temperaturen (vgl. Ber. Dtsch. botan. Ges. 23. 240; C. 1905. II. 639). Die Verss. zeigen, daß die Atmungs- CO_2 der Pflanzen verschiedenen Ursprung hat: 1. Anaerobe CO_2 , das Resultat der Arbeit der Carbonase. 2. CO_2 , die nach der Ersetzung der H-Atmosphäre durch Luft von den unversehrten erfrorenen Pflanzen ohne Einführung irgend welcher Reagenzien ausgeschieden wird, Arbeit der Oxydase. 3. CO_2 ,

die nach Zusatz von Pyrogallol gebildet wird, Arbeit der Oxygenase. 4. Oxygenase-CO₂ und CO₂, die nach Zusatz von H₂O₂ ausgeschieden wird, bilden zusammen das Resultat der Arbeit der Peroxydase. Bezüglich der Resultate der Verss. s. S. 1441. — Die Atmungsenergie der Pflanzen hängt mit ihrem Gehalt an Nukleoproteiden zusammen (letztere durch Best. des N des durch Pepsin-HCl unverdauten Eiweißes bestimmt), wie dies Verss. an etiolierten Bohnenblättern zeigen. Auch bei erfrorenen verletzten Zwiebeln von *Allii Cepa* ist die Atmungsenergie (Menge der ausgeschiedenen CO₂) proportional der B. von Nukleoproteiden gesteigert. — Eine starke CO₂-Ausscheidung durch Pflanzen läßt sich nur beobachten, wenn diese von Gas umgeben sind; werden die Pflanzen in W. gesetzt, so wird dies von einem starken Sinken der CO₂-Bildung begleitet. Bei abgetöteten Keimen liegt der Grund hierfür darin, daß das W. ihnen gewisse l. Substanzen (Enzyme, Coenzyme oder Nährmaterial) entzieht. Keime, die in einen ausgekochten Extrakt aus Weizenkeimen gelegt worden waren, schieden beträchtlich mehr CO₂ aus als Keime, die sich in W. befanden. Auch durch Zuckerlsg. wird die Menge der ausgeschiedenen CO₂ stark vergrößert, so daß die Frage, ob dem Extrakt nur die Bedeutung eines Nährmaterials zukommt, oder ob er auch ein stimulierendes Coenzym enthält, offen bleibt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 407—51. 25/4. [12/3.] St. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Inst. der Univ.)

RONA.

Friedrich Kraus, *Über das Vorkommen von Albumosen im normalen Hundeblut*. Albumosen gehören in kleinen Mengen zu den normalen Bestandteilen des Hundeblutes. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 3. 52—57. 4/4. K. K. Krankenanstalt Rudolf-Stiftung. Chem.-pathol. Lab.)

ABDERHALDEN.

W. Mazurkiewicz, *Über den Einfluss des Pankreassaftes auf den Blutdruck und auf die Funktionen des Pankreas und der Submaxillardrüse*. In das Blut eingeführter Magensaft hat keinen Einfluss auf den Blutdruck u. auf die Tätigkeit des Pankreas u. der Submaxillardrüse, Pankreassaft dagegen erniedrigt ersteren, ohne hingegen auf die Herzaktion einzuwirken. Die Sekretion der Speicheldrüsen wird gleichzeitig gesteigert u. ebenso die der Pankreasdrüse. Die mineralischen Bestandteile des Pankreassaftes sind ohne Einfluss, dagegen wird dieser durch Erhitzen und Filtrieren des Saftes nicht aufgehoben. Auch inaktiver Pankreassaft bewirkt Blutdruckerniedrigung. (Centr.-Bl. f. Physiol. 20. 45—46. 21/4. Lemberg. Pharmak. Inst. d. Univ.)

ABDERHALDEN.

R. Otto u. H. Sachs, *Über Dissociationserscheinungen bei der Toxin-Antitoxin-Verbindung*. Es hat sich herausgestellt, daß geeignet hergestellte Gemische von Toxin und Antitoxin bis zu einem gewissen Grade sich um so giftiger erweisen, je geringere aliquote Teile man von ihnen den Versuchstieren injiziert. Es gilt dies auch für die intravenöse Einführung des Gemisches von Toxin u. Antitoxin. Dieses scheinbar paradoxe Phänomen zeigt sich nur bei frisch hergestellten Toxin-Antitoxingemischen, es versagt nach einiger Zeit, vielleicht, weil dann das Toxin und Antitoxin bereits in festere Bindung zueinander getreten sind. Die ersten hierher gehörenden Beobachtungen stammen von BEHRING. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 3. 19—27. 4/4. Frankfurt a. M. Kgl. Inst. f. exp. Therapie.)

R. H. Kahn, *Über die Beeinflussung des Augendruckes durch Extrakte chromaffinen Gewebes (Adrenalin)*. Der Injektion von Extrakten chromaffinen Gewebes folgt zugleich mit der Steigerung des Aortendruckes eine solche des Augendruckes. Letztere ist die Folge der passiven Erweiterung der Augengefäße durch die Extraktwrkg. auf die glatte Muskulatur der Körpergefäße und auf die glatten

Orbitalmuskeln. Die zu erzielende Steigerung des Augendruckes ist sehr bedeutend. Sie überdauert in der Regel die Blutdruckssteigerung erheblich. Der Augendruck sinkt im Gegensatz zum gesteigerten Blutdruck nur selten unter seine frühere Höhe. (Centr.-Bl. f. Physiol. 20. 33—40. 21/4. Prag. Physiol. Inst. der deutschen Univ.)

ABDERHALDEN.

Hans Winterstein, *Zur Frage der Sauerstoffspeicherung*. Vf. kommt unter Anwendung der von THUNBERG eingeführten mikrorespirometrischen Methode und des nach BAGLIONI isolierten Rückenmarks des Frosches zum Schlusse, daß eine Sauerstoffspeicherung in den Nervencentren nicht stattfindet. (Centr.-Bl. f. Physiol. 20. 41—44. 21/4. Rostock. Physiol. Inst.)

ABDERHALDEN.

Otto v. Fürth und Julius Schütz, *Über die Bedeutung der Gallensäuren für die Fettverdauung*. Vf. führen die bekannte, die Fettspaltung beschleunigende Wrkg. der Galle auf deren Cholsäurekomponenten zurück. (Centr.-Bl. f. Physiol. 20. 47. 21/4.)

ABDERHALDEN.

Th. Pfeiffer, *Über Ausnutzung von Eiweißklystieren*. Genuine Eiweißkörper werden in Klystieren sehr mangelhaft ausgenutzt. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 3. 89—108. 4/4. Graz. Med. Klinik u. hygien. Inst. d. Univ.)

ABDERHALDEN.

Gustav Toepfer, *Über den Abbau der Eiweißkörper in der Leber*. Durchblutung der Leber mit eigenem Blute u. ebenso mit körperfremdem Globulin führte zu keiner Anhäufung von Abbauprod. im Blute, wohl aber war dies der Fall, wenn gleichzeitig der Darm durchblutet wurde. Eine Vermehrung der Abbauprod. wurde auch nach Exstirpation der Nieren beobachtet. Wurde WITTES Pepton durch die Leber geleitet, so zeigte sich eine geringe Vermehrung des koagulablen Eiweißes. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 3. 45—51. 4/4. Wien. Path.-chem. Lab. der K. K. Rudolf-Stiftung.)

ABDERHALDEN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rudolf Woy, *Störung der Breslauer Wasserversorgung durch Mangansulfat*. Seit Ende März hat sich in der Wasserversorgung der Stadt Breslau eine Störung bemerkbar gemacht, die durch ein starkes Auftreten von Mangansulfat hervorgerufen wird unter gleichzeitiger Erhöhung von Calciumsulfat u. Alkalisulfaten. Die Härte, die früher gegen 7° betrug, ist auf 16—18° gestiegen. Bis Anfang 1905 wurde die städtische Wasserleitung durch Oderwasser gespeist, das durch ein System von Kiesfiltern gereinigt wurde. Seit Anfang 1905 wird unter allmählicher völliger Ausscheidung des Oderwassers Grundwasser eines in der Ohleniederung in der Nähe von Breslau gelegenen Geländes benutzt. Das Auftreten des Mangansulfats erfolgte gleich nach Überschwemmung des für die Grundwasserversorgung in Betracht kommenden Geländes. Die Herkunft des Mangansulfats, das die erste Zeit durchschnittlich eine Höhe von 0,10—0,12 g im Liter erreichte, ist noch nicht aufgeklärt. (Z. f. öffentl. Ch. 12. 121—25. 15/4. [7/4.] Breslau.)

WOY.

Backhaus, *Über aseptische Milchgewinnung*. Schon 1898 hat Vf. auf Mittel hingewiesen, den Keimgehalt der Milch sehr erheblich herabzusetzen. Sie bestanden im wesentlichen auf erhöhter Sauberkeit bei der Milchgewinnung im Stall. 1900 zeigte er gemeinsam mit APPEL, daß bei Innehaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln Keimgehalte unter 1000, ja unter 100 erzielt werden konnten, die außerdem meist nicht sporentragenden Arten angehörten, also leicht abtötbar waren.

Es bestätigte sich ferner, daß die Milch im Euter gesunder Kühe steril ist. In das Euter gebrachte Bakterien konnten darin nicht weiter leben, sondern wurden durch eine energische Rk. der Milchdrüse entfernt. Vf. hat in der Zwischenzeit den Gedanken der Desinfektion des Euters weiter ausgeführt u. praktisch erprobt. Erfahrungsgemäß üben Kupfersulfat, Borsäure, Lysoform u. Formalinpräparate bei täglicher Anwendung nicht im geringsten Nachteile aus. Im Gegenteil konnte beobachtet werden, daß die zahlreichen kleinen Verletzungen, Risse und Euterpocken u. s. w., die sich gewöhnlich bei frischmilchenden Tieren finden, nach mehr tägiger Desinfektion heilen, daß das Euter überhaupt zarter u. geschmeidiger wird. Das Euter der Kuh wird mit einem wasserdichten Beutel umhüllt und mit etwa 2 l desinfizierender Fl., nachdem vorher alle gröberen Schmutzteile durch Abreiben entfernt, und die ersten keimbaltigen Züge auf die Erde gemolken sind, innerhalb weniger Minuten desinfiziert. Benutzung von Melkmaschinen, z. B. der von THISTLE, vermindert noch weiter die in die Milch gelangende Keimzahl, so daß auch im Großbetriebe Milch mit weniger als 2000 Keimen erhalten werden kann. Pathogene Keime, besonders Tuberkelbacillen, sind in aseptisch gewonnener Milch geradezu ausgeschlossen, wenn man gesunde Tiere verwendet. Vf. behauptet direkt, daß die Tuberkulosebacillen entweder nur bei einer Eutertuberkulose, die man meist erkennen kann, oder durch Infektion von außen in die Milch gelangen. Aseptisch gewonnene Milch kann unbedenklich zum Rohgenuß empfohlen werden. (Milch-Ztg. 35. 169—71. 14/4. Berlin.) Woy.

Hermann Brüning, *Über das Verhalten des Schwefels zu Milch (und Milchpräparaten), sowie zur Schleimhaut des Magendarmkanals.* H₂S bildet sich aus S durch Eiweißsubstanzen nur unter Mitwirkung von Mikroben. Rohe, schwefelhaltige Milch ist ein vorzügliches Mittel, um Antiseptika auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen. Das Eiweiß der Zellen des Magen- u. Darmepithels vermag bei Abwesenheit von Bakterien aus Schwefelpulver ebenfalls keinen H₂S zu bilden. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 3. 157—69. 4/4. Rostock. Inst. f. Pharmak. u. physiol. Chemie.)

ABDERHALDEN.

Waldemar Koch, *Über den Lecithingehalt der Milch.* (Vgl. S. 875.) Die Woodsche Methode zur Best. des Lecithins in der Milch besteht darin, daß 100 g Milch mit dem doppelten Volumen A. $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, abfiltriert, der Nd. zweimal mit A. ausgezogen wird; die alkoh. Filtrate werden bei 60° auf dem Wasserbad verdunstet, der Rückstand wird mit h. Ä. mehrmals ausgezogen, die Ä.-Lsg. filtriert, verdunstet, der äth. Rückstand mit 40—50 ccm W. emulgiert, mit chloroformhaltiger 0,5%ig. HCl niedergeschlagen. Der Nd. wird in A. gel., das Kephalin mit ammoniakalischer Bleizuckerlsg. entfernt, das Lecithin im Filtrat aus dem vorhandenen P bestimmt. Aus dem P-Gehalt des Nd. berechnet sich das Kephalin. — Vf. hat weiterhin folgendes Verf. angewandt: 3 l entfettete Milch werden mit A. und dann mit Ä. behandelt, aus der Ä.-Lsg. werden Lecithin u. Kephalin mit Aceton niedergeschlagen; der Nd. wird in A. gel., das Kephalin mit Bleizucker entfernt, aus der entbleiten A.-Lsg. wurde die Chlorkadmiumverb. des Lecithins dargestellt. Die Ausbeute war gering, doch ist das V. von Lecithin und Kephalin in der Milch sicher. Die negativen Resultate von SCHLOSSMANN (Arch. f. Kinderheilkunde 40. 18) rühren davon her, daß SCHLOSSMANN'S Vers., das Lecithin aus Milch mit Ä. quantitativ auszuschütteln, kein richtiges Ergebnis liefern konnte, da Lecithin sich in seinen physikalischen Eigenschaften von den Fetten streng unterscheidet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 327—30. 25/4. [20/2.] Columbia. Mo. Lab. of Physiolog. Chemistry of the Univ. of Missouri.)

RONA.

Fr. Krull, *Resultate der mit Hatmakerschem Milchpulver angestellten Verdauungs-*

versuche. Das nach diesem Verf. (S. 625) hergestellte Milchpulver entspricht vollkommen der Zus. der Milch, aus der es gewonnen wurde, Vollmilch oder halben-entrahmter, abzüglich W., der Säuregrad der daraus wieder hergestellten Milch ist sehr gering, und die Haltbarkeit infolge der Keimfreiheit des Präparates wesentlich größer. Damit angestellte Verdauungsverss. ergaben im Vergleich zu frischer Milch sehr günstige Resultate; Fett und Eiweiß haben in der Milchpulvermilch offenbar eine Veränderung erfahren, welche sie leichter verdaulich macht, die Gerinnung erfolgt nicht in Klumpen, sondern in feinen Flocken. Vom Körper wird das Milchpulver in vollkommen normaler Weise aufgenommen. Säuglinge nehmen die daraus hergestellte Milch gern und mit bestem Erfolg. In New-York wurden 850 Kinder im Alter von 5 Tagen bis über 2 Jahre damit ernährt, ohne daß eins der Kinder starb. — Das HATMAKERSche Milchpulver eignet sich deshalb auch ganz besonders als Nährpräparat für kranke und schwächliche Personen, da ihnen auf diese Weise die Milchbestandteile in konz. Form, ohne die großen Wassermengen der Kuhmilch zugeführt werden können. Bei der vollkommenen Haltbarkeit des Milchpulvers und dem billigen Preise dürfte es zu einem wichtigen Nahrungsmittel z. B. auch für Heer, Marine etc. werden. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 165—75. April. Paris.) DITTRICH.

H. Roger, Über Fälschung von Leinkuchen. Zur Verfälschung von Leinkuchen dienen an erster Stelle Erdnufschalen, Kakaoschalen, Prefsrückstände des weissen Mohus, seltener Kleie von Getreidearten, Rückstände von blauem Mohn, Rapskuchen, Ackersenfkuchen, Baumwollsaatmehl u. ähnliches. Auch auf Zusätze von Kochsalz, Sand u. Kalk ist Rücksicht zu nehmen. Zur Feststellung letzterer dient die Best. der Asche, die in normalen Leinkuchen nicht über 9% hinausgeht mit 1—2% in HCl Unl. Der Nachweis der anderen Verfälschungen muß mkr. erfolgen, die prozentische Schätzung der Höhe des Beisatzes durch Vergleich der Bilder von Leinkuchen mit selbst gemachten Zusätzen. Ein natürlicher Besatz wird bis zu 4% gestattet. Vf. beschreibt eingehend, wie er die mkr. Präparate vorbereitet und die prozentische Schätzung vornimmt. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 136—42. 15/4.) Woy.

Mineralogische und geologische Chemie.

Jean Becquerel, Über die Veränderungen der Absorptionsbanden eines Kristalles im Magnetfelde. (Vgl. S. 1482.) In der vorhergehenden Mitteilung waren die Erscheinungen bei zu den Lichtstrahlen senkrechtem Magnetfelde beschrieben worden. Sind die Kraftlinien zu diesem parallel, so sind zwei Fälle zu unterscheiden, nämlich daß die optische Achse parallel und senkrecht zu den Kraftlinien steht. Im letzteren Falle werden mit den früher beschriebenen identische Resultate erhalten. Ist die Achse parallel, so ist das ordentliche Spektrum allein sichtbar, die Ränder aller Banden verschieben sich. Die im Magnetfelde eintretende Verdopplung der Linien ist dem Zeemaneffekt entgegengesetzt gerichtet. Andere Erscheinungen machen es wahrscheinlich, daß gewisse Banden durch die Schwingungen positiver Elektronen verursacht werden, wie sie bisher in magnetoptischen Phänomenen noch niemals beobachtet wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 874—76. [9/4.*]) SACKUR.

H. Buisson, Über die Veränderungen einiger Eigenschaften des Quarzes. Der Vf. besitzt zwei sehr schöne, vollständig klare Stücke von Quarz, die in ihren Eigenschaften nicht gleich sind. Die D. der beiden Proben beträgt bei 0° 2,650642 und 2,650737. Die Ausdehnung wurde nach einer optischen, früher veröffentlichten

Methode (Ann. Chim. Phys. [8] 2. 78) gemessen. Für die Richtung parallel zur Achse wurde erhalten:

$$\begin{aligned} \text{für I. } e &= e_0 [1 + 10^{-8} (695,1 t + 1,10 t^2)] \\ \text{,, II. } e &= e_0 [1 + 10^{-8} (712,3 t + 0,84 t^2)], \end{aligned}$$

für die Richtung senkrecht zur Achse:

$$\begin{aligned} \text{für I. } e &= e_0 [1 + 10^{-8} (1284,0 t + 1,80 t^2)] \\ \text{,, II. } e &= e_0 [1 + 10^{-8} (1318,5 t + 1,24 t^2)]. \end{aligned}$$

Um ähnliche Differenzen variieren die Brechungsindizes und das Drehungsvermögen; alle diese Größen waren bei demselben Stück kleiner als bei dem anderen. Selbst der gut kristallisierte Bergkristall ist daher nicht als völlig reiner, homogener Stoff anzusehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 881—83. [9/4.*].) SACKUR.

L. Grognot, *Das natürliche Aluminiumphosphat und seine chemische Behandlung*. Vf. berichtet über das V. von Aluminiumphosphat auf der Insel Grand-Connétable (ANDOUARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 119. 1011; C. 95. I. 358), in der Minervahöhle von Fauzan (GAUTIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 116. 1171; C. 93. II. 978) und in Algier und beschreibt sodann die Verarbeitung dieser Phosphate zu Dünger und ihre Umwandlung in Trinatriumphosphat u. Tonerde, bezw. Phosphorsäure und Alaun. Neben je einer von ANDOUARD und GAUTIER ausgeführten Analyse finden sich in der Abhandlung 2 weitere Analysen des Phosphats von Grand-Connétable:

	W.	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CO ₂	Unl.
I.	24,09	37,77	—	10,06	24,04	1,23	2,81
II.	25,02	38,27	—	8,16	25,97	1,64	1,94

(Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 149—51. 15/4.)

DÜSTERBEHN.

F. Dienert, *Über die Radioaktivität der Trinkwasserquellen*. Vf. setzt seine Unters. fort (vgl. S. 1114) und stellt sie tabellarisch zusammen. Das wichtigste Ergebnis ist, daß geologisch vergleichbare Quellen verschiedene Radioaktivität besitzen. Zwischen dieser und dem elektrischen Leitvermögen des Quellwassers besteht kein sichtbarer Zusammenhang. Diejenigen Quellen, deren Nährböden am reichsten an Ton sind, scheinen am stärksten aktiv zu sein. In keinem der Wässer wurde Radium selbst gefunden, da die deemaniierten Wässer stets inaktiv blieben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 883—85. [9/4.*].) SACKUR.

E. Manzella, *Über die Methoden zur Bestimmung des hydraulischen Wertes von vulkanischen Puzzolanen*. Nach den klassischen Unters. von VICAT (Ann. Chim. Phys. 1826. 197) entspricht die Energie eines Puzzolans der Menge Kalk, den derselbe aus Kalkwasser aufzunehmen vermag, mit dem er eine bestimmte Zeit in Berührung steht. GIORGIS u. ALVISI (Gaz. chim. ital. 30. I. 96; C. 1900. I. 1044) versuchten die VICATsche Methode zu modifizieren, bezw. durch andere schnellere zu ersetzen. Nach Verss. vom Vf. mit *Puzzolanen* aus Rom u. Neapel, mit *Kaolin* und verschiedenen *Tonvarietäten* hat es keinen Zweck, nach dem Vorschlag von GIORGIS u. ALVISI, statt der Lsg. von Kalk in reinem W., eine solche in Zuckerlsg. zu verwenden. Weiter ergab es sich, daß das Absorptionsvermögen der Puzzolane für den in wss. Lsg. gehaltenen Kalk mit der Zeit stark zunimmt. Auch Ton u. Pflanzenerde absorbieren, wie schon GIORGIS u. ALVISI festgestellt, sofort in Berührung mit dem Reaktiv etwas Kalk. Aber die Menge dieses zuerst absorbierten Kalkes bleibt unverändert auch bei weiterer Einw., so daß sich also

die hydraulisch inerten Materialien deutlich von den eigentlichen wahren Puzzolanen unterscheiden. Die Methode von VICAT behält daher, entgegen GEORGIS und ALVISI, ihren Wert bei, wenn man auch zu ihrer Ausführung mehr als 12 Tage gebraucht. Praktisch ist, statt wiederholt mit der Hand, die Proben ständig mit der Maschine durchzurühren, ohne dafs jedoch die Resultate dadurch an Genauigkeit gewinnen. (Gaz. chim. ital. 36. I. 113—23. 7/4. 1906. [Juli 1905.] Palermo.)
ROTH-Breslau.

G. Giorgis und G. Gallo, *Beitrag zum Studium der Puzzolane und ihres technischen Wertes*. 3 Proben von den Eruptionen des Vesuvs aus den Jahren 1878 (Probe I.) und Mai (Probe II.), bezw. November 1900 (Probe III.), D. 1,248 bis 1,272, zeigten folgende Zus.:

Proben	I.	II.	III.	IV.
SiO ₂	48,45	47,94	47,40	48,00
P ₂ O ₅	0,60	0,56	0,66	—
Fe ₂ O ₃	3,49	9,69	3,76	5,09
FeO	3,35	3,35	3,65	2,03
Al ₂ O ₃	17,81	21,31	21,31	17,53
CaO	12,09	8,89	9,71	11,19
MgO	3,02	1,65	1,73	3,60
K ₂ O	5,01	5,12	5,02	8,47
Na ₂ O	5,46	7,33	6,38	2,56
W. a) bei 110°	0,41	0,17	0,13	0,36
b) über 110°	0,60	0,06	0,20	1,54

Im Vergleich zu den eigentlichen Puzzolanen schmecken sie weniger zusammenziehend und erfordern zur B. eines n. Teiges etwa nur 1/3 des unter gleichen Bedingungen für den Puzzolan von San Paolo erforderlichen W. Um den Einfluss der Atmosphäre auf derartige vulkanische Sandmassen festzustellen, haben Vf. auf dieselben 2 Monate lang CO₂ u. W. einwirken gelassen, dabei aber hauptsächlich nur eine Abnahme des Gehaltes an Na feststellen können. Ebenso zeigte eine schon seit der Eruption von etwa 1620 stammende Probe IV. trotz der Jahrhundert langen Einw. der Atmosphäriken ebenfalls nur im Gehalt der Alkalien und der als Ferrioxyd vorhandenen Menge Eisen (vgl. Tabelle) erheblichere Abweichungen.

Bei der Unzuverlässigkeit der VICATschen Probe (vgl. GEORGIS u. ALVISI, Gaz. chim. ital. 30. I. 96; C. 1900. I. 1044) suchten Vf. dieselbe in der Weise zu ändern, dafs sie statt des absorbierten Kalks das Si und event. auch das Al bestimmten, ohne jedoch zuverlässigere Resultate zur Bewertung von Puzzolanen zu erhalten. Im Anschluß an die Unterss. von LINDECK (Elektrotechn. Ztschr. 1896. Nr. 12) u. FERET (Les materiaux de construction 1902. 345) bestimmten Vf. die elektrische Leitfähigkeit von Puzzolanen und Mörteln aus diesen mit Kalk. Aus 2 Versuchsreihen, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei, folgern Vf., dafs man auf diese Weise Verfälschungen von Puzzolanen mit inerten Substanzen wird entdecken können. Nur mufs man diese elektrischen Leitfähigkeitsbest. immer auf ein Material beziehen, dessen Güte technisch anerkannt ist, und das sich auch mineralogisch-petrographisch zum Vergleiche eignet. Die Erklärung für die Abnahme der elektrischen Leitungsfähigkeit ist wohl darin zu suchen, dafs die Anfangsleitfähigkeit der mit W. angerührten Teige auf die Ggw. der elektrolytisch dissociierten Salze zurückzuführen ist. Wenn aber das W. in Verbindung mit den verschiedenen komplexen Substanzen tritt, deren B. das Wesen der Bindung ausmacht, so nimmt die elektrische Leitfähigkeit ab, um ganz zu verschwinden, wenn alles W. in Verb. getreten ist. (Gaz. chim. ital. 36. I. 137—58. 7/4. Rom. Lab. für Baumaterialien. R. Scuola per gl'Ingegneri.)
ROTH-Breslau.

Analytische Chemie.

de Saint-Martin, *Über eine Modifikation des Orsat-Apparates*. Diese Modifikation hat den Zweck, die Berührung der Gase mit der Absorptionsfl. durch Agitieren zu erleichtern, die schädlichen Räume aufs äußerste zu beschränken u. einen bequemen und exakten Druckausgleich zu gestatten. Die Ausführungen des Vfa. sind durch Figur u. genaue Beschreibung der Arbeitsweise vervollständigt. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 96—98. 15/3.) HÖNIGSBERGER.

Oswald Schreiner und George H. Failyer, *Kolorimetrische, Trübungs- und Titriermethoden bei Bodenuntersuchungen*. Bei Best. winziger Mengen, wie sie bei Unters. von Bodensgg., Drainage- und Lysimeterwässern, bei Studien über Nitrifikation und Denitrifikation etc. vorkommen, lassen die gewöhnlichen gewichtsanalytischen und volumetrischen Methoden häufig im Stich und sind zweckmäßig durch kolorimetrische Methoden zu ersetzen. Zur Gewinnung der Bodensg. bedienen sich Vff. PASTEUR-CHAMBERLAND-Filter, die in einem die zu filtrierende Fl. enthaltenden u. mit einer Druckpumpe verbundenen Metallcylinder befestigt sind; die Konstruktion der einzelnen oder zu Batterien vereinigten Filtrierapp., die Gewinnung des Filtrats und die Regenerierung der gebrauchten Filterkerzen werden eingehend erörtert. Zur Entfärbung der Lsgg. läßt sich am besten *Rufs* verwenden, der durch unvollständige Verbrennung von Petroleum oder Gas gewonnen, durch Waschen mit h. W. gereinigt und feucht aufbewahrt wird; derartiger Rufs (3—5 g auf 500 ccm Lsg.) gibt weder Verunreinigungen ab, noch nimmt Mineralverb. auf. Ähnlich lassen sich auch farblose Lsgg. aus grünen u. aus bei niedriger Temperatur getrockneten *Pflanzen* gewinnen. Zur Aufnahme der zu untersuchenden Fl. und der Reagenzien haben sich *Paraffinflaschen*, die aus starkem Drahtnetz geformt, durch Eintauchen in geschm. Paraffin gewonnen werden, bewährt; zur Aufbewahrung des dest. W. sind stark vernickelte Kessel empfehlenswert. Als Kolorimeter wurde zuerst ein dem WHITSONschen ähnlicher App., später der von SCHREINER (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1192; C. 1905. II. 1380) verwendet; Konstruktion und Handhabung beider App. werden ausführlich beschrieben. Vff. machen sodann eingehende Angaben über die Reagenzien, Vergleichslsgg. und die von ihnen herangezogenen Methoden zur kolorimetrischen Best. von NH_3 , K, Mg, Mn, Fe, Ti, N_2O_6 , N_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 , SO_3 und H_2S und erörtern schliesslich die Anwendbarkeit u. die zweckmäßige Ausführung von Trübungsmethoden bei Best. von Ca, SO_3 u. Cl, sowie von Titrationsmethoden für die Best. von Ca u. Mg (mittels Seifenlsg.), Carbonaten, Dicarbonaten und Cl. Näheres siehe Original. (U. S. Departm. of Agric. Bureau of Soils. Bull. 31. 7—60. April. Sep. v. Vff.) MACH.

A. Segin, *Zur Bestimmung der Oxydierbarkeit, der suspendierten Stoffe und des Chlorgehaltes in Abwässern*. Da bei der biologischen Reinigung von Abwässern in erster Linie die Werte für Oxydierbarkeit, Glühverlust, organischen wie Albuminoidstoff und organischen Kohlenstoff verändert werden, genügt es, bei vergleichenden Massenunters. nur einen dieser Bestandteile zu bestimmen. Hierfür eignet sich besonders die Best. der Oxydierbarkeit, welche in Deutschland allgemein nach KUBEL ausgeführt wird. Vff. untersuchte, welchen Einfluß auf die Resultate Abänderungen der Methode hervorrufen. Gesteigerter Permanganatzusatz gibt bei gutem Leitungswasser kaum eine Änderung, bei konz. Abwässern dagegen höhere Werte. Nachträglicher Zusatz von Permanganat zu der bereits ad. Mischung gibt ebenfalls Erhöhung; nur geringe Schwankungen im Permanganatverbrauch traten bei

verschiedener Siededauer ein. Danach empfiehlt es sich, die üblichen Versuchsbedingungen möglichst genau inne zu halten. — Zu der Best. der suspendierten Stoffe ist die direkte Methode (Sammeln auf gewogenem Filter) der indirekten (Wägen des Rückstandes gleicher Mengen filtrierten und nicht filtrierten W.) der bequemen Ausführbarkeit u. sicheren Resultate wegen vorzuziehen. Der Chlorgehalt der Abwässer wird durch die Reinigung kaum beeinflusst; er läßt sich auch bei Ggw. großer Mengen von Ammoniumsalzen, z. B. Carbonat, die in Abwässern häufig vorkommen, gut nach MOHR titrieren. (Pharm. Centr.-H. 47. 291 bis 298. 12/4. Chemnitz. Untersuchungsamt der Stadt.) DITTRICH.

Earle B. Phelps, *Die Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Wasser*. Vf. empfiehlt die folgende Methode, die darauf beruht, daß Cu elektrolytisch niedergeschlagen, wieder gelöst und kolorimetrisch bestimmt wird. Bei der Elektrolyse werden als Anoden Platinschalen von ca. 100 ccm Fassungsvermögen benutzt. Die Stromverbindung wird am besten in der Weise hergestellt, daß die Platinschale in eine flache, etwas Hg enthaltende Metallschale gestellt wird, an die ein zum positiven Pol führender Draht angelötet ist. Als Kathode wird ein dicker, ca. 50 cm langer Platindraht verwendet, von dem 40 cm zu einer flachen Spirale gedreht sind und der direkt mit dem negativen Pol verbunden ist. Die Art des Stroms ist bei der vorliegenden Methode von geringerer Bedeutung, als bei den Methoden, bei denen das gefällte Cu direkt zur Wägung gelangt.

Reagenzien: n. Cu-Lsg. Ca. 0,8 g klarer CuSO_4 -Kristalle werden in W. gelöst und nach Zusatz von 1 ccm konz. H_2SO_4 zum Liter aufgefüllt. In 100 ccm dieser Lsg. wird Cu elektrolytisch bestimmt, u. die Lsg. so verd., daß 1 ccm 0,2 mg Cu enthält. Diese Lsg. ist beständig. — Kaliumsulfidlg. Gleiche Volumina 10%ig. KOH-Lsg. und gesättigtes H_2S -Wasser werden gemischt. — HNO_3 1 : 3; H_2SO_4 1 : 1. Beide SS. müssen auf Cu geprüft sein.

Ausführung. Von Wässern, die 0,1—1 g Cu im Liter enthalten wird 1 Liter (von anderen Konzentrationen entsprechende Mengen) auf ca. 75 ccm eingedampft und in die Platinschale übertragen. Dann werden bei reinen, weichen Wässern 2 ccm, bei alkal. Wässern der Alkalität entsprechende größere Mengen und bei Wässern, die viel organ. Substanz oder Lehm enthalten, 5 ccm H_2SO_4 zugefügt. Nachdem die Schale an ihren Platz gebracht und die Kathode so in die Lsg. eingetaucht worden ist, daß sie dem Boden parallel und ca. $\frac{1}{2}$ Zoll von demselben entfernt ist, wird der Strom geschlossen (N.D.₁₀₀ an der Kathode ca. 0,3 Amp.) u. unter gelegentlichem Rühren 4 Stdn. lang, wenn möglich über Nacht elektrolysiert. Die Kathode wird dann, ohne daß der Strom vorher geöffnet worden ist, herausgehoben und die Spirale in eine kleine Menge, vorher zum Sieden erhitzte HNO_3 eingetaucht. Der Draht wird abgespült und die HNO_3 -Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Wenn die Ggw. von Ag zu erwarten ist, werden vor dem Eindampfen einige Tropfen HCl zugefügt. Der Rückstand wird in W. aufgenommen, in ein 100 ccm-Nesslerrohr übertragen, zur Marke aufgefüllt und 10 ccm Sulfidlg. zugefügt. Die Kupfersulfidfärbung tritt sofort auf und ist ziemlich beständig. Sie bleibt mehrere Stunden lang unverändert. In einem gleichen Rohre werden 10 ccm Sulfidlg. mit dest. W. verd. und dann n. CuSO_4 -Lsg. in Mengen von je 0,2 ccm zugefügt, bis die Färbung in beiden Rohren gleich ist. Ist 1 Liter von dem zu prüfenden W. angewendet worden, so entspricht 1 ccm der Normallsg. einem Cu-Gehalt von 0,2 : 1000000.

Die Methode gibt auch bei Ggw. großer Mengen organischer Substanz, bei Ggw. färbender Materien und bei Ggw. von Fe-, Pb-, Ag- und Sn-Salzen befriedigende Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 368—72. März. Mass. Inst. of Tech. Sanitary Research Lab.) ALEXANDER.

E. Baroni, *Nachweis von Nitraten in Alkalijodiden*. Die italienische Pharmakopöe bevorzugt die Methode von TASSINARI in folgender Ausführungsform: 1 g des betreffenden Jodids, in 5 ccm 10%ig. NaOH gel., darf mit Zinkspänen kein NH_3 entwickeln. Da leicht infolge Verunreinigungen der Reagenzien diese Probe unverlässlich wird, wird man stets eine Blankoprobe anstellen müssen. Bequemer und zuverlässiger ist daher folgendes Verf.: Man behandelt 1 g des betreffenden Jodids mit 20 ccm einer 5%ig. HgCl_2 -Lsg., säuert das Filtrat stark mit konz. H_2SO_4 an, läst auf das k. Filtrat langsam eine FeSO_4 -Lsg. fallen u. erhält den charakteristischen braunen Ring noch bei Ggw. von $\frac{1}{10000}$ Nitrat im Jodid. Im Zweifelsfalle kann man noch zur Kontrolle eine neue Probe des Filtrats mit einer schwefelsauren Diphenylaminlsg. behandeln (charakteristische blaue Zone). Die angegebene Methode ist nur bei Abwesenheit von Jodat anwendbar; letzteres ist jedoch leicht zu erkennen, so nach der Vorschrift der italienischen Pharmakopöe durch Behandlung mit Weinsäure bei Ggw. von Jodstärke oder aber mit einer sehr verd. Lsg. von H_2SO_4 und wenig CS_2 (Abspaltung von Jod). (Giorn. Farm. Chim. 55. 152—54. 15/4.)

ROTH-Breslau.

Thomas Edward Thorpe, *Notiz über die Anwendung der elektrolytischen Methode für die Bestimmung von Arsen in Tapeten, Stoffen etc.* Bekannte Mengen des Materials, gewöhnlich ca. 2 g, werden mit Kalkwasser befeuchtet, mit gebrannter Magnesia gemischt, getrocknet und verbrannt. Die Asche wird mit verd. H_2SO_4 behandelt, mit $\frac{1}{2}$ g Kaliummetadisulfit versetzt und gekocht. Ein aliquoter Teil oder das Ganze wird in der früher beschriebenen Weise elektrolysiert (J. Chem. Soc. London 83. 974; C. 1903. II. 741), der erhaltene Arsen-Nd. wird mit ebenso erhaltenen Ndd. aus bekannten Mengen As_2O_3 verglichen. Viele Proben von wollenen Stoffen im Handel enthalten bemerkenswerte Mengen Arsen. (Proceedings Chem. Soc. 22. 73. 9/3.; J. Chem. Soc. London 89. 408—13. März. London. Government Lab.)

POSNER.

C. Reichard, *Eine neue Spezialreaktion des borsäuren Natriums, Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$* . Wird α -Nitroso- β -naphtol mit einer geringen Menge Borax gemischt und die M. mit k. W. angefeuchtet, so färbt sie sich sofort hellgrün. Diese grüne Färbung ist nur für den Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, charakteristisch; freie Borsäure, sowie Lsgg. von überschüssiger Borsäure in Natronlauge oder NH_3 geben die Rk. nicht. Alkalilaugen, NH_3 und SS. rufen ebenfalls sofort eine Grünfärbung hervor, während Na_2CO_3 und NaHCO_3 erst im Verlaufe von Minuten eine braungrüne Mischfarbe erzeugen. Durch die erwähnte hellgrüne Färbung ist Borax sogar im Gemisch mit NaHCO_3 deutlich zu erkennen. Ammoniumsalze beeinflussen im Gegensatz zum freien NH_3 die Rk. nicht. Freie SS. sind zuvor zu neutralisieren. Jegliche Erwärmung ist bei Anstellung der Rk. zu vermeiden. (Pharm. Zeitung 51. 298—99. 31/3.)

DÜSTERBEHN.

W. Funk, *Die Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink durch das Acetatverfahren*. In Fortsetzung seiner Arbeiten über die Güte und Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden zur Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe (Z. f. angew. Ch. 18. 1687; C. 1905. II. 1515) prüft Vf. die Acetatmethode. Nach einem Rückblick auf die Entw. dieser Methode zeigt er, dass die Abscheidung des Eisens als basisches Salz am besten erfolgt, wenn die Fl. bei genügender Verdünnung h. und die Konzentration der Essigsäure sehr gering ist. Statt die HCl -Lsg. der Metalle zu neutralisieren, empfiehlt es sich, sie nur vollständig abzudampfen, und zwar nach BRUNK (Chem.-Ztg. 28. 511; C. 1904. II. 153) zur Vermeidung der B. von wasserunl. basischem Eisenchlorid unter Zusatz von

etwas Alkalichlorid (auf 1 Atom Fe 2 Mol.) und sodann den Rückstand auf dem Wasserbade etwa 5 Minuten unter Umrühren zu trocknen. Da auf diese Weise, wie Verss. zeigten, nur sehr wenig HCl zurückbleibt (bei 0,1520 g Fe und 2 g KCl nur 0,036 g) entsteht bei dem nachherigen Zusatz von Na-Acetat nur wenig freie Essigsäure. Die Menge des Natriumacetats muß, wenn vollständige Ausfällung erzielt werden soll, das 2—2 $\frac{1}{2}$ -fache der vorhandenen oder eventuell noch zugesetzten Essigsäure betragen, sonst bleibt Fe gelöst. Die Abscheidung des Fe erfolgt durch Erwärmen der (bei 0,2 g Fe auf 400—500 ccm verd.) Lsg. auf 60—70°; nach dem Absitzen wird der Nd. abfiltriert und mit h. W. gewaschen. Die nach dieser Methode aus Lsgg. reinen Eisens abgeschiedenen Mengen entsprachen fast genau den theoretischen.

In gleicher Weise wurden Trennungen von Fe u. Mn ausgeführt, welche, wie aus Tabellen zu ersehen, schon bei einmaliger Fällung sehr genaue Zahlen gaben; ebenso gute Resultate wurden erhalten bei Trennungen des Fe von Ni, Co u. Zn; in allen Fällen waren die zur Analyse verwendeten Metalle aufs genaueste von Beimengungen befreit. (Z. f. anal. Ch. 45. 181—96. Freiberg i. S. Lab. der Bergakademie.)

DITTRICH.

Otto Mayer, *Bestimmung des Bleies*. (Vgl. Schweiz. Wechschr. f. Pharm. 32. 1901; Z. f. anal. Ch. 19. 356.) Vf. empfiehlt zur Bleibestimmung die Chromatmethode, bei der das Pb durch überschüssiges *Kaliumdichromat* ausgefällt und das überschüssige Chromat mit Natriumthiosulfat zurücktitriert wird. Zur Ausführung versetzt man die heisse essigsäure Lsg. von 0,2—1 g Substanz mit Dichromatlg. in geringem Überschuss, filtriert die gelbe Flüssigkeit, wäscht den Niederschlag schliesslich mit ca. 50 ccm h., 1%ig. Essigsäure, bis das Filtrat durch Jodkalistärke-lsg. oder H₂O₂ nicht mehr gebläut wird, versetzt nach dem Erkalten mit ca. 0,5 g KJ und 25 ccm H₂SO₄ (1:5) und titriert die verd. Lsg. mit Thiosulfat. (Pharm. Zeitung 51. 299. 31/3.)

BLOCH.

Otto Sasse, *Volumetrische Bestimmung des Bleies*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. veröffentlicht schon vor ca. 17 Jahren eine volumetrische Bleibestimmungsmethode durch Füllen und Übertitrieren mit gelbem *Kaliumchromat* und Best. des überschüssigen K₂CrO₄ auf jodometrischem Wege. (Pharm. Zeitung 51. 341. 14/4. Kirberg, Bez. Wiesbaden.)

BLOCH.

Albert Fernau, *Zur Analyse des Saccharins*. Vf. weist an einem Beispiel nach, daß die Titrationsmethode von GLÜCKSMANN (Pharm. Post 34. 234; C. 1901. II. 58) ohne Kontrolle durch die Imidstickstoffbest. nach HEFELMANN (Pharm. Centr.-H. 35. 105; C. 94. I. 658) zu ganz unbrauchbaren Zahlen führen kann. Die GLÜCKSMANNsche Methode kann zur informativen Vorprüfung dienen. Will man aber den Saccharingehalt in einem Handelsmuster bestimmen, so muß der Titration eine sehr umständliche, fast undurchführbare quantitative Unters. der Verunreinigungen des Musters vorausgehen, die weit mehr Zeit und Arbeit erfordert, als die exakte Imidstickstoffbest. Bei Anwendung der HEFELMANNschen Methode ist aber die Titration überflüssig. (Pharm. Post 39. 212—13. 8/4.)

DÜSTERBEHN.

Tschaplowitz, *Fettbestimmung im Kakao mittels rasch ausführbarer Methode*. Öreichen Kakaosorten läßt sich manchmal das Fett nur sehr langsam durch Ä. entziehen, da oft noch unzerrissene Ölzellen vorhanden sind, welche nur unvollständig angegriffen werden; man erhält häufig, besonders bei längerem Extrahieren, zu hohe Zahlen. — Vf. gibt zunächst für leicht extrahierbare Substanzen einen einfachen App. an (Beschreibung s. im Original). — Zur vollständigen Extraktion auch

des in den Zellen eingeschlossenen Öles zerkocht Vf. in einem 80 ccm-Kölbchen, dessen Hals in $\frac{1}{8}$ ccm geteilt ist, mehrere g Kakao erst mit 10—15 g A. allein, sodann nochmals unter Zufügen der gleichen Menge Ä. u. füllt nach Abkühlen bis zu einer Marke mit Ä. auf. Nach Absitzen werden 50 ccm abgehebert, abgedampft, und Ä. aufgenommen und durch Watte filtriert. Das Filtrat wird in gewogenen Schälchen wieder verdampft, erst bei 70—80°, später bei 100° getrocknet. Beim Berechnen auf die Gesamtmenge ist das Volumen des angewandten Kakao (D. ca. 1,6) abzuziehen. — Durch das Kochen mit A. u. Ä. werden die Ölzellen vollständig gesprengt; die Analysenzahlen zeigen sehr gute Übereinstimmung. (Z. f. anal. Ch. 45. 231—35.) DITTRICH.

Sichler und Richter, *Sichlers verbesserte Sinacidbutyrometrie und ihre Beziehungen zur Salmethode*. Vf. geben an der Hand von Patentschriften eine Übersicht über die Entw. der Sinacidbutyrometrie und nehmen gegenüber der GERBERschen Salmethode die Priorität der Einführung des Butylalkohols u. der Benutzung von Tartraten in Anspruch. Schließlich geben sie eine neue verbesserte Arbeitsvorschrift mit 11 ccm Sinacidsalzlg. (alkal. Tartratlg.), 10 ccm Milch u. 0,85 ccm Sinol, d. i. Butylalkohol. Die gründlich geschüttelten Butyrometer kommen 3 Min. in ein Wasserbad von annähernd 45°, worauf man nochmals kurz durchschüttelt und 2—3 Min. centrifugiert, bei etwa 800 Touren pro Minute. Die Ablesung der geschleuderten Proben erfolgt bei 45°. Analysenbelege werden folgen. (Milch-Ztg. 35. 171—72. 14/4. Leipz. Molkereitechn. Inst. SICHLER & RICHTER.) Woy.

Ferdinand Jean, *Über die Silberzahlmethode zum Nachweis von Kokosfett in Butter*. Vf. hat die Methode von WIJSMAN u. REIJST (S. 1294) in mehreren Fällen zu erproben Gelegenheit gehabt. Sie kann wohl dazu dienen, die Ggw. von Kokosfett in Butter zu bestätigen, gibt aber, wenn negativ ausfallend, nicht die geringste Gewähr, daß Kokosfett wirklich nicht vorhanden ist. In 12 Fällen, bei denen nach der Methode von MUNTZ u. COUDON (vgl. Jean. Les corps Gros ind. 31. 242; C. 1905. I. 965) an der Ggw. von Kokosfett kein Zweifel ist, fiel obige Methode negativ aus. Ihre Unzuverlässigkeit wurde darauf an selbst hergestellten Gemischen weiter erwiesen. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 121—24. 15/4.) Woy.

Hans Kreis, *Über die Kreisschen Reaktionen zum Nachweis alter Fette*. Die Mitteilung von MARCILLE (S. 972) enthält einige Irrtümer, die Vf. richtigstellen will. Vf. hat nicht die BISHOPSche Rk. zur Erkennung von Ölen angegeben, welche die BELLIErsche Rk. nicht gaben. Die BISHOPSche Rk. besteht in der Einw. von HCl auf altes Sesamöl. Vf. hat vielmehr gezeigt, daß alle Öle und nicht nur Olivenöl, wenn sie alt sind oder der Belichtung ausgesetzt waren, mit HCl und frischem Sesamöl eine Grünfärbung geben. Diese Rk. ist neu und von der BISHOPSchen ganz verschieden. Die Verss. von MARCILLE bestätigen also nur die alten Beobachtungen des Vfs. Ferner verwechselt MARCILLE Vfs. Phloroglucinrk. mit der kleinen Abänderung, die WIEDMANN dieser Rk. gegeben hat. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 143. 15/4. Basel. Univ.) Woy.

L. M. Tolman, *Amerikanische Dorschlebertrane*. Vf. berichtet über Verss., aus denen hervorgeht, daß die in der U. S. Pharmakopöe angegebenen Identitätsrkk. bei *Dorschlebertranen* norwegischer Herkunft befriedigend sind, aber bei Ölen amerikanischer Herkunft nicht anwendbar sind, weil letztere größere Variationen aufweisen, als die ersteren. Die angegebenen Farbrkk. (mit konz. H₂SO₄ und mit rauchender HNO₃) sind nicht nur für Dorschlebertrane, sondern für Fischebertrane im allgemeinen charakteristisch. Die HNO₃-Probe gibt bei manchen reinen Dorsch-

lebertranen amerikanischer Herkunft irreführende Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 388—95. März. U. S. Dep. of Agricult. Bureau of Chemistry.) ALEXANDER.

P. Bohrisch u. Rudolf Richter, *Zur Untersuchung von gelbem Wachs*. Infolge der Klagen, daß es fast unmöglich sei, unverfälschtes Wachs zu erhalten, und da die Prüfungen des D. A.-B. IV. nicht sämtlich einwandfrei sind, bestimmten Vff. in einer großen Zahl (73) Wachsproben aus den verschiedensten Gegenden Deutschlands D., F. nach HAGER, die Säure-Ester-Verseifungs- und Verhältniszahl nach v. HÜBL, eventuell noch die BUCHNERSche Zahl und führten die Sodaprobe des D. A.-B. IV. damit aus. Es zeigte sich, wie tabellarisch zusammengestellt ist, daß mehr als die Hälfte der Proben verfälscht waren. Auf Grund ihrer Unterss. kommen die Vff. für die Analyse und Beurteilung von gelbem Wachs zu folgenden Resultaten: Die gelbe Farbe ist nicht das unbedingte Kennzeichen reinen Waxes, auch heller oder dunkler gefärbtes Wachs ist oft rein. — Zusatz von Paraffin verrieth sich durch Petroleumgeruch des geschmolzenen Waxes. — Zur Ermittlung des spez. Gewichtes, welches für die Beurteilung von großer Wichtigkeit ist, empfehlen Vff. weniger die Schwimmprobe nach JAGER, als vielmehr die direkte Best. mittels der MOHRschen Wage unter Verwendung von absol. A. als Eintauchflüssigkeit und geben für die Ausführung genaue Vorschriften. Reines gelbes Wachs hat D. 0,960 bis 970, Zusatz von Paraffin drückt D. herab. — Für die Best. des F., welche bei groben Verfälschungen von Bedeutung ist, gibt die Methode von HAGER unter Verwendung des von KUNZ-KRAUSE angegebenen App. (Pharm. Centr.-H. 42. 45 u. f.; C. 1901. I. 489) zuverlässigere Resultate als diejenige des D. A.-B. IV.; Verfälschungen sind dabei leicht durch die Art des Schmelzens zu erkennen. Durch die Best. des Brechungsvermögens mit dem ZEISSschen Refraktometer (nach R. BERG bei mindestens 67° ausgeführt) lassen sich Zusätze von Paraffin, Stearin u. Carnaubawachs leicht nachweisen. Eine mikroskopische Prüfung verlangt das D. A.-B. IV. nicht, doch erhält man damit manchmal Hinweise auf Verfälschungen, ebenso durch die Löslichkeitsverhältnisse.

Äußerst wichtig für die Beurteilung ist die chemische Unters., insbesondere die v. HÜBLsche Probe, die Best. der Säure- u. Estererzahl in der Modifikation von BERG (Chem.-Ztg. 27. 752—58; C. 1903. II. 604) und bei 3-stdg. Verseifen im sd. Wasserbade, als Grenzzahlen für SZ. stellen sie auf 18,5—22 und für die aus Säure- und Esterzahl berechnete VZ. 92—98. Wenn keine allzugroße Genauigkeit verlangt wird, genügt auch schon die kalte Verseifung nach HENRIQUES, welche gewöhnlich etwas niedrigere Zahlen als nach v. HÜBL liefert. Die Gesamtsäurezahl nach BENEDIKT-MANGOLD halten Vff. ebenso wie auch BERG für ungenau, empfehlen dagegen die BUCHNERSche Zahl (Chem.-Ztg. 19. 1422; C. 95. II. 664) in der Abänderung von BERG und unter Verwendung von alkoh., nicht wss. $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge zum Zurücktitrieren. Die Jodzahl hat nur wenig Bedeutung. Färbung von Wachs durch Teerfarbstoff und Kurkuma kommt nur selten vor.

Der zweite Teil der Arbeit bringt eine Zusammenstellung der Fälschungsmittel; es sind dies hauptsächlich Paraffin, Ceresin, Kolophonium, Japanwachs, Carnaubawachs, Chinesisches Wachs, Stearinsäure und Talg; für alle diese Substanzen sind die wichtigsten Eigenschaften und Erkennungs- und Bestimmungsmethoden angegeben und auch die Veränderungen, welche sie bei Mischungen mit Wachs an den Analysenresultaten hervorbringen; überall ist die Literatur eingehend berücksichtigt. (Pharm. Centr.-H. 47. 201—13. 227—33. 270—78. 299—304. 311—13. 15/3.—19/4.)

DITTRICH.

Ch. Billon, *Nachweis nichtflüchtiger Mineralsäuren in Wein*. Bestimmt man einmal die Gesamtalkalität der Weinasche nach gewöhnlicher Veraschung, andererseits die Alkalität der Asche der durch in A.-Ä.-Gemisch aus dem Wein ausfällbaren

Salze, so liegen diese beiden Werte dicht nebeneinander, niemals aber fällt die Differenz beider Zahlen negativ aus. Der Unterschied beträgt für 100 ccm bei Berechnung als H_2SO_4 um 0,01 g herum und geht niemals über 0,02 g hinaus. Enthält der Wein aber freie Schwefelsäure, so bleibt die Aschenalkalität der durch das A.-Ä.-Gemisch abgetrennten Salze nahezu unverändert, während die Gesamtalkalität der Weinasche erniedrigt wird, die Differenz beider Zahlen wird somit negativ. Mit dieser Methode läßt sich die Ggw. freier H_2SO_4 in Wein mit einer Schärfe nachweisen, wie nach keiner anderen bisher bekannt gewordenen Methode. Statt des A.-Ä.-Gemisches ist ein Gemisch von 2 Teilen A. und 5 Teilen Essigäther vorzuziehen.

Bei stark gegipsten Weinen kann auf Zusatz des A.-Ä.-Gemisches durch B. von Weinstein aus der freien Weinsäure und dem Kaliumsulfat H_2SO_4 in Freiheit gesetzt werden, ohne daß sie als freie S. ursprünglich im Wein vorhanden gewesen ist. Für diese Fälle genügt ein Zusatz von KCl zur Bindung der freien Weinsäure. Bei umgeschlagenen Weinen ist die Menge der durch A.-Ä. ausscheidbaren Salze infolge der Weinsteinzers. gegenüber gesunden Weinen vermindert. Ein Zusatz einer Mineralsäure hebt diesen Fehler auf. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 127—31. 15/4. Beaune. Ömol. Station von Burgund.) Woy.

Fritz H. Small, *Erfolge gemeinsamer Arbeit bei der Gerbmaterialeanalyse*. Vf. gibt eine Übersicht über die Entw. der Gerbstoffanalyse und ihrer Förderung durch das Zusammenwirken der Gerbstoffchemiker aller Länder, an dem sich die amerikanischen Lederchemiker erfolgreich beteiligt haben. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 296—98. 16/4. [2/3.*] Boston.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

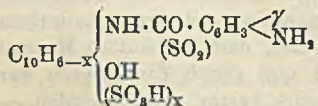
Kl. 12o. Nr. 169992 vom 9/11. 1904. [1/5. 1906].

F. Blumenthal und Michael Chain, Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Milchsäure*. Das Verf. beruht darauf, daß die Ausscheidung des *Anilinlaktats* dann gelingt, wenn man die Lsg., die ein Gemisch der technischen S. mit Anilin enthält, auf etwa -5° abkühlt. Man erhält dann mit nahezu quantitativer Ausbeute das gewünschte Salz in Form eines Kristallbreies. Läßt man auf das Salz nach dem Umkristallisieren einen kräftigen Dampfstrom einwirken, so wird das Anilin in kurzer Zeit abgetrieben, und die *Milchsäure* bleibt in einem reinen Zustande zurück, der allen Anforderungen der Ph. G. IV entspricht. Das Anilinlaktat kristallisiert aus wenig W. in farblosen, kleinen Nadeln, F. 29° .

Kl. 12o. Nr. 170 045 vom 1/6. 1902. [1/5. 1906].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Aminoarylacidylaminonaphtolsulfosäuren*. Es wurde gefunden, daß Nitro- und Acetaminoarylsäurechloride auf Aminonaphtolsulfosäuren sehr leicht schon bei mäßiger Temperatur und in wss. Lsg., bezw. Suspension einwirken, und daß die so erhältlichen Nitro-, bezw. Acetaminoarylacidylaminonaphtolsulfosäuren durch nachfolgende Reduktion, bezw. Verseifung in neue Aminoarylacidylaminonaphtolsulfosäure übergeführt werden können, welche äußerst wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darst. von substantiven Azofarbstoffen bilden.

Die nach vorliegendem Verf. darstellbaren Aminoarylacidylaminonaphtolsulfosäuren der nebenstehenden allgemeinen Formel (wobei γ = Wasserstoff, Methyl, Nitro, Methoxyl etc. bedeuten kann), sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine heteronukleare diazotierbare Aminogruppe im Arylacidylrest enthalten. Infolge dessen geben sie mit salpetriger Säure Diazoverbb., welche bei Behandlung mit Alkalien gelb- bis blaurote Farbstoffe liefern, während die entsprechenden Diazonaphtolsulfosäuren durch Alkali in violette bis schwarze Farbkörper umgewandelt werden.



Durch Kombination der Aminoarylacidylaminonaphtolsulfosäuren mit Diazoverbb. entstehen Farbstoffe, welche sich auf der Faser weiter diazotieren lassen, und die wertvolle Eigenschaften besitzen, durch Kuppelung auf der Faser, z. B. mit β -Naphthol oder *m*-Toluyldiamin helle, klare Töne von vorwiegend orangeroter bis blauroter Nuance zu liefern (vgl. Patent 151 017; C. 1904. I. 1381). Im Gegensatz hierzu lassen sich mittels der von Aminonaphtolsulfosäuren sich ableitenden Azofarbstoffe (Diaminschwarz, Oxaminviolett etc.) durch Entwickeln auf der Faser nur dunkle, d. h. blaue bis schwarze Töne erzeugen. Die Patentschrift enthält eine Reihe von Beispielen für die Darst. der Derivate von 2,5,7- und 2,8,6-Amino-naphtolsulfosäure und von 1,8,3,6-Aminonaphtoldisulfosäure.

Kl. 12. Nr. 170329 vom 6/11. 1903. [5/5. 1906].

R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinondi- und -trisulfosäuren*. Unterwirft man das anthrachinon- α -monosulfosaure Kalium der Einw. von rauchender Schwefelsäure in Ggw. von Quecksilber, so entstehen die 1,5- u. 1,8-Anthrachinondisulfosäuren (vgl. Patent 157 123; C. 1905. I. 57). Ganz anders verläuft die Rk., wenn die *Anthrachinon- α -monosulfosäure* in Abwesenheit von Quecksilber sulfiert wird. Es entsteht alsdann hauptsächlich die wertvolle 1,7-Anthrachinondisulfosäure neben 1,6-Anthrachinondisulfosäure u. außerdem größere Mengen der Konst. nach noch nicht erforschter *Anthrachinontrisulfosäuren*. Durch Verschmelzen des durch Sulfieren von Anthrachinon- α -monosulfosäure in Abwesenheit von Quecksilber erhaltenen Sulfosäurengemenges mit Kalkmilch unter Druck, auf Zusatz von Chlorcalcium und Salpeter nach dem Verf. der franz. Patentschrift 336 938 erhält man das Gemenge von 1,7- und 1,6-Dioxyanthrachinon neben etwa 25% *Dioxyanthrachinonmonosulfosäure*, welche als wasserl. leicht von dem wasserunl. Dioxyanthrachinon getrennt u. ausgesalzen werden kann. Das Bariumsalz dieser Dioxyanthrachinonmonosulfosäure kristallisiert aus h. W. in schönen, orangenen Nadeln mit 2 Mol. Kristallwasser. Die neue Dioxyanthrachinonmonosulfosäure stellt einen die vorchromierte Wolle echt feurig rotviolett färbenden Farbstoff dar. Die beiden Dioxyanthrachinone 1,7 und 1,6 lassen sich leicht durch Ausziehen mit heißem Kalkwasser trennen, worin das 1,6-Dioxyanthrachinon leicht löslich ist.

Kl. 12. p. Nr. 170302 vom 29/9. 1904. [1/5. 1906].

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung leicht löslicher Doppelsalze aus 1-Äthyl-3,7-dimethylxanthin und den Alkalisalzen der Benzoesäure oder Salicylsäure*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß der Ersatz der Methylgruppe im 1,3,7-Trimethylxanthin (Kaffein) in der 1-Stellung durch Äthyl eine Verb. ergibt, die sich auf das vorteilhafteste von dem Kaffein u. allen bisher verwerteten Dimethylxanthinen in ihrem therapeutischen Wert unterscheidet. Für die praktische Verwendung hat das 1-Äthyl-3,7-dimethylxanthin als solches jedoch den Nachteil der relativ geringen Löslichkeit in k. W. und auch des bitteren Ge-

schmackes. Es wurden aber in seinen Verbb. mit den Alkalisalzen der Benzoesäure u. Salicylsäure ll. Doppelsalze gefunden, unter ihnen auch solche wie die Natrium-salicylatverb., die den Nachteil des unangenehmen Geschmackes nicht zeigen. — Die Herst. der Doppelsalze des 1-Äthyl-3,7-dimethylxanthins mit den Alkalisalzen der Benzoesäure und Salicylsäure geschieht in der Weise, daß molekulare Mengen der Komponenten in möglichst wenig h. W. gelöst und durch Eindampfen zur Trockne gebracht oder aus ihrer wss. Lsg. durch A. oder Aceton gefällt werden. — Das 1-Äthyl-3,7-dimethylxanthinnatriumbenzoat stellt ein weißes, wasserfreies Pulver dar, das bei etwa 170° zu erweichen beginnt, aber bis 250° noch nicht geschmolzen ist. Es besitzt einen schwach bitteren Geschmack. Das entsprechende Salicylat ist ein wasserfreies Pulver, das bei etwa 160° zu erweichen beginnt und um 210° unter starkem Aufschäumen schm.; der Geschmack ist schwach süßlich. — Das 1-Äthyl-3,7-dimethylxanthinlithiumsalicylat ist ein weißes, kristallwasserhaltiges Pulver von schwach süßlichem Geschmack, erweicht von 105° an u. schm. gegen 115° unter Aufschäumen. Das entsprechende Benzoat bildet ein weißes, kristallwasserhaltiges Pulver von schwach bitterem Geschmack, das bald über 160° erweicht, aber bei 260° noch nicht geschmolzen ist. Die Benzoate sind in W. leichter l. als die in k. W. noch ll. Salicylate; die Lsgg. reagieren nur schwach alkal., bleiben beim Einleiten von Kohlensäure klar, scheiden aber mit Mineralsäuren Benzoesäure, bezw. Salicylsäure ab und geben mit Eisenchlorid fleischfarbene Ndd., bezw. violette Färbung.

Kl. 22a. Nr. 168123 vom 4/3. 1905. [26/3. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165743 vom 9/7. 1904; vgl. S. 519.)

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, Verfahren zur Darstellung roter bis blauroter nachchromierbarer Monoazofarbstoffe. Gemäß dem Verf. des Hauptpatents werden nun noch eine Reihe ebenso wertvoller Farbstoffe erhalten, wenn man zur Kombination mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon an Stelle der dort bezeichneten 1-Diazo-2-oxynaphtalin-4-sulfosäure u. ihres Nitroderivats folgende Diazooxynaphtalinsulfosäuren: 1-Diazo-2-oxynaphtalin-6-sulfosäure, 1-Diazo-2-oxynaphtalin-7-sulfosäure, 2-Diazo-1-oxynaphtalin-4-sulfosäure, 2-Diazo-1-oxynaphtalin-5-sulfosäure, 1-Diazo-2-oxynaphtalin-3,6-disulfosäure, 1-Diazo-2-oxynaphtalin-3,7-disulfosäure, 1-Diazo-2-oxynaphtalin-4,6-disulfosäure, 1-Diazo-2-oxynaphtalin-4,7-disulfosäure, 2-Diazo-1-oxynaphtalin-3,6-disulfosäure, 2-Diazo-1-oxynaphtalin-4,7-disulfosäure, 2-Diazo-1-oxynaphtalin-4,8-disulfosäure, bezw. ihre Anhydride verwendet. — Diese Diazokörper sind Derivate des 1,2- und 2,1-Aminonaphtols, wie solche nach dem Verf. der brit. Patentschrift 10235/1904 leicht und in großer Reinheit zugänglich geworden sind. Die damit erhaltenen Farbstoffe zeigen alle eine lebhaft tiefrote Nuance u. zeichnen sich dadurch ebenso, wie der Farbstoff aus der 1:2:4-Aminonaphtolsulfosäure vor demjenigen aus der 2:3:6-Aminonaphtolsulfosäure der Patentschrift 134162 (vgl. C. 1902. II. 918) in vorteilhafter Weise aus. Unter sich zeigen die neuen Farbstoffe je nach der α - oder β -Stellung der Hydroxylgruppe u. je nach Stellung und Anzahl der Sulfogruppen im Naphtalinkern verschiedene Nuancen und verschiedene Löslichkeit. Im allgemeinen geben die Farbstoffe aus den Diazokörpern der α -Naphtolderivate, direkt auf Wolle gefärbt, mehr braune Nuancen u. nachchromiert rote, während die Farbstoffe aus den Diazokörpern der β -Naphtolderivate direkt mehr orange u. nachchromiert mehr blaurote Nuancen geben. Als einer der gelbsten Farbstoffe dieser Serie erscheint der Farbstoff aus dem Diazokörper der Aminonaphtoldisulfosäure 2:1:3:6 und als einer der blautschigsten derjenige aus dem Diazokörper der Aminonaphtoldisulfosäure 1:2:3:7. Die Kuppelung vollzieht sich in analoger Weise wie im Hauptpatent 165743, am besten sodaalkal.; sie wird

durch Aufwärmen beschleunigt u. beendet. Je nach der Löslichkeit der gebildeten Farbstoffe werden dieselben sodaalkal. oder essigsauer ausgesalzen. Sie lassen sich sowohl auf vorebromierte Wolle, als auch zur Nachbehandlung mit Bichromat verwenden und geben auch lebhaftes, kochenilleartig gefärbte Tonerdelacke.

Kl. 22a. Nr. 168857 vom 14/3. 1903. [17/3. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffs. Die Amino-p-kresolsulfosäure, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(OH)^4(SO_3H)^6$, eignet sich in dieser Form nicht in besonderem Maße zur Darst. von beizenfärbenden Azofarbstoffen. Versucht man aber, eine Nitrogruppe einzuführen, so erhält man bei direkter Nitrierung kein brauchbares Resultat; nitriert man aber nach vorhergegangener Acetylierung, so erzielt man nach der Verseifung eine Nitroaminokresolsulfosäure in guter Ausbeute, die sich in hohem Maße zur Farbstoffdarst. eignet. Wertvoll ist besonders der Azo- β -naphtholfarbstoff; derselbe färbt Wolle im sauren Bade in orangeroter Nuance an, die durch ein nachträgliches Behandeln mit Chromosalzen in ein hervorragend echtes Violettschwarz übergeht; die wss. Lsg. zeigt blaue Farbe; auf Zusatz von verd. Alkalien wird aus ihr ein blauroter Nd. gefällt. Durch verd. Mineralsäure schlägt die Farbe der wss. Lsg. nach Rotorange um. Konz. Schwefelsäure löst mit blauroter Farbe.

Kl. 22a. Nr. 169086 vom 19/5. 1905. [20/3. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Disazofarbstoffes. Durch Kondensation von Formaldehyd mit Paraxylidin entsteht ein Diaminodixylylmethan, welches, diazotiert und mit R-Salz kombiniert, einen Disazofarbstoff liefert, der sich in hervorragender Weise zur Fabrikation von Farblacken eignet. Der Farbstoff läßt sich nach den üblichen Methoden leicht und vollständig wasserecht auf Substrate fixieren und ergibt Lacke, die sich durch eine ganz hervorragend schöne blaurote Nuance von großer Klarheit und Brillanz auszeichnen.

Kl. 22a. Nr. 169579 vom 6/2. 1903. [9/4. 1906].

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen. Monoazofarbstoffe, welche auf Wolle in neutralem oder saurem Bade mit oder ohne Anwendung metallischer Beizmittel gelbe bis dunkelbraune Nuancen ergeben, werden erhalten, wenn man Aminophenol in saurer, neutraler oder alkal. Lsg. mit den Diazoverbb. der nachfolgenden Körper vereinigt: *p*- und *m*-Sulfanilsäure, Anilindisulfosäure 1:2:4 u. 1:3:5, *m*-Nitrilanilinsulfosäure (NIETZKI), *p*-Amino-*p*-nitro-*o*-sulfo-diphenylamin, *m*-Aminobenzoessäure, *p*-Aminophenol-*o*-sulfosäure, *o*-Amino-*o*-nitrophenol-*p*-sulfosäure, (OH:NH₂:NO₂:SO₃H = 1:2:6:4), *o*-Aminophenol-*p*-sulfosäure, (OH:NH₂:SO₃H = 1:2:4), Pikraminsäure, *p*-Aminosalicylsäure, *o*-Amino-*p*-kresol-*o*-carbonsäure.

Kl. 22a. Nr. 169683 vom 1/7. 1904. [1/5. 1906].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vormals Joh. Rud. Geigy, Basel, Verfahren zur Darstellung von Nitro-*o*-oxymonoazofarbstoffen. Nachchromierbare u. nachkupferungsfähige Nitro-*o*-oxymonoazofarbstoffe werden erhalten, wenn man die Nitro-1-diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure oder Nitronaphthalin-1-diazo-2-oxo-4-sulfosäure in der nach dem Verf. des Pat. 164665 (vergl. S. 108) erhältlichen Form mit den gebräuchlichen Chromogenen wie: Resorcin, *m*-Aminophenol, *o*-Aminokresol, *m*-Oxydiphenylamin, *m*-Phenylendiamin, *m*-Toluylendiamin, α -Naphthol, β -Naphthol, 1,5-Dioxy-naphthalin, 2,7-Dioxy-naphthalin, 2,3-Dioxy-naphthalin, β -Oxy-naphthoesäure

(F. 216°), 1,4-Naphtolsulfosäure (NEVILLE-WINTER), 1,5-Naphtolsulfosäure, 2,7-Naphtolsulfosäure (F), 2,6-Naphtolsulfosäure (SCHAEFFER), 1,5-Aminonaphtol, 1-Amino-8-naphtol-4-sulfosäure kombiniert. Der Einfluss der Nitrogruppe in den mit diesen Nitrodiazoverbb. erzeugten neuen Kombinationen ist zweifach; erstens erhöht sie den Färbecharakter der auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe bedeutend u. vertieft die Nuance; zweitens steigert sie die Kombinationsfähigkeit des Diazokörpers in erheblicher Weise, so daß die Farbstoffbildung mit verschiedenen Farbstoffkomponenten leichter und bei niederer Temperatur vor sich geht als bei der entsprechenden nicht nitrierten Verb. Gegenüber den isomeren Farbstoffen der Patentschrift 111933 (vgl. C. 1900. II. 612) unterscheiden sich die nach dem vorliegenden Verf. erhaltenen Farbstoffe durch ihre tiefere, nach blau hinneigende Nuance, wofür, als besonders typisch, die Kombinationen mit den Naphtolen u. metasubstituierten Phenolen angeführt seien. Zudem ist noch hervorzuheben, daß die Kupplungen dieser Nitrodiazooxynaphtalinsulfosäure vornehmlich mit den Naphtolsulfosäuren in glatterer Weise sich vollziehen als diejenigen mit der entsprechenden Nitrodiazooxynaphtalinsulfosäure des Pat. 111933.

Kl. 22b. Nr. 169929 vom 4/9. 1904. [25/4. 1906].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, Verfahren zur Darstellung grüner bis blaugrüner Farbstoffe der Triarylmethanreihe. Die *p*-Amino- und *p*-Alkylaminobenzaldehyde dienen bisher in der Triarylmethanreihe ausschließlich zur Darst. von Farbstoffen aus der Gruppe des Triaminotriphenylmethans. Die B. der Leukokörper vollzog sich dabei meist in wss.-saurer Lsg. und stets im Verhältnis von 1 Mol. Aldehyd zu 2 Mol. eines aromatischen Amins oder dessen Sulfosäure. Diese Kondensationen alkylierter *p*-Aminobenzaldehyde und deren Derivate mit aromatischen Aminen oder deren Sulfosäuren gehen nun bei Zusatz eines aromatischen KW-stoffs oder dessen Halogen-, Sulfo- oder Halogensulfoderivats oder auch einer β -Naphtolsulfosäure und bei Verwendung von 70—100%ig. Schwefelsäure als Kondensationsmittel in ganz anderer Weise vor sich, und zwar so, daß der Aldehyd sich nun im wesentlichen in gemischter Kondensation einerseits mit einem Mol. des Amins oder dessen Sulfosäure, andererseits mit einem Mol. des KW-stoffs, bezw. dessen Derivats verbindet. In untergeordnetem Maße entstehen dabei Nebenprodd., deren Natur noch nicht vollständig festgestellt ist. Man gewinnt auf diesem Wege Leukokörper wertvoller grüner bis blaugrüner Farbstoffe aus der Gruppe des Diaminotriarylmethans. Bei Verwendung von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und Dimethylanilin als basische Komponente und einer der obengenannten dritten Komponenten gelangt man zu denselben Verb. wie mittels des gewöhnlichen Tetramethyldiaminobenzhydrols und der gleichen dritten Komponente. Die neue Rk. gestattet indessen nicht nur die Umgehung des Hydrols und Verwertung der leicht zugänglich gewordenen *p*-Alkylaminobenzaldehyde, sondern sie erschließt durch die Möglichkeit der Veränderung aller drei Komponenten eine überaus große Anzahl neuer Leukokörper, die auf anderem Wege in technischem Sinn kaum darstellbar sind. Für die Ausführung der Rk. hat es sich als zweckmäßig erwiesen, einen kleinen Überschuss des aromatischen Amins anzuwenden; es tritt trotzdem nur 1 Mol. desselben in Rk., und die B. von Leukobasen der Kristallviolettreihe wurde nie beobachtet. Die Konzentration der Schwefelsäure kann geändert werden, ohne daß der Verlauf der Rk. eine wesentliche Veränderung erfährt, am besten hat sich 80%ige S. bewährt, doch kann auch 70%ige bis monohydratische verwendet werden. Die Temperaturen dürfen auch innerhalb einer gewissen Grenze schwanken von Wasserbadwärme bis 130°; am schnellsten geht die Rk. bei 120° zu Ende. In Betracht kommen als Aldehyde: *p*-Dimethyl- und *p*-Diäthylaminobenzaldehyd, Monomethyl-(und -äthyl-)

amino-m-tolylaldehyd; als Amine: *Dimethyl- und Diäthylanilin, Monomethyl-(und -äthyl-)o-toluidin, Methyl- und Äthylbenzylanilin* und deren Monosulfosäuren; als K W-stoffe und deren Derivate: *Toluol, m-Xylol, o-Chlortoluol, m-Xylolsulfosäure, α-Chlornaphtalin, 1,4-Chlornaphtalinsulfosäure, α- und β-Naphtalinsulfosäure, 2,7-Naphtalindisulfosäure, β-Naphtol-R-Säure.*

Kl. 22b. Nr. 170113 vom 24/9. 1904. [11/4. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe der Anthracenreihe.* Wie bei den Arylidoanthrachinonen im allgemeinen, so tritt auch bei den *1,4-Di-p-toluido-8-oxyanthrachinon (α-Oxychinizarin grün)* beim Behandeln mit Schwefelsäure die Sulfogruppe oder -gruppen stets in den Arylidorest ein; es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß in Ggw. von *Borsäure* und selbst bei Abwesenheit von freiem Schwefelsäureanhydrid die Sulfurierung zunächst im Anthrachinonkern, u. dann erst im Arylidorest erfolgt. In technischer Beziehung unterscheiden sich diese neuen Sulfosäuren von den nur in der Seitenkette sulfurierten Farbstoffen dadurch, daß sie etwas gelbstichigere, zum Teil auch klarere Nuancen besitzen und besser zum Baumwolldruck geeignet sind. Auch in fabrikatorischer Hinsicht bietet die Darst. der neuen Sulfosäure einen Vorteil, indem es sehr leicht gelingt, die einzelnen Sulfosäuren für sich direkt ganz rein herzustellen. Die Patentschrift beschreibt die Darst. einer wl. *1,4-Di-p-toluido-8-oxy-7-anthrachinonsulfosäure* und einer ll. *Disulfosäure*, mit einer Sulfogruppe im Anthrachinonkern und einer solchen in einem Toluidinrest. Das Natriumsalz der ersteren ist in h. W. wl., leichter l. in verd. Essigsäure. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist violettblau, wodurch sie sich von den übrigen Sulfosäuren des *α-Oxychinizarin grüns* unterscheidet, welche sich in konz. Schwefelsäure grünblau bis blaugrün lösen. Die Färbungen auf ungebeizter oder chromierter Wolle sind gelbstichiger als die der anderen Sulfosäuren. Der im Baumwolldruck damit erzeugte Chromlack zeichnet sich durch große Seifenechtheit aus. Die vorgenannte ll. Disulfosäure l. sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Nuance und liefert in Färbung und Druck außerordentlich reine, gelbe Nuancen.

Bibliographie.

- Holde, D.**, Untersuchung der Mineralöle u. Fette, sowie der ihnen verwandten Stoffe, mit besonderer Berücksichtigung der Schmiermittel. 2. Auflage der „Untersuchung der Schmiermittel etc.“ Berlin 1905. 8. XII u. 408 SS. mit 99 Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Holfert, J.**, Volkstümliche Namen der Arzneimittel, Drogen und Chemikalien. Sammlung der im Volksmunde gebräuchlichen Benennungen u. Handelsbezeichnungen. 4., verbesserte und vermehrte Auflage, bearbeitet von G. Arends. Berlin 1906. 8. IV und 230 SS. Leinenband. Mark 4.
- Hoppe, J.**, Analytische Chemie. 2 Teile. Leipzig 1905. 12. 124 und 137 SS. Leinenband. Mark 1,60.
- 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 1904. Heft 3. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. 481—720. Mark 10.

- L'Industria Chimica.** (La Chimica industriale.) Rivista tecnica industriale e commerciale. Torino. 8. — Anno 1906 (24 ni).
- Journal of Biological Chemistry**, edited by **J. J. Abel** and **C. A. Herter**. New-York. 8. — Volume I: Oktober 1905 bis September 1906 (about 6 mrs.), Mark 16.
- Kenrick, F. B., u. Lury, M. A.**, An elementary Laboratory Course in Chemistry. Toronto 1905. 8. 90 SS.
- Kunz, J.**, Über die Teilbarkeit der Materie. Akademische Antrittsvorlesung. Zürich 1905. 8. 56 SS. Mark 1.
- Le **Moniteur du Caoutchouc et des autres Gommess laticifères.** Commerce; industrie; cultures. Revue mensuelle illustrée publiée sous la direction de **A. Van den Kerckhove**. Bruxelles. — Année 1906 (12 nos.). Mark 20.
- Perkin, F. M.**, Qualitative Chemical Analysis, organic and inorganic. 2. edition, 3. impression. London 1905. 8. 316 pg. with figures. cloth. Mark 4,20.
- The Pharmaceutical Era.** Weekly Pharmaceutical Journal. New-York. 4. — Year 1906 (52 mrs.). Mark 10.
- Pharmaceutical Journal and Transactions**, published by the Pharmaceutical Society of Great Britain. London. roy. 8. — Year 1906 (52 mrs.). Mark 24.
- Pfaundler, L.**, Die Physik des täglichen Lebens. 2., vermehrte Auflage. Stuttgart 1906. gr. 8. XV und 424 SS. mit 466 Figuren. Gebunden. Mark 5.
- Pietschmann, F.**, Die gebräuchlichsten Reagenzien und zusammengesetzten Farbstoffe für medizinische Chemie u. Mikroskopie, mit Angabe der Autoren. Wien 1906. 12. VIII und 78 SS. kart. Mark 1,20.
- Posselt, E. A.**, From Fibre to Fabrics. Treatise giving a thorough description of the properties and supply of the Fibres, as well as the various processes dealing with Wool, Cotton, Silk covering both woven and knit goods, also descriptive illustrations of the construction of the most modern improvements to Machinery Accessories, Supplies, Power etc. London 1905. roy. 8. with illustrations. cloth. Mark 37.
- Rutherford, E.**, Radio-Activity. 2. edition, revised and enlarged. Cambridge 1905. 8. with figures. cloth. Mark 12,80.
- Slaski, J., u. Wasilkowski, F.**, Tabellen für Zuckerchemiker, enthaltend Angaben über Zuckergehalt, Reinheitsquotienten und technischen Wert der Rübensäfte und Zuckerlösungen von 8—30° Brix etc. 3., erweiterte Auflage. Prag 1905. Lex. 8. 375 SS. Mark 13.
- Storch, K.**, Chemische Untersuchungen auf dem Gebiete der Veterinärmedizin, Hygiene und Sanitätspolizei. Wien 1906. gr. 8. XXIII und 369 SS. mit 23 Abbildungen. Mark 6,80.
- Takayama, M.**, Beiträge zur Toxikologie u. gerichtlichen Medizin. Mit 4 Tafeln. Stuttgart 1905. VII und 188 SS.
- Verhandlungen der Deutschen Röntgen-Gesellschaft.** Band I: Verhandlungen u. Berichte des 1. Kongresses, 30. April bis 3. Mai 1905 in Berlin. Redigiert von **Albers-Schönberg**. Hamburg 1905. 4. VIII und 248 SS. mit Abbildungen. Mark 8.
- Wade, J.**, Introduction to Study of Organic Chemistry. Theoretical and practical textbook. Enlarged edition. London 1905. 8. 666 pg. with figures. cloth. Mark 8,80.