

Apparate.

Fritz Krüger, *Extraktionsapparate*. (II. Fortsetzung. Vgl. S. 1287 u. 1389.) Vf. beschreibt einen Extraktionsapp. zur Reinigung von trockenen Anilin- und Azofarbstoffen von unverbrauchten Rohmaterialien und von teerigen Prodd., der sich auch für andere Zwecke gut bewährt hat, z. B. zur Extraktion von Lsgg., wenn das Extraktionsmittel schwerer ist als die Lsg., bei CHCl_3 , CS_2 , etc.; ferner einen App. zur Extraktion von Resorcin aus der Resorcin, Na_2SO_3 und NaCl enthaltenden Lsg. bei seiner Herst. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 393—99. 1/5.) BLOCH.

W. Greiner, *Kochen unter Leere (Vakuum)*. Es sei auf den Inhalt dieser Abhandlung mit Apparaten verwiesen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 345—48. 1/4. Braunschweig.) BLOCH.

Duyk, *Apparat zur Extraktion von Saccharin enthaltenden Flüssigkeiten*. Der App. (s. Fig. 56) besteht aus einem cylindrischen Gefäß *A*, das an seinem unteren Teile seitlich einen schwanenhalsförmig gebogenen Tubus *C* trägt. Das Gefäß wird mit einer Art Trichter *B* versehen, der Kugelform hat und zweifach tubuliert ist. Der untere Tubus dieses Kugeltrichters trägt einen Stopfen, in dem sich eine mit kapillarer Spitze versehene Röhre *T* befindet. In diese Kugel wird das zu extrahierende Material gebracht. Das Gefäß *E* wird mit der Extraktionsfl. gefüllt, nachdem man bis zur seitlichen Tubusöffnung eine Schicht *W.* eingefüllt hat, um ein Hinaufsteigen u. Ausfließen der Extraktionsfl. zu verhindern. Als solche empfiehlt Vf. für Saccharin reinen Ä., dessen Lösungsvermögen 1,12% beträgt, gegenüber von Bzl. (0,07%) oder PAe. (fast 0%). Die in der Kugel befindliche zu extrahierende Fl. fließt dann in ganz feinem Strahle aus und senkt sich, die zu extrahierenden Stoffe abgebend, zu Boden, woselbst die sich vergrößernde wss. Schicht allmählich in dem seitlichen Tubus in die Höhe steigt u. beim Ausfließen in einer darunter befindlichen Porzellanschale aufgefangen wird. Die in der Porzellanschale befindliche Fl. wird dann noch ein zweites und drittes Mal in die Kugel *B* zurückgegeben, so daß nur minimale Spuren Saccharin zurückgehalten werden. Nach dem Reinigen der äth. Lsg. kann dann das darin gelöste Saccharin leicht erhalten werden. (Ann. Chim. anal. appl. 11. 82—84. 15/3. [Jan.] Brüssel. Lab. d. Steuer-, Zoll- u. Verbrauchsteuerverwaltung.) BLOCH.

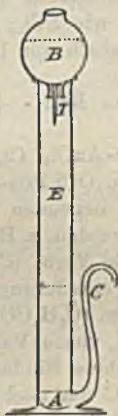


Fig. 56.

Lord Rayleigh, *Einige Messungen von Wellenlängen mit einem veränderten*
X. 1.

Apparate. Die Genauigkeit, mit der man Wellenlängen mit Hilfe des ROWLAND'schen Gitters messen kann, ist nicht so groß, wie man ursprünglich gehofft hat. Bessere Resultate erhält man mit einer vom Vf. modifizierten Interferenzmethode nach FABRY u. PEROT. Die Einzelheiten des benutzten App., sowie die theoretisch-mathematischen Erörterungen müssen im Original nachgesehen werden. Als Beispiel für die zu erzielende Genauigkeit werden einige Messungen von *Kadmium-Linien* mitgeteilt. (Philos. Mag. [6] 11. 685—703. Mai.) SACKUR.

Emil Bühler, *Gegen Entnahme gesicherter Geruchverschluss für Gefäßdeckel.* Verschluss, aus säurefestem Steinzeug oder Metall hergestellt, für Transportgefäße, zugleich dienlich als Aufbewahrungs- und Vorratsbehälter für teure und kostbare Chemikalien, Gifte, wertvolle Farben. — DRGM. — Zu beziehen von E. BÜHLER, Crinitz, Niederlausitz. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 350. 1/4.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

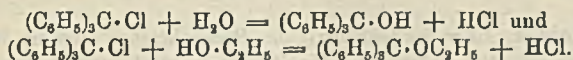
A. Werner, *Über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen.* In Äthylenverb. kann man einen wechselnden Sättigungszustand der an der Äthylenbindung beteiligten C-Atome feststellen; z. B. addiert Diphenyläthylen kein Br, die gewöhnlichen Äthylenverb. addieren Br und die Fulvenkörper O_2 aus der Luft. Den Doppelstrichen der Äthylenbindung kommt daher eine verschiedene Bedeutung bezüglich des Affinitätsausgleiches zu, der Affinitätswert der „Lückenbindung“ wechselt. Dasselbe kann auch für die einfache Bindung in Betracht kommen. Wenn z. B. in der Verb. MeX Me durch Verkettung mit anderen Atomen in seiner Affinität zu X geschwächt wurde, so könnten gewisse Affinitätsbeträge von X demzufolge unabgesättigt werden und dadurch zu neuen Atombindungen Anlaß geben, etwa in Gestalt von Nebervalenzen zum Aufbau von Mol.-Verb. Z. B. wird in Verb. wie SCl_4 , $SeCl_4$, PCl_5 , PBr_5 möglicherweise ein Cl schwächer gebunden und deshalb zur B. von Additionsverb. befähigt sein. Diese Fähigkeit zeigt sich

z. B. am $KCl \cdot + AuCl_3 \cdot \cdot = K \left[\begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl \text{ Au } Cl \\ | \\ Cl \end{array} \right]$ und an Verb. wie $Cl_3SCl \cdot AuCl_3$,

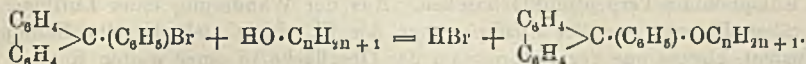
$Cl_5SeCl \cdot AuCl_3$, $Cl_4PCl \cdot AuCl_3$, $Br_4PBr \cdot AuBr_3$ etc., oder auch $ONCl \cdot FeCl_3$ u. $(ONBr)_2PtBr_4$ u. $OC_2PCl \cdot AlCl_3$, $[OC_2SeCl]_2SnCl_4$, $O_2NCl \cdot AlCl_3$. Diese auf anorganischem Gebiet liegenden Beispiele können durch solche aus der organischen Chemie ergänzt werden, z. B. durch $(C_6H_5)_3C \cdot Cl \cdot AlCl_3$, $(C_6H_4 \cdot CH_3)_3CCl \cdot FeCl_3$. Der Umstand, daß die Verb. $(C_6H_5CO)_3CBr$ selbst beim mehrstündigen Kochen mit Alkoholen keine Veränderung erleidet, lehrt, daß nicht die Negativität der mit C verbundenen Gruppen (C_6H_5CO ist mindestens so negativ wie C_6H_5) die Reaktionsfähigkeit der an die vierte Valenz gebundenen Radikale bedingt, diese muß daher auf die schwächere Bindung der betreffenden Gruppen zurückgeführt werden. Wenn also $(C_6H_5)_3C$ nur noch eine geschwächte Valenz zur Verfügung hat, so wird sich dies auch dadurch zeigen, daß die H-Verb., das $(C_6H_5)_3CH$, Additionsverb. bildet. Dies wird durch folgende Beispiele bestätigt: $(C_6H_5)_3CH + C_6H_6$, $(C_6H_5)_3CH + C_6H_4 \begin{array}{l} < \\ CH_3 \\ NH_2 \end{array}$, $2[C_6H_5(NO_2)_2]CH \cdot COO \cdot C_6H_5 + C_{10}H_8$ und viele andere.

Das Resultat der Beobachtungen ist etwa dahin zusammenzufassen, daß die durch einfache Valenzstriche ausgedrückten Atombindungen je nach den Verb. verschiedene Affinitätswerte haben können. Hierdurch ist eine theoretische Beziehung für eine große Zahl bis jetzt nicht berücksichtigter anorganischer und organischer Molekülbindungen gegeben.

Experimenteller Teil. 1. Die Beweglichkeit des Halogens in Triphenylmethanhalogeniden und analogen Verbb. wurde schon von HEMILIAN beobachtet an der Rk.:



KLEGLI beobachtete die Rk.:



2. Über die Beweglichkeit des Halogens in Diphenylmethanhalogeniden und ähnlichen Verbb. a) Diphenylbenzoylmethylbromid. Gemeinschaftlich mit Ph. Gerhardt. Diphenylbenzoylbrommethan wurde nach ACREE hergestellt. Die Kristalle wurden aus A. umkristallisiert. *Phenylbenzoin* kristallisiert in drusenförmigen Aggregaten mit F. 87–88°. Letzteres löst sich, wie BILTZ schon angegeben hat, zu Triphenylvinylalkohol reduzieren. Dieser kann durch Br und PBr₅ in Chlf. zu Diphenylbenzoylbrommethan übergeführt werden. Nadelige Kriställchen mit F. 99°, ll. in Ä., CS₂ und CHCl₃. Mit Methylalkohol entsteht beim Kochen der Methyläther in sechsseitigen farblosen Täfelchen, F. 94°, C₂₁H₁₈O₂. — Alkohol liefert in gleicher Weise *Diphenylbenzoylcarbinoläthyläther*, (C₆H₅)₂C < $\begin{array}{l} \text{OC}_1\text{H}_5 \\ \text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, farblose Nadeln, F. 85°. — Das Bromid löste sich in der Wärme in wss. Aceton und schied auf Zusatz von W. in der Kälte Nadeln des *Phenylbenzoin*s ab, C₁₈H₁₆O₂, F. 87–88°.

b) Benzoyldiphenylmethylbromid. Gemeinschaftlich mit G. Schöler. *Benzoylfluoren* (—C₆H₄)₂CH·CO·C₆H₅. B. aus Benzoesäureäthylester, Na als Draht und Fluoren beim Erwärmen. Rk.-Gemisch mit Eg. u. Lg. durchschütteln, filtrieren, mit Eg. und zuletzt mit CO₂ fällen. Die Lg.-Lsg. mit KOH und W. waschen und mit CO₂ fällen. Die vereinigten MM. aus Methylalkohol umkristallisieren. Lange Nadeln, F. 138°. — *Benzoylbromfluoren*, (—C₆H₄)₂CBr·CO·C₆H₅, mit Br und PBr₅ in Chlf. monokline Kristalle mit F. 145°. — *Benzoylfluorencarbinolmethyläther*, (—C₆H₄)₂C(OCH₃)·CO·C₆H₅. B. aus dem vorigen, beim Kochen mit Methylalkohol farblose, rhombische Kristalle.

c) Tribenzoylbrommethan, (C₆H₅CO)₃CBr. Gemeinschaftlich mit W. Zipser. B. aus Tribenzoylmethan mit Br in Chlf.; farblose Nadeln mit F. 89° werden durch langes Kochen mit Methylalkohol nicht zersetzt.

d) Additionsprodukte von (C₆H₅)₃CH-Verbb. 1. Triphenylmethan gemeinschaftlich mit A. Summerer. *Anilin-Additionsprodukt*, (C₆H₅)₃CH + C₆H₅NH₂, aus den Komponenten beim Erhitzen weisse, würfelige Kristalle, F. 84°. — *o-Toluidin + Triphenylmethan*, (C₆H₅)₃CH + C₆H₄[CH₃(1)]·NH₂(2). B. wie voriges in farblosen rhombischen Tafeln. — *Benzoyl + m-Nitrophenylnaphtoxanthen*, O₂N·C₆H₄·CH:(C₁₀H₆)₂:O + C₆H₅ (Huesmann), aus Bzl. gelbe Kristalle.

Tetranitrodiphenylessigster (Summerer). Darst. aus Diphenylessigsäure beim Erhitzen mit alkoh. HCl, Eintragen des Esters bei 18° in HNO₃ (D. 1,59), Vermischen mit 10% ig. H₂SO₄. Beim Aufgiefsen auf Eis entstand ein Nd., der durch Waschen mit A. und Umkristallisieren aus Eg. als hellgelbe Blättchen mit F. 154° erhalten wurde. — *Anilin + Tetranitrodiphenylessigster*, [(O₂N)₂C₆H₃]₂CH·COOC₂H₅ + C₆H₅·NH₂, blättriger Nd. von goldgelber Farbe, schm. bei 90,5° unter Zers. — *Naphtalin u. Tetranitrodiphenylessigster*, 2[(O₂N)₂C₆H₃]₂CH·COO·C₂H₅ + C₁₀H₈, weisse Nadeln vom F. 156°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1278–92. 21/4. März. Zürich. Univ.-Lab.)

MEUSSER.

Louis Kahlenberg, *Über die Natur der Osmose und des osmotischen Druckes mit Beobachtungen betreffend Dialyse.* (The Journ. of Physical Chem. 10. 141—209. März. — C. 1906. I. 1391.)
SACKUR.

Rudolf Reiger, *Über die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes bei zähflüssigen und festen Körpern.* Vf. prüft, ob die Strömung zähfl. und fester Körper durch enge Röhren denselben Gesetzen gehorcht, wie die Strömung von Fl. Vf. arbeitet mit Kolophonium-Terpentinöl-Gemischen. Aus der Wanderung einer Luftblase in der zähen Fl. und aus der Ausflussmenge der Fl. ergibt sich derselbe Reibungskoeffizient, ebenso aus der Deformation der Oberfläche in einer weiten Röhre. Es gelten also die einfachen Annahmen, die zum POISEUILLESCHEN Gesetze führen. Die beobachteten Reibungskoeffizienten sind von der Größenordnung 10^6 bis 10^9 . (Ann. der Physik [4] 19. 985—1006. 10/4. [Febr.] Erlangen. Physik. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

E. Aselmann, *Über Elektrizitätsträger, die durch fallende Flüssigkeiten erzeugt werden.* Bezüglich der Versuchsanordnung und der Einzelheiten der Berechnung sei auf das Original verwiesen. Die Hauptergebnisse sind: Fallende Tropfen von dest. W. erzeugen nur negative Elektrizitätsträger, NaCl-Lsgg. positive u. negative gleichzeitig, die sich binnen 2 Minuten neutralisieren. Die Beweglichkeit der Träger mit gleichem Vorzeichen ist keine einheitliche. Die Intervalle, zwischen denen die Wanderungsgeschwindigkeiten und die Durchmessersummen von Gasträger u. Gas-molekül liegen, werden bestimmt. Die schwersten Gasträger sind nicht durch Kondensation von Wasserdampf so schwer geworden und sind auch nicht Tröpfchen der angewandten Fl., sondern wahrscheinlich Komplexe von Luftmolekülen. Der Durchmesser aller Gasträger geht vom einfachen bis zum 200-fachen Molekulardurchmesser. Tröpfchen der angewandten Fl., die sich unzweifelhaft bilden und in der Luft schweben bleiben, trocknen rasch ein, bei NaCl-Lsgg. zu NaCl-Stäubchen, deren Durchmesser von der Größenordnung $0,6-1 \times 10^{-5}$ cm ist. Um eine Gelbfärbung einer Bunsenflamme 1 Sekunde lang im Dunkelzimmer sichtbar zu machen, genügen $1,5 \times 10^{-8}$ mg NaCl. (Ann. der Physik [4] 19. 960—84. 10/4. [19/2.] Kiel. Physik. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

H. Geitel, *Über die spontane Ionisierung der Luft und anderer Gase.* (Cf. S. 1080). Die ersten Beobachtungen rühren von COULOMB her, der die Potentialabnahme eines hochgeladenen Körpers mit der Zeit durch eine Exponentialfunktion darstellte. Er legte dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft eine unbegründete Wichtigkeit bei, wie später EXNER; COULOMB und MATEUCCI machten Beobachtungen, die nach den damaligen Anschauungen unerklärlich waren. 1882 stellte GIESE eine Theorie der Ionenteilung in Flammgasen auf. Über den Einfluss des Staubes auf die Ladungsfähigkeit der Luft herrschten lange verwirrende Ansichten. Meteorologische Beobachtungen förderten die Lösung der Aufgabe (Luftzerstreuung). ELSTER und GEITEL führten das EXNERSche Elektroskop, mit Verbesserungen versehen, ein. Die Zerstreuung ist, entgegen früheren Angaben, bei reiner und trockner Luft am grüfsten. Während die Zerstreuung im Flachland für beide Elektrizitäten gleich groß ist, ist auf Bergen die Zerstreuung der negativen Elektrizität weit größer als die der positiven. In der Nähe der Berggipfel ist die Konzentration der positiven Ionen besonders groß. Die Erscheinung des Sättigungsstromes u. der Verlust der Leitfähigkeit unter dem Einfluss eines schwachen elektrischen Feldes führte im Verein mit den oben erwähnten Beobachtungen zu der Annahme, dass gewöhnliche Luft normalerweise einen gewissen Grad von Ionisierung zeigt. Fortsetzung S. 1080. (Naturw. Rundsch. 21. 221—25. 3/5. [21/1.*] Wolfenbüttel-Berlin.)

W. A. ROTH-Greifswald.

A. Bringhenti, *Katalyse und elektromotorische Kräfte*. I. Vf. studiert katalytische Wrkkg. von Metallen auf Lsgg. von Alkoholaten in Alkoholen, bei denen zugleich elektrochemisch meßbare Erscheinungen auftreten. Die Oxydation der Alkoholate durch Pt, Pd, Ag, MnO_2 , Fe_2O_3 , Ni_2O_3 und Co_2O_3 wird titrimetrisch verfolgt. Das Pt war durch Zn oder durch Aldehyd in fein verteilter Form gefällt. Die ersten drei *Alkohole der Paraffinreihe*, bezw. ihre Na-Salze, kommen zur Unters. Die katalytische Wrkkg. nimmt sowohl mit der Menge des Katalysators, wie mit der Konzentration des Alkoholats ab. *Methylat* wird etwa 5-mal so stark zersetzt als Äthylat, zwischen *Äthylat* und *Propylat* ist der Unterschied nicht so groß. Das mit Aldehyd gefällte Pt ist weit aktiver als das mit Zn gefällte; die Wrkkg. des Pd ist der des Pt ähnlich, die übrigen Substanzen katalysieren weit schwächer. W. hindert die Katalyse, weil es die Alkoholate stark hydrolysiert; daher wird auch eine Lsg. von NaOH in A. weniger oxydiert als eine alkoh. Alkoholatlg.

Beim Eintauchen zweier Pt-Elektroden treten EMKK. auf, die um so größer sind, je verschiedener die Größe der Elektroden ist (Blech und Spitze; Spitze stets positiver Pol), je besser das Blech platinirt ist, je konzentrierter die Lsg. ist. Der Unterschied zwischen den drei Alkoholen ist gering; in Methylalkohol erhält man etwas größere Werte als in den beiden anderen. Mit NaOH sind die Werte kleiner als mit Alkoholat. Zusatz von W. zum Alkoholat verkleinert die EMK. wenig, doch stellen sich die Endwerte langsamer ein.

Die theoretische Behandlung der Probleme macht große Schwierigkeiten, wie Vf. ausführlich zeigt. Die Entstehung einer Potentialdifferenz zwischen platinirtem und nicht platinirtem Pt in A. wird behandelt, als ein Beispiel dafür, daß ein Katalysator das chemische Potential einer reagierenden Substanz verändern kann. Die verschiedenen möglichen Ursachen dieser Veränderung werden aufgezählt und diskutiert. Ggw. von Formaldehyd erhöht das Reduktionspotential des Methylalkohols in alkal. Lsg., Platinschwarz erhöht das Reduktionspotential des Aldehyds in alkal. Lsg., Zusatz von Ameisensäure erniedrigt es. Ameisensäure hat keinen Einfluß auf das Reduktionspotential des Methylalkohols in alkal. Lsg. Platinschwarz erniedrigt das Reduktionspotential der Ferrosalze u. einer ammoniakalischen Lsg. von Manganammoniumchlorid. Vf. schließt, daß die erniedrigende Wrkkg. des Platinschwarzes auf das Reduktionspotential des Methylalkohols nur indirekt eine Folge der B. von Aldehyd ist. Eine alkal. Lsg. von A. und eine saure Ferrosalzlsg. sind zwei Reduktionsmittel, für die das Reduktionspotential durch denselben Katalysator indirekt nach entgegengesetzten Seiten verschoben wird. (Gaz. chim. ital. 36. I. 187—215. 7/4. 1906. [11/7. 1905.])

W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

M. G. Levi u. M. Voghera, *Über die elektrolytische Bildung der Hyposulfite*. (Cf. S. 315 u. 1579.) Mit Polysulfidlg. ist die Ausbeute weit besser als mit Monosulfid (60 und 76%, wenn man Na_2S in Rechnung setzt). Wäre die Formel Na_2S_6 , so würde die Ausbeute, wie früher, ca. 15% betragen. — Die Vff. wollten das Anodenpotential bei der Rk. $\text{S}'' + \text{SO}_3'' + 2 \oplus = \text{S}_2\text{O}_3''$ mit dem Kapillarelektrometer gegen eine Kalomelektrode messen, finden aber unter keiner Versuchsbedingung eine Andeutung eines charakteristischen Potentials. Es ergibt sich deutlich, daß man mit kleinen Stromintensitäten die besten Ausbeuten erhält. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 363—69. 1/4.* Padua. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

E. Artini, *Über die Kristallform des Schwefelstickstoffs* N_4S_4 . Vf. untersuchte Kristalle, welche ROSSI durch Einw. von gasförmigem NH_3 auf eine Benzollsg. von Schwefelchlorid dargestellt hatte. Die Kristalle wurden durch fraktionierte Kristallisation aus CS_2 gereinigt, waren pomeranzfarben, halbdurchsichtig, von Höhlungen u. Blasen erfüllt, besaßen aber ebene, glänzende Flächen. Die meist tafelförmigen Individuen sind monoklin (prismatisch) $0,8806:1:0,8430$, $\beta = 89^\circ 20'$. (Rendiconti R. Istit. Lombardo di Sc. e Lett. Mailand [2] **37**. 864—69; Z. f. Kristall. **42**. 68—69. 24/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Victor Lenher und J. H. Mathews, *Nitrosylselenensäure*. Wird 83%ige Selenensäure mit überschüssigem fl. N_2O_4 gemischt und die Lsg. mit fester CO_2 gekühlt, so scheidet sich an der Oberfläche ein hellblauer, fester Körper aus, u. unmittelbar darunter ein dunkler blau gefärbter fester Körper. Beide Schichten befinden sich über einer dicken, sirupösen Fl., die hauptsächlich aus Selenensäure besteht. Die hellblaue oberflächliche Schicht ist ein Gemisch der die dunklere Schicht bildenden Substanz mit überschüssigem N_2O_4 . Da beide Schichten scharf voneinander getrennt sind, kann die dunkelblaue Substanz leicht rein erhalten werden. Sie schmilzt bei -13° und gibt an der Luft unter starkem Rauchen N_2O_4 ab, während Selenensäure zurückbleibt. Ihre Zus. entspricht der Formel $SeO_2(ONO)_2$. Es scheint demnach, daß bei Einw. von N_2O_4 auf ziemlich konz. Selenensäure in der Kälte beide OH-Gruppen ersetzt werden. Die wirkliche, der Nitrosylschwefelsäure entsprechende Nitrosylselenensäure, $SeO_2(OH)(ONO)$, konnte trotz vielfacher Verss. nicht erhalten werden. Die Verb. $SeO_2(ONO)_2$ wird von W. analog wie die Nitrosylschwefelsäure zers. Oberhalb -13° ist sie nicht beständig. Auf andere als die angegebene Weise kann sie nicht dargestellt werden, das nach der angegebenen Methode entstehende Prod. ist aber immer von konstanter Zus. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 516—18. April. Univ. of Wisconsin. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Rudolf Schenck, F. Mihr und H. Banthien, *Über den elektrischen Leitfähigkeit bewirkenden Bestandteil der Phosphorluft*. Zur Ermittlung des die Leitfähigkeit verursachenden Stoffes benutzten die Vf. ein ELSTER und GETTELSches Elektroskop mit Bernsteinisolierung, Zerstreungskörper und Schutzcylinder, schlossen aber das Innere des Elektroskops gegen den Schutzcylinder ab. Der Spannungsabfall des auf ca. 200 Volt geladenen Elektroskops betrug in 5 Minuten ca. 1—1,5 Volt und wurde durch Nebel von HCl und NH_3 nicht vergrößert. Durch O_3 wurde der Spannungsabfall nicht vergrößert, auch nicht bei Anwendung erhöhter Temperatur oder in Ggw. katalytischer Substanzen. Stoffe, wie Kautschuk, Eugenol, Terpentinöl, Leinwand, die zum Teil mit O_3 unter Leuchterscheinungen reagieren, verhielten sich ebenfalls indifferent. Ebenso fielen die Resultate mit H_2O_2 aus. Auch am Schwefel, der sich bei $180-200^\circ$ unter Leuchterscheinungen und Nebelbildung oxydiert, war Zerstreung der Elektrizität nicht wahrzunehmen. Das Bromacetylen oder nach NEF Bromacetyliden, $H_2CBr:C$, das dem sich oxydierenden P ganz besonders ähnlich sein soll — es entzündet sich an der Luft, verbrennt unter Wärmetw., und konz. Lsgg. zeigen beim Öffnen einer halb gefüllten Fl. Nebel und ein kurzes Aufleuchten, das sich in ziemlich gleichmäßigen Intervallen ähnlich wie beim Phosphorwasserstoff wiederholt — bewirkte keine Spur von Entladungserscheinungen. Auch organische Stoffe, die O zu oxydieren vermögen, wie Benzaldehyd, Formaldehyd, Trialkylphosphin, bewirkten keine Zerstreung der Ladung. Wurde O_3 über P getrieben, so war die Zerstreung der Elektrizität noch geringer als die der Luft unter gleichen Bedingungen. Verwendet man statt reiner Gase wie CO_2 , H_2 Gemische von Luft oder O_2 und H_2 , so steigt die Entladungsgeschwindigkeit auf z. B. 50 Volt in 5 Minuten. Bei Ozonisierung des O_3 war das

Elektroskop in $1\frac{1}{2}$ Minuten schon entladen. Dämpfe von Terpentinöl, A., Mesitylen u. dgl. beseitigen diese Erscheinungen. Die Leitfähigkeit bleibt aber, wenn man reine Luft, nachdem sie in Berührung mit weißem P war, über oder durch die genannten Stoffe gehen läßt. Die Leitfähigkeit beruht also nicht auf dem Oxydationsvorgang als solchem, sondern in der Anwesenheit eines Oxydationsprod. des P. Parallel gehende Erscheinungen wurden am roten P beobachtet. Von den bei der Oxydation des P entstehenden Prodd. kann außer O_3 nur noch P_2O_5 in Betracht kommen, weil P_2O_5 nicht flüchtig ist. Es zeigte sich denn auch, daß die Einw. der P_2O_5 -Dämpfe auf das Elektroskop ganz bedeutend ist. Z. B. wurde das Elektroskop, wenn das P_2O_5 auf über $22,5^\circ$ erhitzt wurde, in 2 Minuten dreimal entladen. Organische Stoffe, wie Terpentinöl, hindern die Ionisierung nicht. Es war nun noch nötig, zu ermitteln, welche Rk. des P_2O_5 die Ionisation der Luft bewirkt. Die Leuchterscheinungen des P_2O_5 sind denen des P sehr ähnlich, die Oxydation unterscheidet sich von der des P dadurch, daß kein O_3 auftritt.

Es ist wenig wahrscheinlich, daß die freiwillige Oxydation die Luftionisation verursachte. Die Vff. hielten aber ein Studium dieses Vorganges bezüglich Kinetik der O-Aufnahme, Flüchtigkeit des P_2O_5 und der Dampfdruckverhältnisse für notwendig. Die Dampfdruckmessungen geschahen nach der dynamischen Methode von RAMSAY, YOUNG mit einer etwas abgeänderten Apparatur. BANTHON beobachtete z. B. für $t = 22,4^\circ, 40,8^\circ, 64,4^\circ, 91,2^\circ$ folgende Drucke in mm Hg: 2,7, 6,0, 18,4, 297,9. Gewisse Schwankungen schienen von Feuchtigkeitsspuren veranlaßt zu sein. Die Einstellung der Dampfdrucke erfolgte sehr schnell, es war dies ein Zeichen für die Flüchtigkeit der Substanz. Diffusionsvorgänge können hiernach das Gesetz der Sauerstoffabsorption nicht beeinflussen. Dieses wird am besten durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$-\frac{d p^0}{d t} = k \sqrt{p_0} \quad \text{oder} \quad k = \frac{2}{t} (\sqrt{p_0}).$$

Eine obere Grenze für Drucke, unter denen noch Oxydation erfolgt, liefs sich bisher noch nicht auffinden. Das Mol.-Gew. wurde auch mit Naphtalin nach der Erstarrungsmethode = 218 gefunden (P_4O_6). Die spezifische Leitfähigkeit ist sehr gering bei $25^\circ < 1,2 \cdot 10^{-7}$. Die DE. betrug dicht über 22° 3,2. Diesen Unterss. läßt sich für die Frage der Ionisation der Luft nicht viel entnehmen. Es sollen aber weitere Unterss. über den Einfluß des Wasserdampfes in Angriff genommen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1506—21. 21/4. [28/3.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSER.

Rudolf Schenck u. E. Scharff, *Über eine Methode zum Nachweis sehr kleiner Mengen von weißem Phosphor.* Da die MITSCHERLICHsche Methode des Phosphornachweises auch in Anwesenheit von P_4S_3 Leuchterscheinungen gibt wie weißer P, so war es wünschenswert, zur Unterscheidung beider Stoffe ein neues Verf. zu haben. Die Vff. haben dieses Problem unter Benutzung der Ergebnisse der vorstehenden Arbeit gelöst. Die zu untersuchende Substanz wurde in ein U-Rohr gebracht, das in einem Temperaturbade hing. Das Ableitungsrohr führte in den Schutzcylinder des Elektroskops. Ein Luftstrom wurde durch ein Handgebläse über das zu untersuchende erwärmte Präparat geführt. P_4S_3 veranlaßte hierbei bis 75° kaum, bis 50° keine Leitfähigkeit. Dagegen wurde eine solche sofort beobachtet, wenn nur Bruchteile eines mg an weißem P vorhanden waren. Temperaturen von 35 — 55° sind hierfür die geeignetsten. Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Methode liegt bei $4 \cdot 10^{-3}$ mg P. Das Verf. reicht auch für die quantitative Best. kleiner Mengen aus. Auf Veranlassung der Vff. hat der Mechaniker RINCK-Marburg einen App. für diese Art des P-Nachweises konstruiert. Der App. besteht

aus dem gläsernen Entwicklungsgefäß und dem im wesentlichen aus Metall gearbeiteten Kondensationsgefäß und ist im Original abgebildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1522—28. 21/4. [28/3.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

F. K. Cameron u. J. M. Bell, *Die Löslichkeit von Gips in Magnesiumsulfatlösungen*. Da es keine genaue Methode gibt, kleine Mengen von Ca in Ggw. von viel Mg zu bestimmen, wurden die Löslichkeitsvers. folgendermaßen ausgeführt: Es wurden Flaschen mit bekannter $MgSO_4$ -Lsg. gefüllt und in diese ein durch den Kork geführter Glasstab getaucht, an dessen unterem Ende ein gewogenes Stück von Selenit ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) befestigt war. Die Flaschen wurden dann in horizontaler Lage um ihre Achse wochenlang rotiert, bis das Gewicht des Selenits bei weiterem Schütteln nicht mehr abnahm. Die Resultate sind bei 25° — im Auszuge — folgende:

d_{25}°	$MgSO_4$ im Liter	$CaSO_4$ im Liter	d_{25}°	$MgSO_4$ im Liter	$CaSO_4$ im Liter
1,0032	0	2,046	1,1377	149,67	1,597
1,0055	3,20	1,620	1,1537	171,2	1,474
1,0118	10,64	1,471	1,2095	232,1	1,254
1,0419	42,68	1,558	1,2624	298,0	0,860
1,0626	64,14	1,608	1,3023	355,0	0,501
1,1190	128,28	1,627			

Die letzte Lsg. war gesättigt an $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Die Löslichkeit des Gipses durchläuft zuerst ein Minimum, dann ein Maximum und nimmt schliesslich kontinuierlich ab. Die löslichkeitserniedrigende Wirkung der verschiedenen Sulfate auf Gips nimmt in der Reihe H^+ , Mg^{++} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , also mit steigendem Atomgewicht, zu. (The Journ. of Physical Chem. 10. 210—15. März. Bur. of Soils. U. S. Depart. of Agric. Washington. D. C.) SACKUR.

G. A. Blanc, *Untersuchungen über ein neues Element, das die charakteristischen, radioaktiven Eigenschaften des Thoriums aufweist*. (Cf. S. 1600.) Die Thermal-sedimente von Echaillon sind ungeheuer viel radioaktiver als Thorsalze; doch sind die Erscheinungen der induzierten Aktivität quantitativ die gleichen wie bei Th-Salzen (anfänglich konstante Aktivität; dann eine Halbierungszeit von 11 Stdn.; $\lambda = 0,0624$ bei dem Sediment, 0,0618 beim Thorhydroxyd, als zwei negativ geladene Stanniolstreifen 3 Tage lang der Wrkg. der Emanation beider Substanzen ausgesetzt waren; ferner gleiches Ansteigen der Aktivität bei der gleichen, kurzen Exposition, wenn beide Substanzen so dosiert werden, daß ihre Wrkg. dieselbe ist). Ein 48 Stunden lang durch die Emanation der Sedimente aktiviertes Pt-Blech wird 5 Minuten auf Rotglut erhitzt, um das ThA zu verflüchtigen. Dann ergibt sich λ zu 0,01083, während für Th 0,01084 gefunden wird. (Charakteristische Zeit ein wenig mehr als 1 Stunde; sonst zu 55 Minuten angegeben.) Vf. nimmt den von RAMSAY-HAHN vorgeschlagenen Namen Radiothor für das in den Sedimenten vermutete neue Element an. Das Radiothor dürfte kein Umwandlungsprod. des Thors sein. In den untersuchten Sedimenten war nicht die Spur Th nachzuweisen, und in der Umgegend ist kein einziges thorhaltiges Mineral bekannt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 349—55. 1/4.)* W. A. ROTH Greifswald.

Organische Chemie.

Joseph Howard Mathews, *Über die Beziehung zwischen elektrolytischem Leitvermögen, spezifischem Induktionsvermögen und chemischer Aktivität verschiedener*

Flüssigkeiten. Eine Berichtigung. Es werden einige Druckfehler berichtigt; die in dem früheren Ref. (S. 223) wiedergegebenen Zahlen werden hierdurch nicht berührt. (The Journ. of Physical Chem. 10. 216. März 1906. [Dezember 1905.] Lab. Phys. Chem. HARVARD College.) SACKUR.

Roland Scholl, *Konstitution der Nitrimine und Einwirkung von Phenylisocyanat auf Methylnitramin. I. Die Konstitution der Nitrimine.* Den bei der Einw. von salpetriger S. oder Stickstofftetroxyd auf gewisse Ketoxime, namentlich der Kampferreihe, entstehenden Verbb. hat Vf. Nitriminkonstitution zuerkannt; dem

Kampfernitrimin z. B. die Konstitution $C_6H_{11} \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ C=N-NO_2 \end{array} \right.$. Gegen diese Aufassung haben sich ANGELUCCI (LIEBIGS Ann. 341. 172; C. 1905. II. 824) und ANGELI und CASTELLANA (Atti R. Accad. dei Lincei Roma 14. 669; C. 1905. II. 623) gewendet. Diese Einwände widerlegt der Vf. im folgenden. Gegen Alkalien zeigen die Nitrimine kein übereinstimmendes Verhalten; sie werden entweder in NO_2 und Imine oder in salpetrige S. und Oxime gespalten. Die Nitrimine sind Pseudosäuren wie die Alkylnitramine und werden durch Alkalien in echte SS., die aci-Nitrimine, verwandelt. Sie liefern, wie die Alkylnitramine, zwei isomere Reihen von Alkylderivaten. Durch Reduktionsmittel werden die Nitrimine meist gespalten, zuweilen aber auch zu Hydrazinen reduziert. Sämtliche Nitrimine geben die THIELE-LACHMANNsche Rk. u. anscheinend auch die LIEBERMANNsche Rk. Das Kampfernitrimin zeigt bei letzterer keine andere Färbungen, so dafs sich hier nicht mit Bestimmtheit behaupten läfst, ob die genannte Rk. vorliegt. Der Übergang des Chlorpernitrosokampfers in den Pseudochlorpernitrosokampfer spricht ebenso sehr für die Nitraminformel, wie für die Nitrosohydroxylaminformel. Gegen letztere spricht, dafs die Nitrosohydroxylamine keine Pseudosäuren sind und nur eine Reihe von (O-) Alkylderivaten liefern. Die Nitrimine reagieren weder mit Diazomethan, noch mit Phenylisocyanat, haben also wahrscheinlich keinen stickstoffgebundenen Wasserstoff. Die von ANGELI u. CASTELLANA als Beweismittel gegen die Nitriminformel herangezogene B. von Kampfanazin bei der Reduktion des Kampfernitrimins, spricht, wie Vf. ausführt, viel eher für die Nitriminnatur. Auch die von den genannten Autoren gegen die HANTZSCHsche cyclische Formulierung der aci-Nitramine und aci-Nitrimine vorgebrachten Bedenken hält Vf. für widerlegt.

2. *Über die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Methylnitramin.* (Mitbearbeitet von Karl Holdermann.) Das Phenylisocyanat wurde nach den Angaben von MICHAEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 42. Anm.; C. 1905. I. 601) dargestellt, da das so erhaltene Prod. aktiver ist als das käufliche Präparat. Trägt man 3,4 g Methylnitramin in 5,5 g Phenylisocyanat ein und versetzt allmählich mit Ä., so erhält man α, α -Nitromethyl-*b*-phenylharnstoff, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(NO_2)CH_3$. Farblose Blättchen aus Aceton + PAc. beim Verdunsten. Sintern bei 68°. F. 74,5–75° unter Zersetzung, swl. in Chf., Lg. und Bzl., wl. in sd. Ä., zll. in Aceton. Zers. sich allmählich. Zeigt die LIEBERMANNsche Rk. Ä-NH₂ zers. bei gewöhnlicher Temperatur unter B. von Methylnitramin und Phenylharnstoff. Analog zerfällt der Nitromethylphenylharnstoff auch mit Anilin, er verhält sich also ebenso wie die Nitroalkylurethane. Die Verss., den Nitromethylphenylharnstoff durch Nitrierung von symm. Methylphenylharnstoff mit Äthylnitrat darzustellen, führten nur zu kernnitrierten Prodd. Trägt man 7,5 g Methylphenylharnstoff (aus Methylamin- und Phenylisocyanat) bei –5° in konz. H₂SO₄ ein und versetzt mit 5 g Äthylnitrat, so entsteht Methylnitrophenylharnstoff, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Fast farblose Säulen aus Eg. Färbt sich bei 190–200° gelb. F. 230–231°, ll. in h. A. u. Eg., wl. in W., orange-gelb l. in h., verd. NaOH. In gleicher Weise aber mit der

doppelten Menge Äthylnitrat entsteht *Methyldinitrophenylharnstoff*, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 206—207° unter Zers. nach vorherigem Sintern, gelbrot l. in k., verd. NaOH. (LIEBIGS Ann. 345. 363—84. 3/4. 1906. [12/12. 1905.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) POSNER.

Alfred Walter Stewart und Edward Charles Cyril Baly, *Die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution. I. Teil. Die chemische Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 1231.) Aus dem Vergleich verschiedener Ketoverbb. in Bezug auf Reaktionsfähigkeit und Absorptionsspektrum zieht Vf. folgende Schlussfolgerungen. Die Reaktionsfähigkeit einer Carbonylgruppe liegt nicht in dieser selbst, sondern wird hervorgerufen durch die Wrkg. benachbarter Atome, welche die Carbonylgruppe zu einer „nascierenden“ machen. Diese Einw. kann in Form einer Tautomerie stattfinden oder aber als eine Modifikation der Tautomerie, bei welcher keine wirkliche Verschiebung eines Wasserstoffs von einem Atom zu einem anderen, sondern nur eine intraatomige Störung des Systems $-\text{CH}_2 \cdot \text{CO}-$ vorhanden ist (*Isorropesis*). Wenn die Möglichkeit der B. eines nascierenden Carbonyls ausgeschlossen ist, ist die Carbonylgruppe „inaktiv“, d. h. die gewöhnlichen Ketonrkk. finden nicht statt. In der vorliegenden Abhandlung sind folgende Verbb. zum Vergleich herangezogen: *Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Pinakolin, Methylhexylketon, Methylnonylketon, Acetessigester, Lävulinsäureester, Brenztraubensäureester, Diäthylacetessigester, Acetonylacetone, Acetondicarbonsäureester u. Kampferchinon.* (J. Chem. Soc. London 89. 489—501. März. London. Univ. College. Organ. und Spektroskop. Lab.) POSNER.

H. Ley u. K. Schaefer, *Über Silberoxide von Säureamiden und Säureimiden II.* Frühere Arbeiten der Vff. behandelten das Verhalten der Merkurisäureamide und Imide (vgl. z. B. Z. f. physik. Ch. 42. 690; C. 1903. I. 756), die in Lsgg. eine sehr geringe Hg-Ionenkonzentration erwiesen hatten. Bei einer gewissen Ähnlichkeit des Ag in elektrochemischer Hinsicht schien man ein ähnliches Verhalten der entsprechenden Ag-Verbb. erwarten zu müssen. Die Vff. untersuchten zunächst das *Ag-Succinimid*, das sie folgendermaßen herstellten. In eine Lsg. von 1 Mol. AgNO_3 und $1\frac{1}{4}$ Mol. Succinimid (ca. $\frac{1}{2}$ -n.) wurde 1 Mol. KOH-Lauge tropfenweise eingetragen. Dabei entstand ein dunkler, bald weiß werdender Nd., der aus h. W. mit etwas Succinimid umkristallisiert wurde. Das Ag-Succinimid zeigt in Lsg. die Rkk. des Ag-Ions und schwach alkal. Rk. Zur Aufklärung der Dissociationsverhältnisse wurden Leitfähigkeitsmessungen und Spannungsmessungen an Ketten wie Ag, gesättigte Lsg. von $\text{AgNC}_4\text{H}_4\text{O}_3$ gegen die $\text{AgCl}(\text{AgNO}_3)$ -Elektrode bei 25° gemessen. Die Leitfähigkeit für $v = 32, 64, 512, 1024, A = 24,6, 27,7, 33,1, 36,1$ zeigt, daß die Dissoziation geringer ist als die von Ag-Salzen wie Ag-Acetat. Der Verlauf der Werte erinnert an diejenigen hydrolytisch gespaltener, aus schwachen SS. und Basen bestehender Salze. Es zeigt sich aber, daß Hydrolyse in nennenswertem Betrage nicht vorliegen kann. Bei 25° berechnet sich die Ag-Ionenkonzentration für die gesättigte Lsg. zu $7,7 \times 10^{-3}$. Nach den elektrometrischen Messungen ist die Ag-Ionenkonzentration nur halb so groß wie der aus den Leitfähigkeitsmessungen berechnete Wert. Daraus schlossen die Vff. auf das Vorhandensein anderer nicht elektromotorisch tätigen Ionen, wie $[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N})_2]$. Auf die Komplexität scheint auch die Zus. des festen Salzes hinzuweisen, das einen Wassergehalt von 2 Mol. hat. Die einfachsten Moleküle müssen danach die Zus. $(\text{AgNC}_4\text{H}_4\text{O}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ haben, und das Komplexsalz besteht wahrscheinlich aus 1. $\text{AgN}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3)$ und 2. $\text{AgO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO})$. Möglicherweise lagert l. in wss. Lsg. W. an und wird so zur Base ähnlich wie NH_3 .

Als weiteres Beispiel einer tautomer reagierenden S. wurde das $AgNO_3$ untersucht. Die spezifische Leitfähigkeit der Lsg. bei 25° ergab sich zu 0,002089 für ein in der Kälte entstandenes, zu 0,002091 für ein umkristallisiertes Salz, die Löslichkeiten ergaben sich zu 0,0263, resp. 0,0264 Mol. im l. Der Dissociationsgrad der gesättigten Lsg. berechnet sich zu 0,53. (Wanderungsgeschwindigkeit des $NO_3^- = 70,6$.) Das Löslichkeitsprod. $[Ag^+][NO_3^-]$ berechnet sich zu $2,4 \times 10^{-4}$, AREGG, PICK fanden durch Potentialmessungen $2,1 \times 10^{-4}$. Die geringe Dissociation des $AgNO_3$, die gegenüber dem Silberacetat als Ausnahme von der „Parallelitätsregel“ erscheint, ist am besten durch die Annahme zu erklären, daß neben der n. dissociierten Ag-O-Form das wenig dissocierte N-Salz analog wie beim Hg-Nitroform vorhanden ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 973; C. 1905. I. 1132). In verd. Lsgg. des $NaNO_3$ ist eine erhebliche Komplexbildung des $AgNO_3$ nicht vorhanden. Daß $AgNO_3$ wie ein swl. Salz durch Zusatz eines gleichen Anions in n. Weise beeinflusst wird, bestätigen die Messungen der EMK. einer Konzentrationskette. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1259—66. 21/4. [22/3.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.)

MEUSSER.

H. D. Dakin, *Bildung von Glyoxylsäure*. (Vgl. S. 822.) Kreatin u. Kreatinin liefern bei der Oxydation mit H_2O_2 große Mengen von Glyoxylsäure. Geringere Mengen enthält man auch aus Glykolsäure, Sarcosin, Betain, Hippursäure. Ein wenig Glyoxylsäure bildet sich auch, wenn Dextrose oder Pepton mit einem Überschuß von H_2O_2 mit einer Spur Eisensulfat behandelt werden. Zum Nachweis der Glyoxylsäure wurden das Ca-Salz, das Phenylhydrazon, die Anilinoxalatprobe (PERKIN und DUPPA), wie auch die Rkk. mit Skatol, Indol und Tryptophan angewendet. Vorteilhafter als das Phenylhydrazon der S. ist zur Identifizierung die Verb. mit Aminoguanidin anzuwenden: $NH_2 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO_2H$, kristallisiert aus W. in schönen Nadeln, mit Kristallwasser; ll. in SS. und Alkalien. F. gegen 155° (ohne Kristallwasser). Eine Substanz, die die Glyoxylrk. gibt, bildet sich leicht bei der Autooxydation von wss. Lsgg. von Glykokoll, Kreatin und Kreatinin. Obgleich geringe Mengen von Glyoxylsäure aus Blut, Leber, Muskel, Urin isoliert werden können, wie auch aus Kulturlsgg., in welchen Bakterien oder Schimmel wachsen, ist es nicht sicher, daß sie ein direktes Prod. des Zellstoffwechsels ist. Die von EPPINGER (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 492; C. 1905. II. 154) vorgeschlagene Glyoxylrk. im Urin ist nicht zuverlässig. Die Ggw. von Glyoxylspuren im Urin dürfte auf die Oxydation von Kreatinin zurückzuführen sein. Zusatz von H_2O_2 zu Urin veranlaßt die B. einer beträchtlichen Menge von Glyoxylsäure. (Journ. of Biol. Chem. 1. 271—78. März. [22/1.] Lab. von C. A. HERTZ.)

RONA.

P. A. Levene, *Glykokollpikrat*. Zu 1 Teil Glykokoll, gel. in h. W., werden 4 Gewichtsteile Pikrinsäure, gel. in A., zugefügt; in der Kälte scheiden sich schwach gelbliche Blättchen aus. Aus W. umkristallisiert, F. 190°. Zus.: $C_8H_8NO_8 \cdot C_6H_8N_3O_7$. Die Verb. ist zur Trennung eines Glykokoll-Alanin-Gemisches geeignet. (Journ. of Biol. Chem. 1. 413—14. März. [16/1.] ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.)

RONA.

Aristides Kanitz, *Die Affinitätskonstanten einiger Eiweißspaltungsprodukte*. Die Spaltungsprodd. sind wie die Muttersubstanz amphoter. Durch Unters. immer komplizierterer Spaltungsprodd. kann man vielleicht schliesslich etwas über die — bisher noch unbekanntes — Verhältnisse des Eiweißes selbst aussagen. Vf. untersucht das *Lysin*, *Arginin* und namentlich das *Histidin* bei 25°. Alle drei bilden auch mit zwei Äquivalenten S. Salze. Das Verhältnis der KK. als S. und als Base zum Ionenprod. des W. ergibt sich für die erste und die zweite Basen-

dissociation aus der gleichen Formel, wenn auch mit geringerer Genauigkeit, da einige Korrekktionsgrößen schwierig zu bestimmen sind. Im Prinzip ist die Zuckerinversion der Esterkatalyse als Mittel zur Best. der H⁺-Konzentration vorzuziehen. Die Schärfe des Umschlags des Phenolphthaleins leidet durch die Ggw. der Hexonbasen. Die Best. der OH⁻-Konzentration durch Esterverseifung führt den Vf. nicht zu brauchbaren Resultaten. Bei der Leitfähigkeitsmethode kann die Hydrolyse der Histidinsalze nur in relativ konz. Lsgg. durch Zusatz von Histidin zurückgedrängt werden, für verd. Lsgg. leitet das Histidin zu gut, und Vf. muss das Leitvermögen des nicht hydrolysierten Salzes per analogiam finden (Tetramethyldiamindichlorid).

Für das Histidinhydrochlorid ergibt sich $\frac{K_b}{K_{10}}$ zu $5,1 \times 10^5$, $\frac{K_1}{K_w} = 2,0 \times 10^5$; $\frac{K_{bb}}{K_{10}}$ (K_{bb} = zweite Basendissociationskonstante) steigt von 50 bis 110. Aus der Methylacetatkatalyse ergibt sich 68. Aus Beobachtungen mit dem sehr wenig hydrolysierten Histidinhydrochlorid folgt $\frac{K_b}{K_w} = \text{ca. } 3 \times 10^5$.

Arginindinitrat zersetzt sich bei 148–150°, Lysindichlorid bei 198–202°. Das Monochlorid, bzw. Mononitrat scheint nicht merkbar hydrolysiert zu sein, was aus Bestat. der Leitvermögen sowie aus dem Unvermögen, Methylacetat merklich zu spalten, hervorgeht. Das Arginin besitzt keine Säureeigenschaft. Für das Lysin-dichlorid ergibt sich aus Katalyseverss. $\frac{K_{bb}}{K_w}$ zu 150, ähnlich aus Leitvermögensmessungen; für Arginindinitrat ist der Wert 204.

Hystidin ist der Stoff, bei dem bis jetzt die Eigenschaft als Base und S. zugleich am meisten entwickelt gefunden ist. Vergleicht man die Werte für Leucin und Lysin, so vergrößert der Eintritt der zweiten Aminogruppe die K_b des Leucins auf das 5×10^4 -fache, während K_1 nur 10 mal kleiner geworden ist. Da das Guanidin eine starke Base ist, ist es nicht verwunderlich, dass die Amino-valeriansäure durch Eintritt der Guanidgruppe jeden Säurecharakter verliert. K_{bb} ist stets wesentlich kleiner als K_b :

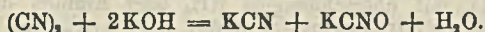
25°	Histidin	Arginin	Lysin
Erste Basen-Dissociationskonstante .	$5,7 \times 10^{-9}$	$< 1,0 \times 10^{-7}$	$< 1,0 \times 10^{-7}$
Zweite Basen-Dissociationskonstante	$5,0 \times 10^{-13}$	$2,2 \times 10^{-13}$	$1,1 \times 10^{-12}$
Säuren-Dissociationskonstante . .	$2,2 \times 10^{-9}$	$> 1,11 \times 10^{-14}$	ca. $1,2 \times 10^{-12}$

(Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 476–95. 25/4. [21/3.] Leipzig. Chem. Abt. d. physiol. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. von Barta, *Über das Kohlenoxybromid*. Vf. prüft zunächst die älteren Verf., nach denen angeblich *Kohlenoxybromid* entstehen soll. Nach der Methode von EMMERLING und LENGYEL durch Oxydation von Chlf. durch Kaliumdichromat u. H₂SO₄ lassen sich nur äußerst geringe Mengen des Körpers gewinnen, die durch Überführung in Kristallviolett nachgewiesen wurden. Die Hauptk. ist die B. von CO₂, H₂O und Brom. Dann wurde das BESSONSCHE Verf., Erhitzen von Borbromid mit Phosgen auf 150°, geprüft. Zu diesem Zweck gibt Vf. ein praktisches Verf. zur Darst. von *Borbromid* an, das darin besteht, dass man Brom über ein im Verbrennungssofen erhitztes Gemisch von 10 g Bor u. 1 g Magnesium leitet. (Rauchende Fl., Kp. 90,6°.) Auch das BESSONSCHE Verf. liefert höchstens Spuren von Kohlenoxybromid. Es entstehen dabei andere, anscheinend noch unbekannte Prodd.: ein bei –100° noch nicht verflüssigtes Gas und eine bei –20° sd. Fl. Die höher sd.

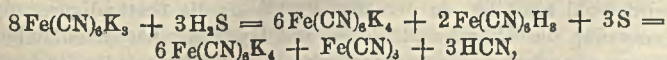
Prodd. erwiesen sich als untrennbare Gemische. Kohlenoxysulfid reagiert mit Brom schwierig u. nur unter B. von Bromschwefel u. Kohlenoxyd, mit Antimontribromid gar nicht. Auch aus Kohlenoxyd u. Brom entstehen keine nennenswerten Mengen Oxybromid. Schliesslich gelang die Darst. des gesuchten Körpers durch Erhitzen von 100 g Tetrabromkohlenstoff mit 90 ccm konz. H_2SO_4 (97—99%ig) auf 150 bis 160°. Die überdestillierte Fl. wird durch Schütteln mit Quecksilber u. schliesslich mit Antimonpulver von Brom befreit. Das reine *Kohlenoxydbromid*, $COBr_2$, ist eine farblose, schwere, an der Luft rauchende Fl. vom Kp. 64—65°. Sie wird bei der Dest. wenig, bei Rotglut völlig zers. K. W. wirkt nur langsam ein, Quecksilber fast gar nicht. Die Dämpfe greifen Kautschuk stark an. D^{16} . 2,45. Bei Ggw. einer Kontaksubstanz, wie $ZnBr_2$ oder $AlBr_3$, bildet es violette Farbstoffe der Kristallviolettgruppe, ohne die Kontaksubstanz dagegen z. B. mit Dimethylanilin nur p-Bromdimethylanilin. (LIEBIGS Ann. 345. 334—53. 3/4. 1906. [19/11. 1905.] Berlin. Anorg. Lab. der Techn. Hochschule und Budapest. I. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Theodor Wallis, *Über die Synthese des Cyans und Cyanwasserstoffs aus den Elementen*. Die in den Lehr- und Handbüchern verbreitete Angabe, dass MORREN Cyan erhalten habe, als er Induktionsfunken zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre überspringen liess, ist ungenau. MORREN hat anscheinend nicht mit Induktionsfunken, sondern mit Flammenbogen gearbeitet. Hierbei entsteht aber kein Cyan. Auch mit Induktionsfunken entsteht kein Cyan, wohl aber bei Ggw. von Wasserstoff Cyanwasserstoff. In grösserer Menge entsteht letzterer noch aus einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff mit dem Flammenbogen. Freies Cyan entsteht nicht als primäres Prod. aus den Elementen, sondern als Zersetzungsprod. von HCN z. B. im Hochofen. Zur Erkennung von Cyan neben HCN leitet man das Gas durch angesäuerte $AgNO_3$ -Lsg., die Cyan kaum absorbiert. Die absorbierten Spuren kann man nach dem Abfiltrieren des $AgCN$, durch Fällen des Silbers mit Schwefelammonium, Eindampfen der Fl. mit etwas NaOH und Rk. auf Rhodan nachweisen. Zur quantitativen Best. leitet man das Gasgemisch in Alkalilauge, auf die Cyan nach folgender Gleichung einwirkt:



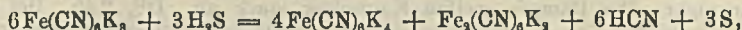
Dann wird in einem aliquoten Teil der Cyanwasserstoff titriert. Die Titration ergibt die Gesamtmenge des absorbierten HCN und die der Hälfte des vorhandenen Cyans entsprechende, beim Einleiten in KOH entstandene Menge HCN. Das Cyan des Cyanats wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in Ammoniak übergeführt u. dieses in titrierte S. überdestilliert. Man kann auch die zu untersuchenden Gase in Ammoniak leiten, das Cyanid titrieren und das Cyanat durch Eindampfen in Harnstoff überführen und diesen wägen. Nach den gebräuchlichen Darstellungsmethoden erhält man fast stets Cyan, das HCN enthält. Reines Cyan entsteht aus $Hg(CN)_2$, $AgCN$ oder Oxamid und P_2O_5 , wenn man das Gas über mit Silberlsg. befeuchtete Watte streichen lässt. (LIEBIGS Ann. 345. 353—62. 3/4. Halle. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

D. Venditori, *Über die Reduktion von Ferricyankalium*. Nach WILLIAMSON (LIEBIGS Ann. 57. 237) verläuft die Einw. von H_2S auf Ferricyankalium nach der Gleichung:



d. h. 100 Tle. Ferricyankalium müfsten 83,91 Tle. Ferrocyanalium und 10,17 Tle.

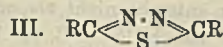
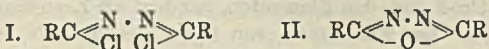
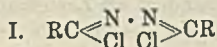
eines Rückstandes ergeben. Nach Vf. liefert Ferricyankalium mit H_2S langsam in der Kälte, rasch in der Wärme neben Ferrocyanalium einen zunächst grünlichen, dann hellblauen Nd., der, von anhaftendem Schwefel befreit, bei der quantitativen Analyse sich als *Ferrocyanferrokalium*, $Fe_3(CN)_6K_3$, erwies. Die gleiche Verb. hinterbleibt auch nach ERLÉNMEYER bei der Darst. von HCN aus Ferrocyanalium durch verd. H_2SO_4 . Liefert beim Kochen mit KOH-Lsg. $Fe(OH)_3$, u. in Lsg. geht Ferrocyanalium. Quantitative Verss. ergaben, daß aus 100 Tln. Ferricyankalium 71,28 bis 73,9 Tle. Ferrocyanalium u. 17,82—18,4 Tle. $Fe_3(CN)_6K_3$ entstanden. Danach verläuft die Reduktion von Ferricyankalium durch H_2S entsprechend der Gleichung:



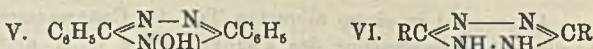
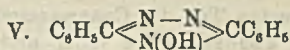
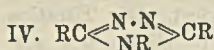
nach der man aus 100 Tln. $K_3Fe(CN)_6$ 74,57 Tle. $K_4Fe(CN)_6$ u. 17,52 Tle. $Fe_3K_3(CN)_6$ zu erwarten hätte. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 370—73. 1/4.)*

ROTH-Breslau.

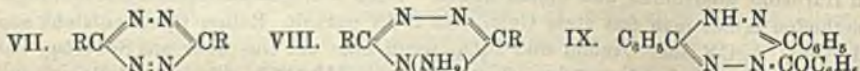
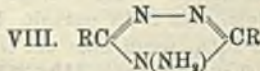
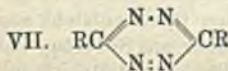
R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyclische Verbindungen*. XIX. Abhandlung. *Über Dihydrazidchloride*. *Dihydrazidchloride* (Formel I.) entstehen, entsprechend der B. von Amid- und Imidchloriden bei Einw. von PCl_5 auf die sekundären s. Säurehydrazide, $RCONHNHCOR$ oder $RC(OH):N:N:C(OH)R$, in guter Ausbeute. Daneben werden noch die entsprechenden *Furodiazolabkömmlinge* (Formel II.) erhalten, die in überwiegender Menge oder fast ausschließlich sich bilden, wenn kein Überschufs an PCl_5 angewandt wird. *Phosphoroxchlorid* führt Dibenzoylhydrazin quantitativ in Diphenylfurodiazol über, das bis 200° durch PCl_5 nicht angegriffen wird. *Thionylchlorid* verwandelt die sekundären s. Säurehydrazide ebenfalls in Furodiazole.



Die Dihydrazidchloride, deren erster Repräsentant von GÜNTHER (LIEBIGS Ann. 252. 64) beschrieben worden, gehen bei längerem Erhitzen mit W. oder wss. A., schneller beim Kochen mit wss. oder alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. in die entsprechenden Furodiazole über. Beim Erhitzen mit P_2S_5 geben sie die entsprechenden *Thiodiazole* (Formel III.), mit überschüssigem NH_3 oder Aminen die entsprechenden *Pyrrodiazole* (Formel IV.) Hydroxylamin liefert ein Derivat der bisher noch nicht

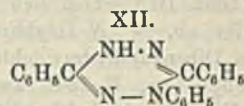
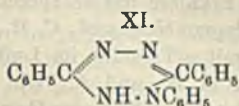
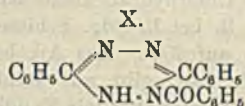


bekannten *N-Oxyppyro-bb₁-diazole*, das *N-Oxydiphenylpyrro-bb₁-diazol* (Formel V.). Mit Hydrazinhydrat entstehen stets *v-Dihydrotetrazine* (VI.), die, identisch mit den von PINNER dargestellten Verb., sich zu den entsprechenden *Tetrazinen* (VII.), besonders mit Amylnitrit oxydieren lassen. Letztere entstehen auch als Nebenprod.

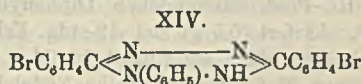
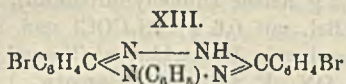


bei der Darst. der *v-Dihydrotetrazine*. Die von PINNER beobachtete Umlagerung von *v-Dihydrotetrazinen* in *s-Dihydrotetrazine* scheint, nach Verss. beim Di-*p*-bromphenyl-*v*-dihydrotetrazin, besonders leicht in alkoh. Lsg. unter dem Einfluß von HCl-Gas vor sich zugehen. Die von PINNER (LIEBIGS Ann. 297. 238) in Möglichkeit gezogene Annahme, daß es sich hierbei um Aminopyrrodiazole (Formel VIII.) handele, wird wohl hinfällig, da derartige Verb. als die beständigeren doch direkt bei der Umsetzung der Dihydrazidchloride mit Hydrazin hätten entstehen müssen. — Beim Zusammenschmelzen von Benzhydrazid mit Dibenzoylhydrazidchlorid entsteht eine Verb. $C_{21}H_{16}ON_4$, die ein *Benzoyldiphenyl-s-dihydrotetrazin* (Formel IX.)

darstellt, wie aus einem Vergleich mit dem synthetisch gewonnenen *Benzoyldiphenyl-v-dihydotetrazin* (Formel X.) und aus ihrem Verhalten bei der Spaltung im Einschmelzrohr bei 130—140° — B. von *Diphenyl-s-dihydotetrazin* neben *Benzoesäure* — hervorging.



Bei Einw. von Phenylhydrazin auf Dibenzhydrazidchlorid in alkoh. Lsg. entstehen 2 Körper, von denen der eine, F. 126°, die Formel des *Triphenyl-v-dihydotetrazins* (Formel XI.) und der andere, F. 263°, die Formel des *Triphenyl-s-dihydotetrazins* (Formel XII.) besitzen dürfte. In Einklang damit steht, daß der niedriger schm. Körper beim Kochen mit alkoh. HCl in das Isomere, F. 263°, überging. Letzteres liefert mit HNO₃ Diphenylpyrrodiazol, analog dem von PINNER (l. c.) beobachteten Übergang von s. Dihydotetrazinen in Pyrrodiazole, unter Abspaltung des NC₆H₅-Restes. *Triphenyl-v-dihydotetrazin* gibt mit HNO₃ Diphenylfurodiazol. — *Di-p-brombenzhydrazidchlorid* liefert in alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin sofort das Umlagerungsprodukt, das *Phenyl-dibromphenyl-s-dihydotetrazin* (Formel XIII.), während bei Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel das gefärbte isomere *Phenyl-dibromphenyl-v-dihydotetrazin* (XIV.) entstand, das mit alkoh. HCl in das erstgenannte Isomere überging.



Mit Natriumalkoholaten liefern die Dihydrasidchloride in alkoh. Lsg. die den Imidoäthern entsprechenden *Dihydrasidoäther*, RC(OC₂H₅):N:N:C(OC₂H₅)R, die durch Mineralsäuren erst bei höherer Temperatur in S., Hydrazin und A. gespalten werden und mit alkoh. NH₃ im Bombenrohr bei 200° Pyrrodiazol geben. — Bei Verss., Benzhydrazidchlorid aus Benzhydrazid zu gewinnen, entstand im wesentlichen *Diphenylpyrrodiazol* neben einem phosphorhaltigen Körper, C₁₁H₁₀O₃N₂P, vielleicht der Formel P:(NHNCOCC₆H₅)₂(C₆H₅CONHNH). (J. f. pr. Chem. [2] 73. 277—87. 24/3. Heidelberg. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Breslau.

R. Stollé u. Karl Thomä, *Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyclische Verbindungen. XX. Abhandlung. Über Dibenzoylhydrazidchlorid* (vergl. vorsteh. Ref.). *Dibenzoylhydrazidchlorid*, C₁₄H₁₀N₂Cl₂ = C₆H₅C(Cl):N:N:(Cl)CC₆H₅. B. beim Erwärmen von bei 100° getrocknetem, mit PCl₅ (3—4 Mol.) gut gemischem Dibenzoylhydrazin (1 Mol.) gegen 110° neben *Diphenylfurodiazol*, F. 137° (Ausbeute 80% des angewandten Hydrazins). Kleine Prismen (aus A.), F. 123°; ll. in Ä., h. A., weniger leicht in k. A. und Pae., unl. in W. Wird bei längerem Kochen mit W. zu Diphenylfurodiazol zers. Letzteres entsteht auch in Form der AgNO₃-Doppelverb. beim Erhitzen der alkoh. Lsg. mit alkoh. AgNO₃-Lsg., wie schon GÜNTHER (LIEBIGS Ann. 252. 58) gezeigt hat. — *Diphenylthiodiazol*, C₁₄H₁₀N₂S (Formel III im vorsteh. Ref.; R = C₆H₅). B. beim Erhitzen von Dibenzoylhydrazidchlorid mit der dreifachen Menge P₂S₅ im Vakuum auf 200°. Aus A. Blättchen, F. 141—142°. — *Diphenylpyrrodiazol*. B. bei 6-stdg. Erhitzen von 2 g Dibenzoylhydrazidchlorid mit alkoh. NH₃ im Einschmelzrohr auf 180° (Ausbeute 1,2 g) neben Diphenylfurodiazol. — *Triphenylpyrrodiazol*, C₂₀H₁₅N₃ (Formel IV. im vorst. Ref.; R = C₆H₅). Bei etwa 1/2-stdg. Erhitzen von Dibenzoylhydrazidchlorid

(1 Mol.) mit Anilin (4 Mol.) im Luftbade auf 170°. Aus A. farblos, beim Absaugen sich verfilzende Nadelchen, F. 292° [PELLIZZARI und ALCIATOBE (Gaz. chim. ital. 31. II. 130; C. 1901. II. 1013): 304—305°], swl. in k., wl. in h. A., fast unl. in Ä. und W., l. in sd. Mineralsäuren; beim Erhitzen unzers. flüchtig. Aus der h. Lsg. in konz. HCl scheid sich beim Erkalten das entsprechende Chlorhydrat, kleine Kristalle, ab. — *N-Tolyldiphenylpyrro-bb₁-diazol*, C₂₁H₁₇N₃. B. bei 1/2-stdg. Erhitzen von Dibenzoylhydrazidchlorid mit o-Toluidin im Luftbade auf 200°. Aus Alkohol Schüppchen, F. 184°, kaum l. in W. und Ä. Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. AgNO₃-Lsg. Ag-haltige Nadelchen, F. 278° unter Gasentw. Das analog mit Xylidin gewonnene entsprechende *Xylyldiazol*, C₂₁H₁₉N₃, bildet glänzende, sich verfilzende Nadelchen, F. 252°, l. in A., kaum l. in W. und Ä. Die alkoh. Lsg. gibt mit AgNO₃-Lsg. einen weissen Nd.

N-Oxydiphenylpyrro-bb₁-diazol, C₁₄H₁₁ON₃ (Formel V. im vorst. Ref.). B. bei 6-stdg. Erhitzen von Dibenzoylhydrazidchlorid mit Hydroxylamin in alkoh. Lsg. am Rückfluskkühler. Aus wenig absolutem A. Prismen, F. 185—186°, kaum l. in W., l. in A., Ä. und Bzl., verd. Alkalien und NH₃; aus diesen Lsgg. durch SS. wieder fällbar. AgNO₃-Lsg. erzeugt eine Trübung, bei Ggw. von wenig, NH₃ einen im Überschuss von NH₃ und in verd. HNO₃ l. Nd. Mit alkoh. AgNO₃-Lsg. entsteht bei Zusatz von wenig alkoh. NH₃ das zuerst von MITSCHERLICH (LIEBIGS Ann. 9. 413) beschriebene Salz Ag(NH₃)₂NO₃. — *Diphenyl-v-dihydrotetrazin*, C₁₄H₁₃N₄. B. bei 1-stdg. Erhitzen von 5 g Dibenzoylhydrazidchlorid in absolut alkoh. Lsg. mit 3 g Hydrazinhydrat am Rückfluskkühler (Ausbeute 1,6 g u. an dem durch Oxydation des Rk.-Prod. entstandenen Diphenyltetrazin 1,2 g neben Diphenylfurodiazol), F. 192°. Liefert (0,5 g) bei 12-stdg. Erhitzen in Bzl. mit 0,6 g C₆H₅COCl und 1 g calcinierter Soda am Rückfluskkühler das entsprechende *Benzoylderivat* (Formel X. im vorst. Ref.), aus Bzl. gelbe Nadelchen, C₂₁H₁₆ON₄, F. 208° unter Gasentw., l. in A. und Bzl., weniger l. in Ä., unl. in W., SS. u. Alkalien. Liefert in alkoh. Lsg. mit alkoh. AgNO₃-Lsg. eine gelbe, in überschüssigem NH₃ l. Ag-Verb. Das isomere *Monobenzoyldiphenyl-s-dihydrotetrazin*, C₂₁H₁₆ON₄ (Formel IX. im vorst. Ref.), entsteht beim Erhitzen eines innigen Gemisches gleicher Teile von Dibenzoylhydrazidchlorid und Benzhydrazid auf 130—135°. Aus absolutem A. farblose Kristalle, F. 240°, l. in A., wl. in Ä., etwas l. in h. W., leichter l. in verd. Alkalien u. NH₃. Die Lsg. in wenig NH₃ gibt mit AgNO₃ — und ebenso die alkoh. Lsg. — einen weissen, im überschüssigen NH₃ l. Nd. Spaltet sich bei längerem Erhitzen mit alkoh., wss. HCl im Einschmelzrohr auf 130—140° in das *Diphenyl-s-dihydrotetrazin*, F. 258°, und *Benzoessäure*. — *Triphenyl-s-dihydrotetrazin*, C₃₀H₁₈N₄ (Formel XII. im vorst. Ref.). B. neben dem isomeren *Triphenyl-v-dihydrotetrazin* (s. u.) beim 1/2-stdg. Erhitzen von 10 g Dibenzoylhydrazidchlorid in absolutem A. mit 12 g Phenylhydrazin am Rückfluskkühler. Farblose Kristalle, F. 263°, unl. in W., wl. in verd. SS. und wl. in A., beständig gegen verd., sd. HCl. Reduziert bei längerem Kochen FEHLINGSche Lsg. Gibt in alkoh. Lsg. mit alkoh. AgNO₃-Lsg. und wenig NH₃ einen weissen, in überschüssigem NH₃ l. Nd. HNO₃ führt in *Diphenylpyrrodiazol*, F. 189°, über. — *Triphenyl-v-dihydrotetrazin*, C₃₀H₁₈N₄ (Formel XI. im vorst. Ref.). Aus A. durch W. goldglänzende Nadeln, F. 126°, ll. in A., Ä. und organischen Solvenzien, unl. in W. Liefert mit verd. Mineralsäuren Salze (Chlorhydrat, ll. in A., unl. in Ä. u. k. W., zers. sich in sd. W.). Die alkoh. Lsg. wird durch alkoh. AgNO₃-Lsg. reduziert. Spaltet sich bei längerem Kochen mit verd. HCl; mit alkoh. HCl geht es in das Isomere, F. 263°, über. HNO₃ spaltet zu *Diphenylfurodiazol*. — *Dibenzhydrazidoäther*, C₁₃H₂₀O₂N₂ = C₆H₅C(OC₂H₅):N:N:C(OC₂H₅)C₆H₅. B. Eine aus 0,83 g met. Na und absolutem A. bereitete Alkoholatlag. wurde, mit 5 g fein zerriebenem Dibenzoylhydrazidchlorid gemischt, bis zur schwach alkal. Rk. erhitzt. Neben Diphenylfurodiazol farblose Oktaeder des Äthers, F. 83—84°, ll. in A. und

Ä., unl. in W. und sehr beständig, selbst gegen sd. W. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 288—300. 24/3. Heidelberg. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

P. Gaubert, *Über den Zustand von Farbstoffen in künstlich gefärbten Kristallen.* Im Anschluß an frühere Unterss. (S. 930 u. 1095) löste Vf. 12 g *Phthalsäure* in 1 l h. W. mit bekanntem Methylenblaugehalt und liefs durch Abkühlung sich gefärbte Kristalle bilden. Wurden dabei bis auf die Temperatur die Kristallisationsbedingungen genau gleich gehalten, u. bezeichnet C_1 den *Methylenblaugehalt* in 1 g Fl., C_2 den in 1 g Phthalsäure, so erwies sich C_1/C_2 in allen Fällen fast gleich, woraus zu schliessen ist, dafs das Methylenblaumolekül in der Fl. wie in der Phthalsäure sich im gleichen Zustande befindet, dafs also in letzterem Falle eine feste Lsg. vorliegt. Zu gleichen Resultaten führten Verss. mit Harnstoffnitrat u. Methylenblau. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 936—38. [17/4.*]) HAZARD.

P. Pfeiffer u. J. Monath, *Über Nitrostilbene.* Vor kurzem haben SACHS und HILPERT (S. 1167) die Darst. des *2-Nitrostilbens* aus dem *2,4-Dinitrostilben* (THEILE, ESCALES, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2842; C. 1901. II. 989) beschrieben. In abgeänderter Form haben die Vff. die gleiche Synthese ausgeführt. — Ebenso wie *2,4-Dinitrotoluol* kondensieren sich auch *2,6-Dinitrotoluol* u. *2,4,6-Trinitrotoluol* mit Benzaldehyd zu *2,6-Dinitrostilben*, bzw. *2,4,6-Trinitrostilben* (GSCHWIND, Diesert. Genf, 1904). — 5 g salzsaures Nitroaminostilben werden in 35—40 cem halbv. HCl bei 0° mit einer Lsg. von 3 g NaNO_2 in 10 cem Wasser diazotiert, das ausgeschiedene, bei 105—110° verpuffende Diazoniumchlorid wird abfiltriert und in alkoh. Suspension mit einer alkal. Zinnoxidullsg. reduziert, die aus 4,5 g SnCl_4 in 10 cem W. uttd konz. KOH bis zur Lsg. des anfangs gebildeten Nd. hergestellt wird. Durch Zers. des Sn-Salzes mit H_2S wurde des *2-Nitrostilben*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gewonnen; gelbe Nadeln aus A.; F. 78°. — Durch 2-stdg. Erhitzen von 5 g *2,6-Dinitrotoluol* mit 3,5 g Benzaldehyd und 10 Tropfen Piperidin auf ca. 130° wird das *2,6-Dinitrostilben*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, dargestellt; gelbe Nadeln aus Bzl., F. 86°. — 10 g *2,4,6-Trinitrotoluol*, 4,8 g Benzaldehyd und 10—15 g Piperidin geben bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade das *2,4,6-Trinitrostilben*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$; F. 158°. — *Benzoladditionsprod.* Hellgelbe Tafeln oder Blättchen, verwittern an der Luft. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1304—6. 21/4. [26/3.] Zürich. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

A. Pochettino, *Über das photoelektrische Verhalten des Anthracens.* Vf. untersucht drei Proben, die verschiedene Eigenfarbe u. bei der Bestrahlung mit elektrischem Licht verschiedene Fluoreszenzfarbe zeigen. Das reinste Präparat (Ludwigshafen) ist rein weifs und fluoresziert violett. Beim Bestrahlen werden Elektronen ausgesandt. Die Meßvorrichtung ähnelt ganz den bei der Unters. der Radioaktivität gebräuchlichen. Der photoelektrische Effekt nimmt mit der Zeit ab, erscheint aber nach dem Aufbewahren im Dunkeln wieder in alter Stärke. Die Vorgänge komplizieren sich durch die Umwandlung in Dianthracen (LUTHER-WEIGERT, Z. f. physik. Ch. 51. 297 und 53. 385; C. 1905. I. 1152; II. 1635); es soll untersucht werden, ob das Dianthracen ebenfalls einen photoelektrischen Effekt zeigt. In geschmolzenem Zustande zeigt sich das Nachlassen des photoelektrischen Effekts nicht oder nur ganz schwach. Auch ist der Effekt wegen der größeren Homogenität des Körpers weit höher. Vf. kann einen Einfluß eines magnetischen Feldes nachweisen. Die Leitfähigkeit der Luft ist, wenn die Kraftlinien senkrecht zur Emissionsrichtung verlaufen, um ca. 10% schwächer als ohne Feld. Im Vakuum löst sich das Anthracen positiv auf. In Bzl. gel. Anthracen zeigt denselben photoelektrischen Effekt, *Phenanthren* ebenfalls, aber etwas schwächer. Hier sind die

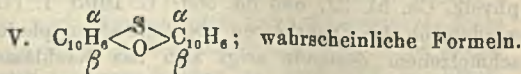
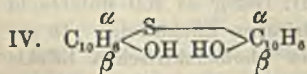
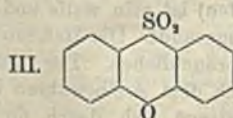
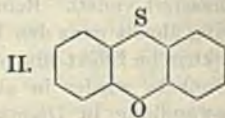
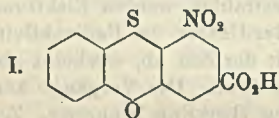
Ermüdungserscheinungen zwar schwächer als beim Anthracen, aber noch bemerkbar. Beim *Anthrachinon*, *Naphtol*, *Naphtalin*, *Alizarin* und *Fluoren* sind keine Ermüdungserscheinungen zu bemerken, und der photoelektrische Effekt ist recht schwach. — Je reiner das Anthracen, desto deutlicher ist der Effekt, doch zeigt auch das Rohanthracen ihn noch in erheblichem Mafse. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 355—63. 1/4.)*

W. A. ROTH-Greifswald.

B. Pfyl und **W. Scheitz**, *Über kristallisierte Salze des Safranfarbstoffs*. (Vgl. F. DECKER, S. 569.) Die Vf. untersuchten die salzbildenden Eigenschaften des *Crocetins*; sie stellten sich das letztere her, indem sie Safran im Vakuum auf dem Wasserbad scharf trockneten, dann fein zerrieben, diese Operation wiederholten, das staubtrockene Pulver nach erschöpfender Behandlung mit PAe. und Chlf. mit absol. A. im Extraktionsapp. auszogen, den alkoh. Extrakt auf $\frac{1}{10}$ seines Volumens eindampften, das sich abscheidende rote Pulver absogen, in $\frac{1}{10}$ -n. HCl aufnahmen und damit etwa $\frac{1}{4}$ Stunde kochten. Dabei schied sich das Crocetin in amorphen Flocken ab, die nach dem Filtrieren und Trocknen eine staubtrockene, körnige Substanz bildeten, welche nicht die geringste Neigung zum Verharzen zeigte. Das Crocetin ist eine starke S., die sogar aus Dicarbonat CO_2 austreibt; es bildet nur Salze mit NH_3 , Chinin und Brucin; das NH_4 -Salz entsteht in mkr., seideglänzenden, lanzettlichen Nadeln und Kügelchen, wenn man Crocetin in NH_3 auflöst, oder besser, wenn man zur alkoh. Lsg. des Crocetins alkoh. NH_3 gibt oder NH_3 vorsichtig unter Kühlung einleitet. Das Chininsalz (gelbe, teilweise kugelig angeordnete Nadelchen), sowie das Brucinsalz (dunkler gelbe Stäbchen) werden durch Umsetzung der Crocetinammoniumlsg. mit salzsaurem Chinin und Brucin erhalten; diese Salze sind nicht ohne teilweise Zers. umzukristallisieren. (Chem.-Ztg. 30. 299. 4/4. München. Lab. f. angewandte Chemie an der Univ.)

BLOCH.

F. Mauthner, *Über das Phenoxthin und Naphtoxthin*. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1411; C. 1905. I. 1397.) Vf. suchte zur Muttersubstanz der Phenoxthine zu kommen; es gelang ihm auf dem Wege: 4-Chlor-3,5-dinitro-1-benzoesäure + Thiobrenzkatechin \rightarrow 4-Nitrophenoxthin-2-carbonsäure (I.) \rightarrow 4-Aminophenoxthin-2-carbonsäure \rightarrow Phenoxthin-2-carbonsäure \rightarrow Phenoxthin (II.); letzteres geht durch Oxydation in das Oxyd, resp. Dioxyd (III.) über. — Naphtoxthin (V.) entsteht leicht aus β -Dioxy- α -naphtylsulfid (IV.) und OPOCl_2 ; durch diesen Ringschluss ist die im β -Dioxy- α -naphtylsulfid bisher nur angenommene o-Stellung der OH-Gruppen zum S erwiesen. — 2-Chlor-3,5-dinitro-1-benzoesäure kondensiert sich mit Monothiobrenzkatechin nur bis zur 1. Phase, ein Ringschluss zum Phenoxthin-derivat konnte nicht erzielt werden.



Experimenteller Teil. 4-Chlor-3,5-dinitro-1-benzoesäure, dargestellt durch zweistündiges Erhitzen von 20 g p-Chlorbenzoesäure mit 250 g konz. H_2SO_4 und 32 cem rauch. HNO_3 (D. 1,5) auf $135-140^\circ$; F. 159° . — Reduziert man 2 g Mononatriumsalz des o-Dioxydiphenylsulfids mit 20 g Na_2Hg , neutralisiert u. versetzt dann mit einer Lsg. von 3,6 g 4-Chlor-3,5-dinitro-1-benzoesäure in 100 cem A. und

mit 1,7 g NaOH, gel. in 40 ccm A., und erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß, so scheidet sich das Na-Salz (dunkelrote Nadeln) der *4-Nitrophenoxthin-2-carbonsäure*, $C_{13}H_7O_6NS$, aus; die S. bildet orangerote Nadeln (aus h. Eg.), F. 262°, ll. in A., Aceton u. Eg., wl. in sd. W., Ä. u. Bzl., warme NaOH nimmt schwer mit rotbrauner, konz. H_2SO_4 mit weinroter Farbe auf. — *4-Nitrophenoxthindioxy-2-carbonsäure*, $C_{13}H_7O_7NS$; aus einer Lsg. von 2 g 4-Nitrophenoxthin-2-carbonsäure in 100 ccm Eg. u. 2 g Chromsäure bei einstäudigem Kochen am Rückfluß; schwach gelbe Nadeln (aus verd. Methylalkohol), F. 296–297°, ll. in w. A. u. Eg., wl. in Bzl. u. Xylol. — *4-Nitrophenoxthinoxid-2-carbonsäure*, $C_{13}H_7O_8NS$; aus 4-Nitrophenoxthin-2-carbonsäure und verd. HNO_3 ; schwach gelbe Nadeln (aus A.), F. 251–252°, ll. in w. A., Ä. u. Eg., unl. in Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe beim Erwärmen, die auf Wasserzusatz in Gelb umschlägt. — *1-Oxy-3',5'-dinitro-1'-diphenylsulfidcarbonsäure*, $C_{13}H_9O_7N_2S$; aus 3,6 g 2-Chlor-3,5-dinitro-1-benzoesäure, 2 g o-Dioxydiphenylsulfid und 0,7 g NaOH, wie oben behandelt; gelbe Nadeln (aus Xylol), F. 216–217°, ll. in A. und Ä., wl. in w. Bzl. und Xylol, unl. in Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit hellgrüner Farbe.

4-Aminophenoxthin-2-carbonsäure, $C_{13}H_9O_3NS$; das Na-Salz entsteht durch Reduktion von 4 g Nitrophenoxthincarbonsäure mit einer Lsg. von 30 g Schwefelnatrium und 60 ccm 50%igem A.; farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 250° unter Zers., ll. in A. und Eg., wl. in sd. W.; konz. H_2SO_4 löst farblos; hat schwach basische Eigenschaften, die Salze werden durch Kochen mit W. vollständig dissoziiert; ll. in w. verd. Alkalien. — *Acetylverb.*, $C_{15}H_{11}O_4NS$; aus dem Na-Salz in Eg. beim Erhitzen mit Acetylchlorid; farblose Nadeln (aus A.), F. 294–295° unter Zers.; ll. in Eg. und Bzl. und sd. Lg., konz. H_2SO_4 löst in der Wärme mit gelber Farbe, welche auf Wasserzusatz verschwindet. — *Phenoxthin-2-carbonsäure*, $C_{13}H_9O_3S$; man fügt zu einer auf 0° abgekühlten Lsg. von 3 g Aminophenoxthincarbonsäure in 180 ccm absol. A. und 2 ccm konz. H_2SO_4 2 g Amylnitrit, läßt $\frac{1}{4}$ Stde. stehen, versetzt die Fl., die hierbei zum Teil das *Diazoniumsulfat* in roten Kristallen ausfallen läßt, mit 3 g Cu_2O in der Kälte und erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbad am Rückfluß; farblose Nadeln (aus Xylol und Eg.), F. 223°, swl. in sd. W., spurweise l. in Lg., wl. in sd. Bzl. u. Xylol, ll. in Eg., A. u. Ä.; konz. H_2SO_4 löst mit roter Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet. — *Phenoxthin*, $C_{13}H_9OS$; man mischt scharf getrocknete Phenoxthin-2-carbonsäure mit dem gleichen Gewicht von reinem CaO, erhitzt rasch und läßt das übergelende Öl erstarren; lange, farblose, angenehm geraniolähnlich riechende Nadeln (aus A.), F. 60–61°, ll. in organischen Lösungsmitteln, mit Wasserdampf schwer flüchtig, wird von konz. HNO_3 (D. 1,4) heftig angegriffen; kalte engl. H_2SO_4 löst mit violetter Farbe, welche beim Erwärmen misfarbig wird, auf Zusatz von W. bleibt die Lsg. klar unter B. einer Sulfosäure. — *Phenoxthindioxyd*, $C_{13}H_9O_3S_2$; aus 0,5 g Phenoxthin in 25 ccm Eg. u. 0,7 g Chromsäure in 10 ccm 90%iger Essigsäure bei einstäudigem Erhitzen am Rückfluß. — Farblose Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 140–141°, ll. in A., Ä. und Bzl., unl. in Lg. und PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, die auf Wasserzusatz unter Trübung verschwindet.

β -Dioxy- α -dinaphtylsulfid (IV.); entsteht durch Einw. von S auf β -Naphthol bei Ggw. von PbO. — *Naphtoxthin*, $C_{20}H_{13}OS$ (V.); entsteht aus 10 g Dioxydinaphtylsulfid in 150 g Xylol u. 10 g $OPCl_2$ beim Erhitzen bei 110° bis zum Aufhören der HCl-Entw.; kleine, gelbe, geruchlose Nadeln (aus Eg.), F. 165–166°, all. in Ä. u. Bzl., l. in w. A. u. Eg., unl. in Lg. u. PAe., l. in w. konz. H_2SO_4 mit violetter Färbung, die auf Zusatz von W. verschwindet. — *Naphtoxthinoxid*, $C_{20}H_{13}O_2S$; aus 2 g Naphtoxthin in 100 g Eg. bei zweistündigem Erwärmen mit 1 g Chromsäure in 20 ccm 80%ig. Essigsäure; rotgelbe Nadeln (aus Xylol), F. 220° unter Zers., wl. in w. Xylol, l. in Eg., unl. in A., Ä. und Lg., engl. H_2SO_4 löst mit grüner Farbe, die

auf Wasserzusatz verschwindet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1340—47. 21/4. [19/3.]
Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

F. Mauthner, *Zur Kenntnis des o,o-Dioxydiphenylsulfids*. Die Unklarheit über die Konstitution des Dioxydiphenylsulfids vom F. 130° und des Thioanisols veranlaßte den Vf., die drei symm. Dioxydiphenylsulfide darzustellen u. ihrer Konstitution nach, sowie auch die des Thioanisols aufzuklären. Er erhielt das o,o-Dioxydiphenylsulfid vom F. 142°, das Sulfid vom F. 150° ist von KRAFFT u. SCHÖNHERR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 821) als p-Verb. aufgeklärt, das Sulfid vom F. 130° dürfte, entgegen M. M. RICHTERS Registrierung als o-Derivat, m-Derivat sein, wie schon sein Entdecker, TASSINARI (Gaz. chim. ital. 23. I. 194; C. 92. II. 521) vermutete.

Experimenteller Teil. *Thioguajakol* wurde nach der LEUCKARTSchen Rk. gewonnen; man diazotiert 50 g o-Anisidin mit 95 ccm konz. HCl, 300 ccm W. und 29 g NaNO₂, trägt die Diazolsg. portionenweise in eine wss. (400 ccm) Lsg. von Kaliumxanthogenat (500 g) bei 85–90° im Laufe einer Stunde ein, extrahiert das ölige Prod. mit 350 ccm k. A., löst den Rückstand in 350 ccm w. A. verseift jeden Teil gesondert durch 8-stdg. Erhitzen mit je 100 g KOH u. dest. mit Wasserdampf; der in k. A. lösliche Teil ist der *Xanthogensäureester des Thioguajakols*, der in k. A. unl. Teil ist der *Di-o-anisylester der symm. Dithokohlensäure*, C₁₆H₁₄O₂S₂; farblose Blättchen (aus A.), F. 123°. — *o,o-Dimethoxydiphenylsulfid*, C₁₄H₁₄O₂S; man mischt 7 g Thioguajakol mit einer Lsg. von 1,5 g Na in 7 ccm absol. A., dest. den überschüssigen A. ab, erwärmt mit 12 g o-Jodanisol und 0,2 g Naturkupfer C 2 1/2 Stde. auf 235–240° Aufsentemperatur des Ölbadens und destilliert unter Hinzufügung von Zinkstaub mit Dampf. Der Rückstand bildet farblose Blättchen (aus A.), F. 73°, Kp₁₀. 252–253°, all. in A., Ä., Lg. und Bzl., unl. in PAe., sehr wenig flüchtig mit Wasserdämpfen, l. in konz. H₂SO₄ beim Erwärmen mit blauer Farbe, die auf Zusatz von W. verschwindet. — *o,o-Dimethoxydiphenylsulfon*, C₁₄H₁₄O₄S; man trägt 1 g KMnO₄ portionenweise in eine Lsg. von 1 g Dimethoxydiphenylsulfid in 50 ccm Eg. ein. Farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 157–158°, ll. in w. A. u. Eg., wl. in sd. Bzl. u. Xylol, unl. in PAe. u. Lg., l. in w., konz. H₂SO₄ mit blauer Farbe, die bei Wasserzusatz verschwindet. — *o,o-Dioxydiphenylsulfid*, C₁₂H₁₀O₂S; man verseift 7 g o,o-Dimethoxydiphenylsulfid, gelöst in 50 ccm Xylol, mit 25 g AlCl₃ u. erwärmt 2 Stdn. unter Rückfluß. Farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 142°, ll. in Ä., A. u. Eg., zll. in sd. W., Bzl. und Xylol, unl. in PAe. u. Lg., l. in w. engl. H₂SO₄ mit hellgrüner Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet; die wss. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ grün. — *Diacetylverbindung*, C₁₆H₁₄O₄S; farblose Nadeln (aus A.), F. 95–96°, ll. in A., Ä. und Eg. — *Diacetyl-o,o-dioxydiphenylsulfon*, C₁₄H₁₄O₆S; aus 1 g Diacetyldioxydiphenylsulfid in 40 ccm Eg. und 0,4 g KMnO₄ in wss. Lsg.; farblose Nadeln (aus A.), F. 147–148° unter Abspaltung der Acetylgruppe, ll. in A., Ä. und Chlf., wl. in Bzl., unl. in PAe.; konz. H₂SO₄ löst beim Erwärmen mit blauer Farbe. — *o,o-Dioxydiphenylsulfon*, C₁₂H₁₀O₄S; aus der Diacetylverb. beim Schmelzen oder beim Verseifen mit W. und konz. NaOH; farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 164–165°, ll. in Ä., A. und Eg., wl. in Bzl., unl. in PAe., die wss. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ rot; engl. H₂SO₄ löst mit blauer Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1347–51. 21/4. [19/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)

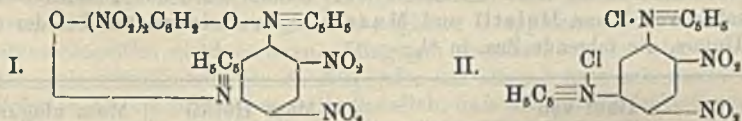
BLOCH.

Fritz Reitzenstein u. Julius Rothschild, *Über die Einwirkung von Pyridin auf 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol*. Veranlaßt durch die verschiedene Interpretierung der Rk. zwischen Dinitrophenylpyridinchlorid und Anilin, bezw. Bromcyan + Pyridin und Anilin durch ZINCKE (LIEBIGS Ann. 333. 313; C. 1904. II. 1145) und KÖNIG (J. f. pr. Chem. [2] 69. 105; 70. 19; C. 1904. I. 814; II. 1233), versuchten

die Vff. zunächst, ob sich die ZINCKESche Rk. auch bei direkter Verwendung von Pyridin, Chlordinitrobenzol und Amin ausführen läßt; es zeigte sich, daß die Rk. mit Benzidin oder Anilin bei Ggw. von überschüssigem Pyridin zum Teil im ZINCKESchen Sinn verläuft. Die Rk. mit Dinitrophenylpyridinchlorid wurde noch auf einige Benzidinderivate ausgedehnt. — Aus 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol entsteht mit Pyridin neben Dinitrophenylpyridiniumdinitrophenylat das Dinitrophenyldipyrindichlorid, das mit Aminen dieselben Verbb. liefert wie Dinitrophenylpyridinchlorid. Daneben entsteht Dinitrophenylendiamin, analog der B. von Dinitranilin mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Experimenteller Teil. Aus *Dinitrophenylpyridinchlorid* und *Benzidin* entsteht die moosgrüne *Verb.* $C_{29}H_{17}N_4Cl = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot NH(HCl) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (vgl. J. f. pr. Chem. [2] 68. 261; C. 1903. II. 1063; F. 159—160° (nicht 179°). — Bei der Einw. von überschüssigem Pyridin u. Chlordinitrobenzol auf *Anilin* erhält man nebeneinander *2,4-Dinitrophenylamin*, das *Dianilin*, $C_{17}H_{17}N_2Cl = C_6H_5N : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot NH(HCl) \cdot C_6H_5$, u. *Dinitranilin*. Auch zwischen Benzidin, überschüssigem Pyridin u. Chlordinitrobenzol verläuft die Rk. nicht eindeutig; es entsteht die grüne *Verb.* $C_{29}H_{17}N_4Cl$ (s. o.), *Dinitranilin* u. *2,4-Dinitrophenylbenzidin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, — 2 Mol. *Anilin*, 2 Mol. *Chlordinitrobenzol* und 1 Mol. *Pyridin* liefern in sd. A. eindeutig *Dinitrophenylamin*; analog entsteht aus *Chlordinitrobenzol* und in überschüssigem, h. *Pyridin* gelöstem *Benzidin* ausschließlich *Dinitrophenylbenzidin*. — *Benzidin-m-disulfosäure* gibt mit *Dinitrophenylpyridinchlorid* in sd. wss. *Pyridin* neben *Dinitranilin* die *Verb.* $C_{29}H_{17}O_{12}N_4S_4Cl = H_2N \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot NH(HCl) \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NH_2$; intensiv rote M. (aus W. + A.) mit 1 Mol. *Kristallwasser*; F. über 270°; hat keine Farbstoffeigenschaften. — Aus *Benzidinmonosulfosäure* erhält man analog die *Verb.* $H_2N \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot NH(HCl) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(SO_3H)NH_2$; grün, F. 245—255°; unl. oder swl. in den meisten Lösungsmitteln, ll. in NaOH.

1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol reagiert mit *Pyridin* lebhaft unter B. von *Dinitrophenylpyridiniumdinitrophenylat*, $C_{22}H_{14}N_6O_{10} = I$, und *Dinitrophenyldipyrindichlorid*, $C_{18}H_{12}O_4N_4Cl_2 = II$, die man durch Auskochen mit A. + CH_3OH trennt.



I. ist grüngelb, F. über 300°, l. in *Anilin*, unl. in A., Ä., *Aceton* und fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln; ll. in verd. SS., l. in Alkalien. — II. bildet weißer Kristalle (aus A.), F. 147—148°; gibt mit NaOH einen grünlichen Nd., der in HCl, HNO₃ und H₂SO₄ unl. ist und von ihnen braunrot gefärbt wird; SS. fällen jedoch die wss. Lsg. nicht. Mit Na₂CO₃ entsteht ein grüner, in SS. rot l. Nd. Beim Kochen mit *Pyridin* entsteht die *Verb.* I., mit HCl die *Verb.* $C_{11}H_9O_8N_3 = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$; glänzende, weinrote Kriställchen aus Eg., F. 208°. Um zu entscheiden, ob nicht eine *Verb.* von *Dinitroresorcin* mit *Pyridin* vorliegt, stellten die Vff. letztere *Verb.* $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot (OH)_2 \cdot C_6H_5N$, aus *Dinitroresorcin* u. h. *Pyridin* dar; gelb, F. 111°, ll. in Eg. ohne auszukristallisieren; gibt mit NaOH das Na-Salz des *Dinitroresorcins*.

Dinitrophenyldipyrindichlorid gibt mit *Anilin* in A. das auch aus *Anilin* und *Dinitrophenylpyridinchlorid* entstehende salzsaure *Dianilid*, $C_{17}H_{17}N_2Cl$ (s. o.), neben *Dinitrophenylendiamin*, $C_6H_3(NH_2)_2(NO_2)_2$ (gelbe Kristalle aus sd. Nitrobenzol, F. über 300°; wl. in A., Ä., Bzl., Lg. l. in Essigester). — Letzteres entsteht auch aus

Dinitrophenyldipyridindichlorid und Benzidin neben der moosgrünen Verbindung $C_{15}H_{14}N_4Cl$ (s. o.), sowie mit Benzidin-m-disulfosäure neben der roten Verbindung $C_{15}H_{17}O_{13}N_4S_2Cl \cdot H_2O$ (s. o.). Auch bezüglich der Rkk. mit *4,4-Tetramethyldiamino-3-amino-6-methyltriphenylmethan* und *4,4-Tetramethyldiamino-2,2-methyl-3-amino-5-methyltriphenylmethan* verhält sich das Dinitrophenyldipyridindichlorid dem Dinitrophenylpyridinchlorid analog. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 257—76. 14/3. Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

J. A. Mandel u. P. A. Levene, *Über die Pyrimidinbasen der aus Fischciern gewonnenen Nukleinsäure*. Nach dem Verf. von LEVENE u. von MANDEL u. LEVENE aus Fischciern dargestellte Nukleinsäure (S. 1363) ist in ihrer Zus. wie in ihrer Löslichkeit und in ihrem hohen Gehalt an reduzierenden Substanzen ähnlich der aus Pflanzenzellen gewonnenen. Analyse des Cu-Salzes ergab 13,31% N u. 7,6% P. — Aus 38 g lufttrockenem Cu-Salz wurde 1 g *Uracil* erhalten (vgl. S. 1363); ferner *Cytosin* in Form seines Pikrats. (Journ. of Biol. Chem. I. 425—26. März. [6/3.] New-York. ROCKFELLERS Inst. for Med. Research u. Chem. Lab. of the Bellevue med. College of the Univ.) RONA.

Alonzo Englebert Taylor, *Über Polymerisation von Globulin*. Wss. Suspensionen von löslichem Globulin einerseits (Pseudoglobulin von FULD u. SPIRO) und von unlöslichem Globulin andererseits (Euglobulin von FULD und SPIRO) wurden 1½ Jahre lang unter Toluolzusatz bei 10–22° stehen gelassen. Es konnte gezeigt werden, daß das l. Globulin sich zum Teil in das unl., das unl. Globulin sich zum Teil in das l. verwandelt hatte. Die dabei sich vollziehende Rk. muß als eine Polymerisation aufgefaßt werden. Neben der Rk.: l. Globulin \rightleftharpoons unl. Globulin vollzieht sich noch die weitere: l. Globulin + Wasser \rightleftharpoons Proteose, infolge einer langsamen Autolyse. (Journ. of Biol. Chem. I. 345—54. März. [14/1.]) RONA.

Physiologische Chemie.

A. Zimmermann, *Zwei Gutachten über Bananenbast aus Deutsch-Ostafrika*. Hanfproben von *Musa Holstii* und *Musa ulugurensis* zeigten bei der chemischen Unters. die folgende Zus. in %:

Hanf von	<i>Musa Holstii</i>		<i>Musa ulugurensis</i>
W.	I. 9,7	II. 9,4	10,2
Asche	I. 1,5	II. 1,7	1,6
Verlust bei α -Hydrolyse	I. 10,3	II. 13,0	22,9
Verlust bei β -Hydrolyse	I. 15,1	II. 18,3	24,7
Verlust bei Mercerisation	I. 11,0	II. 12,7	17,9
Verlust bei Säurebehandlung	I. 0,8	II. 3,7	6,5
Zunahme bei Nitration	I. 36,5	II. 26,3	37,4
Zellulose	I. 78,1	II. 74,5	70,7

Proben I. u. II. von *Musa Holstii* sind reich an Zellulose, widerstandsfähig gegen Alkalien und ziemlich frei von zufälligen Verunreinigungen. Probe I. ist der Probe II. an Qualität in jeder Beziehung überlegen und zweifellos als Faser von beträchtlichem Wert. Die Faser von *Musa ulugurensis* hat dagegen bei der chemischen Unters. weniger günstige Resultate geliefert und dürfte weniger dauerhaft sein. (Der Pflanzler 2. 77—79. 31/3.) ROTH-Breslau.

W. J. V. Osterhout, *Aufser Giftigkeit von Natriumchlorid und ihre Hemmung*

durch andere Salze. Junge Pflanzen von *Vaucheria sessilis*, die 3—4 Wochen in destilliertem W. leben können, werden von $\frac{1}{32}$ m NaCl in wenigen Minuten, von $\frac{1}{10,000}$ m NaCl in wenigen Tagen getötet. Die Giftigkeit einer $\frac{1}{32}$ m NaCl-Lsg. ist durch Zusatz von CaCl_2 , im Verhältnis von einem hunderstel Teil NaCl auf einen Teil CaCl_2 gehemmt. Die Pflanzen entwickeln sich normal und produzieren reife Früchte in $\frac{1}{32}$ m NaCl-Lsg., zu welcher kleine Mengen von MgCl_2 , MgSO_4 , KCl und CaCl_2 hinzugefügt wurden, Salze, die, für sich genommen, toxisch sind. (Journ. of Biol. Chem. 1. 363—69. März 1906. [22/12. 1905.]) RONA.

Fr. Obermayer u. E. P. Pick, *Über die chemischen Grundlagen der Arteigenschaften der Eiweißkörper. Bildung von Immunpräzipitinen durch chemisch veränderte Eiweißkörper.* Verwendet man als Präzipitogene nicht genuine unveränderte Eiweißkörper, sondern Eiweiß, das man verschiedenen Veränderungen ausgesetzt hat, so beobachtet man eine merkwürdige Anpassung des Organismus an diese künstlich erzeugten Veränderungen, indem das gebildete Immuneserum in seiner Einw. auf verschiedene Eiweißprodd. derselben Tierart mehr oder minder deutlich diese Veränderung ausdrückt. Immunisiert man z. B. mit einem in verd. Lsg. kurz aufgekochten Rinderserumeiweiß, so reagiert das erhaltene Immuneserum nicht allein mit nativem Rinderserumeiweiß, sondern auch mit gekochtem Rindereiweiß und einer Reihe von Spaltungsprodd., auf die mit dem Normalimmuneserum niemals eine Rk. zu erzielen ist. Das neue Immunpräzipitin ist ebenso streng artspezifisch wie das Normalimmunpräzipitin und wirkt in den gegebenen Grenzen ausschließlich auf Derivate der Rindereiweißkörper. Demnach sind im Eiweiß zweierlei Gruppierungen vorauszusetzen, die *originäre* Gruppierung, die Artspezifität bedingt, und die *konstitutive* Gruppierung, die durch die jeweilige Gesamtstruktur des Eiweißkörpers beeinflusste Spezifität anregt. Diese Annahme war durch Verss. mit Alkalialbuminat, Acidalbumin, Formaldehydeiweiß, mit durch langdauernde Einw. von Toluol verändertem Eiweiß, wie auch mit tryptischen und oxydativen Eiweißspaltprodd. gestützt. So konnte man bei langdauernder — bis zum Schwinden der Biuretrk. — Einw. von Trypsin auf koaguliertes Eiweiß, mit den Spaltungsprodd. ein Immuneserum herstellen, das nahezu ausschließlich auf die tryptischen Spaltungsprodd. einzuwirken scheint, wobei jedoch (wie auch bei der oxydativen Spaltung) die Artspezifität erhalten bleibt. Die originäre Gruppierung geht also selbst bei intensiven Eingriffen nicht verloren. Hingegen verschwindet die Artspezifität des Eiweißes mit dem Eintritt der J-, NO_2 - oder der Diazogruppe mit einem Schlage. Die Befunde der Vf. machen es wahrscheinlich, daß die artspezifische Gruppierung im Eiweißmolekül hauptsächlich von Gruppen beeinflusst wird, die mit den aromatischen Kernen des Eiweißes zusammenhängen in der Weise, daß diese etwa den Mittelpunkt abgeben für die jeweilige artcharakteristische Gruppierung der Seitenketten. — Die Verss. zeigen ferner, daß es bei der Umwandlung eines körpereigenen Eiweißes in körpereigenes nicht einer völligen Zerlegung bedarf, sondern es vollkommen hinreicht, wenn ein bestimmter Kern nur eine Umwandlung erfährt. — Originäre und konstitutionelle Gruppierung sind unabhängig voneinander: mit dem völligen Schwinden der Artspezifität bei Einführung der J-, NO_2 -, $\text{N}=\text{N}$ -Gruppe tritt die konstitutive Spezifität prägnant hervor. (Wien. klin. Wchschr. 19. Nr. 12. 23 Seiten. April. Wien. Staatl. sero-therapeut. Inst. u. path. Lab. der Krankenanstalt „Rudolfstiftung“. Sep. v. Vf.) RONA.

T. Brailsford Robertson, *Studien über den Chemismus der Ion-Eiweißverbindungen.* II. Mitteilung. II. Über den Einfluss der Elektrolyten auf die Färbung der Gewebe durch Jodosin und durch Methylgrün. (Vergl. S. 380.) Die verschiedenen Elektrolyte üben eine bestimmte Wirkung auf die Färbekraft der erwähnten

Farben aus (geprüft an Infusionen und Gelatineplatten); es besteht ein allgemeiner Parallelismus zwischen der Färbekraft u. Wanderungsgeschwindigkeit des Elektrolyten, mit dem das Gewebe behandelt wurde. Die Verss. sprechen für die Richtigkeit der Annahme von unstabilen Ion-Verbb. des Protoplasmas; das Ion, das in der größten Menge vorhanden ist, bildet den größeren Teil der Verb., und die sauren oder basischen Eigenschaften sind durch die sauren oder basischen Eigenschaften des Ions bestimmt. Die Salze der untersuchten Schwermetalle ebenso wie die Alkalien im Falle von Jodeosin und SS. im Falle von Methylgrün bilden eine Ausnahme von dem eingangs erwähnten Parallelismus. Bezüglich der theoretischen Erörterungen siehe Original. (Journ. of Biol. Chem. 1. 279—304. März 1906. 20/12. 1905. California. R. SPRECKELS Physiol. Lab. der Univ.) RONA.

W. N. Berg und W. H. Welker, *Versuche, um den Einfluss der Bromide des Bariums und des Radiums auf den Eiweißstoffwechsel zu bestimmen.* Die Hauptergebnisse der Unterss. waren, daß Radiumpräparate von geringer Wirksamkeit, die im überwiegenden Verhältnis BaBr₂ enthielten, bei Anwendung per os oder subkutan in relativ großen Mengen ohne besonderen Einfluss auf den Stoffwechsel waren. Die gleichen oder größeren Dosen von reinem BaBr₂ zeigten ebenfalls keinen bestimmten Einfluss auf den Stoffwechsel bis zum Auftreten toxischer Erscheinungen. Nach subkutaner Injektion wird Radium(bromid), wie Ba, Ca und ähnliche Elemente per rectum ausgeschieden. Die Ausscheidung erfolgt rasch. Der Darm scheint der Hauptkanal der Radiumausscheidung zu sein. Radiumbromid per os oder subkutan eingeführt, scheint in geringen Mengen durch den Harn ausgeschieden zu werden, nicht jedoch durch die Haut oder durch Epidermalgewebe. (Journ. of Biol. Chem. 1. 371—412. März. [8/1.] New-York. Physiol.-chem. Lab. der Columbia-Univ. u. College of Physicians and Surgeons.) RONA.

P. Nolf, *Beitrag zum Studium der Blutkoagulation.* Die Verss. des Vfs. bestätigen seine frühere Annahme, daß das Fibrinferment aus der Vereinigung zweier Substanzen, des *Leukothrombins*, leukocitären Ursprungs u. des *Hepatothrombins*, von der Leber herstammend, entsteht (vgl. Bull. Acad. roy. Belgique 1905; C. 1905. I. 1329). Je nach der größeren oder geringeren Menge des Leukothrombins und des Hepatothrombins sind drei Fälle möglich; bei Überschuss von Leukothrombin B. eines autolytischen, frühzeitigen Blutkuchens; bei funktionellem Gleichgewicht zwischen Leuko- u. Hepatothrombin, beständiger, frühzeitiger Blutkuchen; bei Überschuss von Hepatothrombin sehr langsame (nach Stunden, Tagen, Wochen) Koagulation, Blutkuchen beständig. Hepatothrombin wie Leukothrombin widerstehen einer Temperatur von 56°. Hepatothrombin und das „Antithrombin“ sind identisch. Bei jeder Koagulation in Ggw. von Zellen (die durch einen Nd. aus einem auf 56° erwärmten Milzauszug ersetzt werden können) sind zu unterscheiden, 1. eine Fixation des Fibrinogens auf den Zellen, 2. die Unlöslichmachung des gesamten gelöst gebliebenen Fibrinogens, die durch seine Verb. mit dem gelösten Thrombin hervorgerufen wird. Für eine ausgedehnte Koagulation im Plasma muß das Leukothrombin aus den Leukoeyten austreten, sich mit dem Plasma mischen und darin unl. werden infolge seiner Verb. mit dem Hepatothrombin und dem Fibrinogen. — Fibrinogen und Alexin (vgl. Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 81; C. 1905. I. 1329) sind Substanzen derselben Gruppe. (Bull. Acad. roy. Belgique 1906. 71—87. [3/2,*].) RONA.

A. Jodlbauer und H. v. Tappiner, *Über die Abhängigkeit der Wirkung der fluoreszierenden Stoffe von ihrer Konzentration.* Sowohl die Jodabspaltung aus KJ, als auch die Schädigung des Invertins steigt mit abnehmender Konzentration des zugesetzten *Fluoresceins* zu einem Maximum an und fällt sodann langsam wieder

ab. Die Lage des Maximums ist nahe bei Konzentration von 1:2000-molekular. Das Gleiche ergaben die Verss. über die EDERSche Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2602; C. 1905. II. 885). Die Ergebnisse aller Verss. sind somit mit den Angaben von STRAUB (Münch. med. Wchschr. 51. 1903; Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 51. 383; C. 1904. II. 655) nicht vereinbar. Sie stehen dagegen in sehr bemerkenswerter Analogie mit der von O. GROS gefundenen Wirkungsweise des Fluoresceins und seiner substituierten Derivate auf andere Farbstoffe und Leukobasen dieser Reihe (Z. f. physik. Ch. 37. 152; C. 1901. I. 1349). — *Methylenblau* verhält sich dem Fluorescein analog, indem seine Wrkg. mit steigender Konzentration durch ein Maximum geht, das in der Nähe von 1:2000-molekular liegt. — Die Wrkg. des *dichloranthracendisulfo-sauren Natriums* nimmt mit steigender Konzentration zunächst langsam, dann rascher fortwährend zu, so daß das Maximum der Wrkg. mit dem Maximum der Konzentration zusammenfällt. Äskulin scheint sich bezüglich seiner jodabspaltenden Wrkg. in gleicher Weise zu verhalten. Den von GROS abgegebenen Erklärungen für dieses Verhalten stimmen Vf. nicht in allen Punkten ganz bei. Der Unterschied im photodynamischen Verhalten von Eosin und dichloranthracendisulfo-saurem Natrium hängt vielleicht damit zusammen, daß bei der Ionisation des Eosins eine strukturelle Verschiebung im maßgebenden Teile des Mol. (Chinonisierung) stattfindet und nur die Ionen photochemisch wirken, bei der Ionisation des dichloranthracendisulfo-sauren Natriums aber dissocierte und nicht dissocierte Anteile gleich konstituiert, also wahrscheinlich auch gleich photochemisch wirksam sind.

Vf. besprechen noch die therapeutische Anwendung obiger Körper. (Arch. f. klin. Med. 86. 466—78. 12/3.)

PROSKAUER.

H. v. Tappeiner, *Über die Beziehung der photochemischen Wirkung der Stoffe der Fluoresceinreihe zu ihrer Fluoreszenzhelligkeit und ihrer Lichtempfindlichkeit.* Vergleichende Bestat. des Jodabspaltungsvermögens des Fluoresceins und seiner halogensubstituierten Derivate ergaben, daß die Mengen des aus KJ im Lichte durch Zusatz von Fluoresceinen abgeschiedenen Jods bei allen untersuchten Stoffen fast die gleichen waren. Daher muß das Sensibilisierungsvermögen für diese Rk. von der Lichtempfindlichkeit des zugesetzten Fluoresceins unabhängig sein. Unter Berücksichtigung der von E. und H. W. VOGEL über die Lichtempfindlichkeit des Fluoresceins u. seiner substituierten Derivate gemachten Angaben muß man weiter schließen, daß zwischen der Sensibilisierung an photographischen Bromsilbergelatineplatten und der Wrkg. auf KJ in wss. Lsg. eine beachtenswerte Differenz zu bestehen scheint. Alle Beobachtungen weisen darauf hin, daß die photochemischen Wrkgg. der fluoreszierenden Stoffe in wss. Lsgg. unabhängig sind von ihrer Zers. im Lichte. Hieraus resultiert die Berechtigung, die photodynamische Erscheinung zu den katalytischen Vorgängen zu zählen und die fluoreszierenden Stoffe als *Lichtkatalysatoren* zu bezeichnen.

Im Gegensatz zu der Jodabspaltung aus KJ ist die Schädigung des Invertins durch die in optimaler Konzentration zugesetzten Fluoresceine von verschiedener Größe. Sie nimmt zu vom Fluorescein und Tetrachlorfluorescein, welche bei der angewandten Lichtintensität (Tageslicht) und der kurzen Exposition noch völlig wirkungslos waren, bis zum Tetrachlor-tetraiodfluorescein. Sie wächst also mit Abnahme der Fluoreszenz. Die Verss. erwiesen zwar ein Steigen des Sensibilisierungsvermögens von den Stoffen größter Fluoreszenzhelligkeit zu jenen geringster, es war jedoch dieses Ansteigen kein gleichmäßiges, u. es ging mit dem Absinken der Fluoreszenzhelligkeit nicht parallel. Eine nähere Beziehung zwischen der Fluoreszenzhelligkeit und dem Sensibilisierungsvermögen scheint demnach nicht zu bestehen.

Die Auffindung der Ursache, warum die Fluoresceine auf KJ alle gleich, auf Invertin aber verschieden wirken, muß späteren Unterss. überlassen bleiben. Nach den Beobachtungen bei Mikroorganismen scheint es, daß ihre photochemische Wrkg. von der Durchlässigkeit der Membran abhängig ist und nur im unmittelbaren Bereiche der eingedrungenen Moleküle der fluoreszierenden Substanzen stattfinden kann. Im Anschlusse hieran wäre es wohl denkbar, daß eine gewisse Annäherung oder Bindung der fluoreszierenden Substanz an das Enzym eine Bedingung zu dieser Wrkg. ist. Auf das völlige Fehlen einer solchen Bindung liesse sich dann auch vielleicht das Versagen der wenigen, auch im Sonnenlicht auf Invertin unwirksam befundenen Substanzen zurückführen (cf. Arch. f. klin. Med. 82. 524; C. 1905. II. 61). (Arch. f. klin. Med. 86. 478—86. 12/3.)

PROSKAUER.

D. Jonescu, *Über die Antipyriuausscheidung aus dem menschlichen Organismus.* Aus den vom Vf. angestellten Verss. geht hervor, daß im menschlichen Organismus eine Paarung des Antipyrens mit Glucuronsäure nicht eintritt. Das Antipyren geht beim Menschen unverändert in den Harn über; erst nach beträchtlichen Dosen erfolgt zum Teil Bindung an Schwefelsäure. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 133—40. [5/4.*] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. A. Browne jr., *Die Gärung von Zuckerrohrprodukten.* Vf. bespricht zunächst die Wirkungen, welche durch die im Zuckerrohr enthaltenen Enzyme ausgeübt werden, und erörtert sodann die durch die Tätigkeit von Mikroorganismen auftretenden Zerss. von Zuckerrohrprodd. Die bei Zuckerrohrsäften in Louisiana am häufigsten beobachtete Gärung ist nicht die alkoh., sondern die *schleimige Gärung*, die durch verschiedene Organismen, von denen *Leuconostoc* oder *Streptococcus mesenteroides* am bekanntesten ist, hervorgerufen wird. Aus Proben geklärten Zuckersaftes, die schleimige Gärung erlitten hatten, hat Vf. *Dextran* isoliert. Die vom Vf. ermittelte Zus. des gereinigten, bei 130° getrockneten Dextrans entspricht der Formel $3(C_6H_{10}O_5) \cdot H_2O$. Dem Dextran wird gewöhnlich die Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$ zuerteilt. Vf. hält es für ein hydratisiertes Prod. wechselnder Zus. $[\alpha]_D^{20} = +218^\circ$. Unter den Prodd. der Hydrolyse von Dextran, die durch 24-stündige Einw. von k. 90%iger H_2SO_4 bewirkt wurde, konnte außer Dextrose kein Zucker aufgefunden werden. Die Ggw. von Dextran in Zuckerrohrsäften kann zuweilen bei analytischen Bestst. Irrtümer veranlassen, besonders bei Prodd. aus Zuckerrohr, das durch Frost rissig geworden ist. Die schleimige Gärung ist eine anaerobe und übt eine starke reduzierende Wrkg. auf den Zuckerrohrsafft aus. Wie bei allen Gärungen von Zucker, bei denen eine Reduktionswrkg. auftritt, wird auch bei der schleimigen Gärung *Mannit* (identifiziert als *Mannittriformacetal*, F. 228°, u. durch Überführung in Mannosephenylhydrazon, F. 195°) gebildet.

Vf. hat früher (The Louisiana Sugar Planter 31. 305) darauf hingewiesen, daß *Zellulose* in großen Mengen durch die Tätigkeit von Bakterien aus Zucker gebildet werden könne. Neuere Unterss. haben gezeigt, daß diese Art Gärung in Louisiana sehr häufig vorkommt. Im Gegensatz zur schleimigen Gärung ist sie aerob u. wird durch Organismen hervorgerufen, die Vf. für identisch mit *Bacterium xylinum* BROWN hält. Die B. von Glucosaminhydrochlorid bei der Hydrolyse solcher Membranen aus Zuckerrohrsafft mit HCl (vgl. EMMERLING, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 541; C. 99. I. 853) konnte Vf. nicht beobachten.

In den bei der Gärung von Zuckerrohrmelassen sich bildenden Schaumabsonderungen fand Vf. neben Chitin (11,3% der lufttrocknen Substanz) und

Eiweifs (31,6%) beträchtliche Mengen *Fett* (27,5%). Die physikalischen u. chemischen Konstanten dieses Fettes zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit denen des Butterfettes. Es wurden ermittelt: VZ. 223,1 (228,5) (eingeklammert sind die Konstanten des Butterfettes), Jodabsorption 28,17 (33,35), R.M.Z. 30,36 (28,3), F. 35° (33,2°), F. der unl. Fettsäuren 41° (41,7°), Jodzabl 30,53 (29,5). Konstanten, die von denen des Butterfettes stärker abweichen, sind: SZ. 85,2 (0,50), EZ. 137,9 (228,0), mittleres Mol.-Gew. der l. Fettsäuren 129,7 (98,1), mittleres Mol.-Gew. der unl. Fettsäuren 283,2 (261,0).

Acetylmethylcarbinol, $\text{CH}_3\text{COCHOHCH}_3$, das vom Vf. schon früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 31; C. 1903. I. 674) im Zideressig nachgewiesen worden ist, wurde auch in fermentiertem Zuckerrohrsirup aufgefunden. Vf. nimmt an, daß diese Verb. immer in kleinen Mengen gebildet wird, wenn die alkoh. Gärung durch die Entw. oxydierender oder säurebildender Bakterien gehemmt wird, u. daß sie durch Oxydation eines hypothetischen Zwischenprod., $\text{CO}_2\text{HCHOHCH}_2\text{COCHOHCH}_3$, entsteht. Zum Schlufs weist Vf. auf das Irrge der Ansicht hin, daß die Gärung von Zuckerrohrprodd. auf verd. Medien, wie Säfte und Sirupe, beschränkt sei. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 453—69. April. Sugar Exp. Stat. of the Louisiana State Univ.)

ALEXANDER.

H. Van Laer, *Notiz über die diastatische Katalyse von Wasserstoffsperoxyd*. Die Verss. ergeben, daß entsprechend der Ansicht früherer Autoren die indirekte Zers. des H_2O_2 durch Diastase in Ggw. von leicht oxydablen Stoffen, wie Guajakol, Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorhydrat, von der direkten diastatischen Katalyse des H_2O_2 durch eine große Anzahl abgestorbener oder lebender Pflanzen (Kartoffelsaft, Malz, Körner u. Deckblätter von Hopfen, Hefe, „Dauerhefe“) zu unterscheiden ist. Ist die direkte diastatische Katalyse von H_2O_2 die spezifische Funktion einer ganz bestimmten Diastase (Katalase von LOEW), so müssen die Peroxydasen von den Katalasen unterschieden werden. Die bei den Verss. angewandten Stoffe (s. oben) zeigen hinsichtlich ihrer katalytischen Wrkg. große Variationen. Gedörstes Malz, Hopfenkörner, lebende und tote Hefe scheinen nur einen unl. Katalysator (α -Katalase von LOEW) zu enthalten, im Kartoffelsaft, Gerste ist eine bestimmte Menge l. Katalysator (β -Katalase von LOEW). Die schwächende Wrkg. der Temperatur auf die diastatischen Katalysatoren, im feuchten Zustande, variiert je nach der Natur derselben. Malz ist bereits bei 30° sehr geschwächt, andere, wie Dauerhefe, beginnen erst zwischen 40—50° sich zu zers. Durch die Temperaturwrkg. lassen sich auch die Peroxydasen von der Katalase unterscheiden. Im trocknen Zustande behielten Malz und Dauerhefe, mehrere Stunden einer Temperatur von 105° ausgesetzt, einen Teil ihrer katalytischen Fähigkeit. Es besteht eine anfänglich stärkere Konzentration an H_2O_2 , die einem Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit entspricht, obgleich der Katalysator bei dieser Konzentration schneller zerstört wird als bei schwächeren. In Lsgg. mit sehr hoher H_2O_2 -Konzentration (28,35%) erfolgt anfangs eine nennenswerte Sauerstoffbildung, dann hört die Zers. fast plötzlich auf. Bei schwächeren Konzentrationen wächst die Geschwindigkeit der Zers. diesen proportional. Bei Fortschreiten der Rk. nimmt die Geschwindigkeit infolge Abnahme der Konzentration und Schwächung des Katalysators ab. Die

Werte für $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ (a die anfängliche, x die Konzentration nach der

Zeit t) zeigen ein Maximum, in dessen Nähe der Vorgang für kurze Zeit dem logarithmischen Gesetz der monomolekularen Rkk. folgt. Die diastatische Katalyse des H_2O_2 folgt dem Massengesetz. (Cf. Original.) (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 19. 337—61. Oktober, November, Dezember 1905.)

RONA.

W. Henneberg, *Zur Kenntnis der Schnell- und Weinessigbakterien.* (Beschreibung 5 neuer Essigbakterien und des *B. xylinum* mit 9 Zeichnungen u. einer Tafel mit 28 Photogrammen von 15 Essigbakterien.) (Vgl. auch S. 70 u. 613.) Vf. beschreibt die morphologischen Eigenschaften und macht Angaben über das Verhalten solcher Bakterien gegen verschiedene Temperaturen, sowie das Wachstum in künstlichen und natürlichen Nährfl. Es folgen Beobachtungen über das Verhalten gegen verschiedene Essigsäure- und Alkoholmengen, einige Verss. über das Säuerungsvermögen u. das Verhalten der Kulturen verschiedenen Alters bezüglich ihrer Entwicklungsfähigkeit in A. enthaltenden Fl., da letztere für die Verwendung von Reinkulturbakterien in der Praxis von Wichtigkeit sind. Die untersuchten Schnell-essigbakterien sind das *Bacterium Schützenbachi* n. sp., *Bact. curvum* n. sp. und *orleanense* n. sp.; von Weinessigbakterien: das *Bact. xylinoides* n. sp., das große Ähnlichkeit mit dem *Bact. xylinum* aufweist, und *B. vini acetati*. Die aufgezählten Bakterien erzeugen aus Arabinose, Dextrose, Erythrit, Glycerin u. Propylalkohol S, ebenso mit Ausnahme vom *B. curvum*, aus Galaktose. Das *Bact. curvum* u. *xylinum* säuern nicht Malzzucker, das *Bact. Schützenbachi* und *xylenoides* nicht Raffinose und *Bact. xylinoides* nicht Dextrin, während die anderen Bakterienarten auch diese Kohlehydrate zers. Lävulose wird nur vom *Bact. Schützenbachi* u. *vini acetati*, Rohrzucker nur vom *Bact. xylinoides*, *xylinum* und *vini acetati*, Milchsucker nur vom *Bact. Schützenbachi* und *orleanense* u. Mannit nur vom *Bact. orleanense* und *vini acetati* gesäuert. In einigen Fällen wurde die gebildete S. wieder aufgezehrt, z. B. bei *Bact. xylinoides* u. *xylinum* in der Dextroselsg., bei *Bact. xylinum* in der Rohrzucker- und Glycerinlsg.

Die Essigsäurebakterien zeigen sich gegenüber größeren Mengen von freier Essigsäure sehr empfindlich, wenn diese von Anfang an vorhanden war. Eine Menge bis 1,5% hat keinen störenden Einfluss; es tritt allmählich Gewöhnung an Essigsäure ein. Je weniger A. vorhanden ist, desto schneller wachsen die Essigbakterien; 10% A. scheint ungefähr die größte Menge zu sein, die von diesen Bakterienarten vertragen wird. In einem Fabrikvers. auf Weinessigmaische wurde bisher die größte Säuremenge für *B. Schützenbachi* 10,9%, für *B. xylinoides* 9,3%, für *B. orleanense* 9% und *B. vini acetati* 8% erzielt. Schön aromatisch war öfters der Essig bei *B. xylinoides* und *orleanense*; ersterer vermag unter bestimmten Bedingungen viel Aldehyd zu bilden.

Vf. schildert die Verss., die in kleinen Schnell-essigbildnern im Laboratorium mit absol. Reinkulturen von *B. Schützenbachi* und *orleanensis* während 8 Monate und länger, und im Großen mit *B. Schützenbachi* ausgeführt waren. (Deutsche Essigindustrie 10. 89—93. 16/3. 98—99. 23/3. 106—8. 30/3. 113—16. 6/4. 121—24. 13/4. 129—32. 20/4. 137—40. 27/4. 146—48. 4/5. Berlin. Techn. wissenschaft. Lab. Inst. f. Gärungsgewerbe.)

PROSKAUER.

C. A. Herter u. Herbert C. Ward, *Über Gasproduktion durch Kotbakterien beim Wachstum auf Zuckerbouillon.* Die Gasproduktion nicht isolierten Kotbakteriengemisches auf einer Bouillonlsg. mit Zucker (Glucose, Glucose-Fruktosegemisch, Laktose, Saccharose, in 2%ig. Konzentration) in 48 Stdn. bei 37° wurde gemessen und dessen Betrag etwas höher als bei Verss. mit reinem *B. coli communis* u. mit *B. lactis aerogenes* gefunden. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{10}$ der Gesamtgasmenge ist von CO₂ gebildet. Etwas veränderte Gasproduktion gegen n. Verhältnisse ist nicht selten bei verschiedenen Verdauungsstörungen zu beobachten. (Journ. of Biolog. Chem. 1. 415 bis 419. März. [25/1.])

RONA.

C. A. Herter, *Die Bildung von Methylmerkaptan durch Kotbakterien bei Wachstum auf Pepton.* Ein Gemisch von Kotbakterien wurde auf 2%ig. Peptonlsg.

24 Stdn. bei 37° wachsen gelassen und das etwa gebildete *Methylmerkaptan* durch einen Luftstrom in eine Lsg. von Isatin in konz. H_2SO_4 enthaltende Flasche hinübergetrieben. Die Ggw. von Merkaptan wird unter diesen Bedingungen durch den allmählichen Farbenumschlag von Rot zu Oliven- oder Grasgrün bemerkbar. 25 mg Merkaptan in einer 1%ig. Lsg. bewirken den Farbenumschlag der Isatinlsg. (ca. 50 ccm) innerhalb 10 Minuten. Stärkere Merkaptanprodd. wurden nur mit Kulturen, die aus pathologischen Quellen herstammten, beobachtet. Bakterien von n. Personen lieferten gewöhnlich nicht mehr als Spuren von Merkaptan unter den gewählten Versuchsbedingungen. Man findet nicht selten reichliche H_2S -Produktion, ohne eine Spur von Merkaptanbildung. (Journ. of Biolog. Chem. 1. 421—24. März. [22/1.])

RONA.

Medizinische Chemie.

Konrad Sick, *Über die Milchsäurebildung bei Magenkrebs*. Im carcinomatösen Magen wurden lange Milchsäurebakterien in überwiegender Menge gefunden, die bei der Milchsäuregärung des Mageninhaltes in erster Linie tätig sind; sie können sehr häufig im Darmkanal von Kranken mit Anacidität oder Subacidität kulturell nachgewiesen werden und finden sich auch oft in der Mundhöhle Gesunder. Bei Ggw. von wenig Eiweiß oder von durch Kochen nicht koagulierbaren Eiweißarten ist die Säureproduktion geringer; es werden vorwiegend flüchtige Fettsäuren, nur äußerst wenig Milchsäure gebildet. Bei Zusatz von Eiweißkörpern in Form von Extrakten aus Carcinomen oder zahlreichen Organen (Thymus) oder von Blutsrum steigt die Säureproduktion rasch an, und zwar unter Vorherrschen in Ä. l. SS., hauptsächlich Milchsäure. Eine Reihe von Gründen spricht dafür, daß diese Einw. der Gewebsextrakte auf den Stoffwechsel der Bakterien als fermentativ zu bezeichnen ist.

Die langen Milchsäurebacillen wachsen nur bei Abwesenheit freier HCl im Magensaft, bzw. wenn deren Menge sehr gering ist. Begünstigend wirkt die Magenmotilität. Ausschlaggebend für die Vegetation und die Milchsäuregärung sind die als Prodd. der Selbstverdauung des Krebses in den Magen abgesonderten l. Eiweißkörper, an die Fermentwrkkg. gebunden sind.

Für klinische Unterss. ist zu beachten, daß der Nachweis flüchtiger Fettsäuren nicht ohne weiteres im nämlichen Sinne verwertet werden darf wie der sichere Nachweis von Milchsäure. Wird letztere in erheblicheren Mengen im Mageninhalte nachgewiesen, so ist die Diagnose Magenkrebs berechtigt. (Arch. f. klin. Med. 86. 371—99. 12/3. Tübingen. Med. Klln. d. Univ.)

PROSKAUER.

Ernst Meyer, *Stoffwechsel bei Pankreaserkkrankung und dessen Beeinflussung durch Opium und Pankreaszufuhr*. Beim Darniederliegen der Funktion der Pankreasdrüse ist die Resorption von Eiweiß und Fett bedeutend herabgesetzt. Sie wird durch Zufuhr von Pankreon und von Opium gesteigert. Die Verwertung der gesamten Nahrung hob sich unter Pankreon um 50%, unter Opium weit über 10%. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 3. 58—72. 4/4. Halle a. S. Kgl. med. Univ.-Klinik.)

ABDERHALDEN.

J. Biel, *Statistik der in den Jahren 1890 bis 1904 zur Untersuchung gelangten zuckerhaltigen Harns*. Von 44 338 untersuchten Harnen waren 7842 = 17,7%, von den 23 440 untersuchten Harnen männlicher Personen 5287, d. i. 22,55%, von den 20 898 untersuchten Harnen weiblicher Personen 2555 = 12,22% zuckerhaltig. Die einzelnen Jahrgänge zeigen deutlich ein langsames Anwachsen der zuckerhaltigen Harns. Die Häufigkeit der Fälle überwiegt beim männlichen, die Schwere der Fälle dagegen beim weiblichen Geschlecht. Von den 7842 zuckerhaltigen Harnen

enthielten 1899, d. i. 24,22%, Eiweiss; 1441 eiweisshaltige diabetische Harnen = 18,4%, wieson keine Nierenelemente auf, 458, d. i. 5,8%, dagegen Cylinder und Nierenepithelien. Die Untersuchungsergebnisse sind vom Vf. in mehreren Tabellen zusammengestellt worden. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 118—29. [5/4.*] St. Petersburg. Chem. Lab. Kasanscher Platz 1.)

DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

W. W. Skinner, Kupfersalze in Irrigationswässern. Verschiedene Autoren haben gezeigt, daß *Kupfer* für die meisten Pflanzen zu den am stärksten toxischen Substanzen gehört. Weizensämlinge werden in ihrem Wachstum durch 1 Tl. Cu in 700 000 000 Tln. W. gehemmt, und 1 Tl. Cu in ca. 800 000 Tln. W. verhindert beim Roggen das Wachstum. 1 Tl. Cu in 1 Million Tln. W. würde deshalb das W. für Irrigationszwecke ungeeignet machen. Nach Verss. des Vfs. werden Cu-Salze nicht vollkommen unl. gemacht, wenn sie mit Lsgg., die Carbonate oder Dicarbonate enthalten, in Berührung gebracht werden. Es können vielmehr auch unter solchen Bedingungen genügende Mengen Cu in Lsg. erhalten werden, um eine toxische Wrkg. auf Pflanzen auszuüben. Die Löslichkeit von Cu in Dicarbonatlsgg. macht die Beobachtung erklärlich, daß Cu enthaltende Irrigationswässer auch dann einen schädigenden Einfluß ausüben, wenn sie bei Böden angewendet werden, die große Mengen von Carbonaten und Dicarbonaten enthalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 361—68. März. Bureau of Chem. U. S. Dep. of Agr.)

ALEXANDER.

G. S. Fraps, Erhaltung der Fruchtbarkeit von Reisböden; eine chemische Studie. Vf. berechnet auf Grund eigener und von anderen Autoren ausgeführter Analysen den mittleren Nährstoffbedarf des *Reises*, die zur Erzielung eines mittleren Erntertrages erforderliche Nährstoffmenge, die durch das Berieselungswasser zugeführt und die durch die Sickerwässer etc. entführten Nährstoffmengen und erörtert sodann, gestützt auf eine eingehende Unters. verschiedener, zum Reisbau dienender Böden in Texas die für die betreffenden Böden zweckmäßig erscheinenden Düngungsmaßnahmen, die auch Anhaltspunkte für andere Verhältnisse zu liefern vermögen. (Texas Agric. Exp. Stat. Bull. No. 82. 3—42. Mai. Sep. v. Vf.)

MACH.

G. Daikuhara, Über die Anwendung von Magnesia in Form von Magnesiumsulfat für die Bedürfnisse der Reispflanze. Bei der auf CaO-reichen Böden häufig zweckmäßigsten MgO-Zufuhr kommt in Japan, da dort das V. von Magnesit nur beschränkt ist, in erster Linie Magnesiumsulfat in Betracht. Das ll. Salz muß jedoch in viel kleineren Mengen angewendet werden. Topfverss. mit Sumpfreis auf einem 1% CaCO₃ enthaltenden, mit Nährstoffen versehenen Quarzsand haben ergeben, daß, wenn das Verhältnis von CaO : MgO in den Grenzen von 5—60 : 1 variiert wurde, der höchste Ertrag bei dem Verhältnis 30 : 1 erzielt wurde (vergl. Aso, Bull. of the College of Agric. Tokyo 6. 83; C. 1904. II. 253). Als *N-Dünger* wirkte Natronsalpeter wesentlich schlechter wie Ammoniumsulfat, während Ammoniumnitrat in der Mitte stand; der relative Düngewert des Nitrat-N zu NH₃-N stellte sich beim Sumpfreis auf 40 : 100. (Bull. of the Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan I. 23—29. 21/4.)

MACH.

G. Daikuhara, Über den Kalkfaktor bei der Tabakspflanze. Das Verhältnis von CaO : MgO in der Asche verschiedener Tabaksorten ist sehr nahe 4 : 1. Wahrscheinlich ist daher für die Tabakspflanze das günstigste Verhältnis im Boden (Kalkfaktor nach LOEW) ebenfalls 4 : 1. Feldverss. auf einem Boden, in dem das

Verhältnis von $\text{CaO} : \text{MgO} = 1 : 1$ war, zeigten, dafs bei Erhöhung des Kalkfaktors auf 2 und 4 im letzteren Falle die besten Ergebnisse erzielt wurden. Das Resultat wurde nicht wesentlich beeinflusst, wenn der unveränderte und der auf den Kalkfaktor 4 gebrachte Boden in verschiedener Weise gedüngt wurden. (Bull. of the Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan 1. 17—22. 21/4.) MACH.

H. Paul, *Zur Kalkfeindlichkeit der Torfmoose*. (Vorläufige Mitteilung.) Nach den vorliegenden Verss. sind die Sphagnaccen sehr empfindlich gegen Lsgg. von CaCO_3 (durch Einleiten von CO_2 in W. gewonnen); die einzelnen Arten verhalten sich in Übereinstimmung mit ihrem V. sehr verschieden, da die nicht mehr vertragene Menge von 77 bis im Maximum 312 mg CaCO_3 im l schwankte. Ob die Torfmoose ausserdem auch allgemein mineralstofffeindlich sind, ist nicht zu entscheiden; Gips und auch einige K-Salze werden in relativ sehr grossen Mengen vertragen, während manche Phosphorverb. sich schon in äusserst minimalen Mengen als schädlich erwiesen. Der rote Farbstoff von Sphagnum rubellum schlägt in Blau um, sowie die für die Pflanze schädliche Menge CaCO_3 vorhanden ist. Der Farbstoff verhält sich wie roter Lackmus und ist ein empfindlicher Indikator für Alkalien. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 24. 148—54. 25/4. [22/3.]) MACH.

S. Uchiyama, *Über die Reizwirkung von Jodkalium auf Sesam und Spinat*. In Übereinstimmung mit den bei anderen Pflanzen gemachten Beobachtungen von ASO und SUZUKI (Bull. of the College of Agric. Tokyo 6. 159; C. 1904. II. 50) wurde eine deutlich stimulierende Wrkg. kleiner Mengen von Jodkalium bei Sesam (Topf- und Feldverss.) und Spinat (Topfverss.) festgestellt. (Bull. of the Imp. Centr. Agric. Experim. Stat. Japan 1. 35—37. 21/4.) MACH.

Analytische Chemie.

R. W. Thatcher, *Ein System von Berichten für analytische Laboratorien*. Vf. schlägt für die Laboratoriumsberichte ein System vor, das eine Modifikation des für die Katalogisierung allgemein gebräuchlichen Kartensystems darstellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 544—46. April. PULLMAN, Lab. of Washington Agr. Exp. Stat.) ALEXANDER.

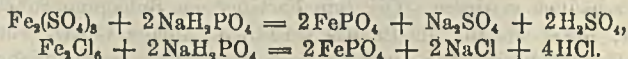
F. Goldmann, *Die zur quantitativen Bestimmung des Harnzuckers empfohlenen Gärungssaccharometer der Neuzeit*. Eine kritische Besprechung der gegen das grosse LOHNSTEINSche Präzisionsgärungssaccharometer von SAHLI (Deut. med. Wochenschr. 1903. Nr. 36), CITRON (Deut. med. Wochenschr. 1905. Nr. 44), WAGNER (Münch. med. Wochenschr. 1905. Nr. 48) u. G. FROMME erhobenen Einwände und der von CITRON, WAGNER u. FROMME konstruierten Apparate. Der grosse LOHNSTEINSche App. wird vom Vf. dem Praktiker erneut empfohlen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 16. 110—15. [5/4.*] Berlin.) DÜSTERBEHN.

F. Utz, *Zur Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser*. Um Fehler zu vermeiden, die entstehen können, wenn man zu untersuchendes trübes W. durch Filtrierpapier filtriert, bedient man sich zur Filtration bei der Entfernung u. Best. der suspendierten Bestandteile am einfachsten eines Neubauertiegels. Das abfiltrierte W. dient zur Best. der oxydierbaren Stoffe etc., die im Tiegel zurückbleibenden Bestandteile können nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen werden. Wünscht man die Natur derselben näher zu untersuchen, so behandelt man den Tiegel in einem Becherglas mit entsprechenden Mitteln in der Wärme; dadurch wird der

Tiegel zugleich gereinigt und ist nach Ausspülen mit destilliertem W., A. und Ä. weiter zu verwenden. Zweckmäßig ist es, die suspendierten Bestandteile zunächst absetzen zu lassen und erst, nachdem das überstehende W. abgesaugt ist, in den Tiegel zu bringen. (Chem.-Ztg. 30. 299—300. 4/4. Würzburg. Chem. Abt. der hyg.-chem. Unters.-Station.)

BLOCH.

C. Chester Ahlum, *Eine Modifikation der volumetrischen Bestimmung freier Säure in Gegenwart von Eisensalzen*. Da bei der Titration freier SS. bei Ggw. von Eisensalzen die Anwendung von Indikatoren unmöglich ist, hat Vf. eine Methode ausgearbeitet, durch die das Eisen fortgeschafft u. so die Titration ermöglicht wird. Das Eisen wird mit Hilfe von Mononatriumphosphat gefällt, die Eisenphosphate abfiltriert und das Filtrat mit Natronlauge titriert. Bei der Rk. des Ferrisalzes mit dem Mononatriumphosphat wird eine bestimmte Menge S. in Freiheit gesetzt u. so eine entsprechende Korrektur notwendig gemacht:



Die Menge S. ist direkt proportional der Menge Ferrisalz, das vor der Titration bestimmt wird. Aus der Differenz ergibt sich die Menge freier S. Calcium-, Magnesium- u. Ferrosalze hindern die Best. nicht, u. die Methode ist speziell anwendbar zur Analyse natürlicher eisen- und säurehaltiger Wasser. (Proceedings Chem. Soc. 22. 63—64. 23/2; J. Chem. Soc. London 89. 470—73. März. Philadelphia. Lab. of GEO. W. LORD COMPANY.)

POSNER.

Hans Volkholz, *Notiz zur Stickstoffbestimmung nach Jodlbauer*. Das Kühlen, das bei der Gesamtstickstoffbest. in *Düngemitteln* nach JODLBAUER mit Phenol-schwefelsäure vorgeschrieben ist, wenn der zur Reduktion der sich bildenden Nitroverb. nötige Zinkstaubzusatz erfolgt, läßt sich umgehen, und zugleich läßt sich in kurzer Zeit eine grössere Reihe von Bestst. bis zum Aufschluß nebeneinander durchführen, wenn man im Momente des jedesmaligen portionenweisen Zinkstaubzusatzes durch starkes drehendes Schütteln des Aufschlußkolbens für eine sofortige gleichmäßige Verteilung des Zinkstaubes in der S. sorgt; die Reduktion geht bei geeigneter Manipulation fast ohne sichtbare Gasentw. vor sich. (Chem.-Ztg. 30. 370. 21/4. Cöslin. Versuchsstation.)

BLOCH.

P. N. Raikow und E. Ürkewitsch, *Erkennung und Bestimmung von Nitrotoluol in Nitrobenzol und von Toluol in Benzol*. Die Vff. untersuchten das Verhalten des Nitrobenzols und Nitrotoluols gegen Ätzalkalien (vgl. WOHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3486; C. 1900. I. 117) und kamen zu folgenden Resultaten: Festes, pulverisiertes KOH erzeugt eine braune Färbung ebenso mit Nitrotoluol, als auch mit Nitrobenzol, mit dem letzteren eine bedeutend schwächere; gepulvertes NaOH wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Nitrobenzol (*Unterschied von Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd*), während es mit Nitrotoluol eine gelbbraune Verb. bildet. Danach läßt sich durch NaOH die *Anwesenheit von Nitrotoluol in Nitrobenzol leicht erkennen*. Die Rk. zwischen NaOH und Nitrotoluol gewinnt an Empfindlichkeit, wenn man Gasolin als Lösungsmittel anwendet (1 ccm auf 0,5 g gepulvertes NaOH). Die minimalste, noch erkennbare Menge Nitrotoluol ist etwa 0,0025 mg in 1 ccm Gasolinlg. — Die Anwesenheit von Toluol in Xylol läßt sich sicher erkennen, wenn man das fragliche Bzl. in Nitrobenzol überführt und das letztere mit NaOH auf Nitrotoluol prüft. Die von den Vff. untersuchten Proben „kristallisierbares Benzol pro Anal.“ enthielten gegen 5% Toluol, welches sich durch fraktioniertes Umkristallisieren des Bzl. nicht vollständig entfernen liefs.

Durch partielles Nitrieren eines Gemisches von Bzl. und Toluol läßt sich schließlich toluolfreies Bzl. erhalten, da die Homologen leichter nitriert werden als Bzl. selbst. „Das Nitrobenzol pro Anal.“ des Handels ist nicht frei von Nitrotoluol. — Die Menge des Nitrotoluols im Nitrobenzol (eventuell des Toluols im Bzl.) läßt sich annähernd quantitativ ermitteln, wenn man die entstehende gelbbraune Färbung mit derjenigen vergleicht, welche NaOH in einem Gemische aus Gasolin oder Nitrobenzol mit bekannter Menge Nitrotoluol hervorbringt.

Parallelvers. mit LiOH, NaOH, KOH und RbOH haben ergeben, daß eine Abhängigkeit zwischen den At.-Geww. der Alkalimetalle und der oben beschriebenen Wrkg. ihrer Hydrate besteht. Sowohl auf Nitrobenzol, wie Nitrotoluol wirkt LiOH am schwächsten, stärker NaOH und KOH, am sichtbarsten RbOH; der Unterschied zwischen der Wrkg. von KOH und RbOH ist unbedeutend; bedeutend größer ist er zwischen LiOH und NaOH, am größten zwischen NaOH und KOH. (Chem.-Ztg. 30. 295—96. 4/4. Sofa. Chem. Lab. der Univ.) BLOCH.

Gaetano Vinci, *Über den Nachweis von Salicylsäure in Geweben und organischen Flüssigkeiten*. Beim Nachweis u. der Best. von Salicylsäure muß man zuvor die etwa vorhandene Milchsäure entfernen, da diese bei ihrer großen Löslichkeit in Ä. sich zugleich mit der Salicylsäure im Ätherextrakt findet. Milchsäure vermag aber, wenn sie in der etwa 15-fachen Menge der Salicylsäure vorhanden ist, die Rk. der letzteren mit FeCl₃ zu beeinträchtigen und in der 200—300-fachen Menge sie sogar vollständig zu verhindern. Vf. empfiehlt daher, Gewebe zuerst mit Ä., dann mit Chlf. oder CS₂ oder PAe. zu extrahieren. Diese letzteren Solvenzien lösen nur die Salicylsäure, nicht die Milchsäure, so daß man in diesen Lsgg. auf Salicylsäure prüfen kann. (Arch. d. Farmacol. sperim. 5. 179—87. April. 1906. [Oktober 1905.] Messina. Pharmakolog. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Eduard Spaeth, *Der Nachweis von Zucker in Macis und Zimt*. Vf. weist zunächst darauf hin, daß LUDWIG u. HAUPT (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 9. 200; C. 1905. I. 965) seine früheren Angaben (Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 3. 291; C. 96. II. 807) mißverstanden hätten, da er darin nicht gesagt habe, daß Macis keinen Zucker enthalte, denn es sei ja in der Literatur genügend bekannt, daß die verschiedenen Gewürze Zucker enthalten. Außerdem hätten sie die Methode des Vfs., welche zur Auffindung des zur Verfälschung zugesetzten Zuckers bestimmt war, anders ausgeführt. Während Vf. Macis etc. nur wenige Minuten mit k. W. behandelt und dadurch nur den zugesetzten Zucker auszieht, kochen LUDWIG u. HAUPT die entfettete Macis 3 Minuten und digerieren sie dann 15—20 Stdn. und erhalten so auch den an u. für sich in Macis enthaltenen Zucker. — Zugesetzter Zucker kann auch schon durch das vom Vf. angegebene Vorprüfungsverfahren (Ausschütteln mit Chlf., Absetzenlassen event. Centrifugieren, Abgießen des Chlf. und event. Wiederholung) erkannt werden, wenn man dazu nur ein 40—50 cm langes, unten etwas verengtes Reagensglas verwendet. Nach Verdunsten des dem Sediment anhaftenden Chlf. kann man in dem Rückstand den Zucker in kürzester Zeit nachweisen.

Daß Bombaymacis, wie LUDWIG und HAUPT angeben, in Bezug auf Jodzähl, Refraktometerzahl des PAe.-Extraktes sich abweichend als andere Macisarten verhalten, ist bereits vom Vf. und auch von BUSSE (Arbb. Kais. Ges.-A. 12. 628) nachgewiesen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 11. 447—50. 15/4.) DITTRICH.

H. Lührig, *Zur Kenntnis des Citronensaftes*. Zur Unters. presste Vf. Citronen aus, überließ den Saft einige Tage der Selbstgärung, versetzte ihn sodann mit genau 10 Vol.-% 98%ig. A. und filtrierte ihn nach mehrtägigem Stehen. In 10 so 121

hergestellten Säften wurden im Mittel gefunden (auf unverdünnten Saft berechnet): Extrakt 10,181 g, Citronensäure (wasserfrei) 7,586 g, Mineralstoffe 0,3643 g, Alkalität der Mineralstoffe 4,99 cem n. S., N 0,059 g, Invertzucker 1,572 g, Glycerin 0,220 g, Phosphorsäure 0,0232 g, Extraktrest (nach FARNSTEINER a) 1,08 g, b) 0,55 g. Die erhaltenen Zahlen sind von den früher von FARNSTEINER u. BEYTHIEN mitgeteilten auffällig verschieden. Vf. glaubt als Grund annehmen zu müssen, daß die den Saft liefernden Früchte aus verschiedenen Jahrgängen stammten, und er hält es nicht für ratsam, schon jetzt, ohne ausgiebiges Material, verallgemeinernde Grundsätze zur Beurteilung aufzustellen. Auch zeigt er, daß die Wahl der Methoden auf die Ableitung der Extraktreste manchmal von großem Einfluß sei, u. daß nur dann Vergleiche vorgenommen werden dürfen, wo gleiche Bedingungen herrschen. — Als wesentlichstes Kriterium hält Vf. vorläufig noch den N-Gehalt der Säfte. (Z. f. Unters. Nahr.-Genusfm. 11. 441—47. 15/4. [Febr.] Chemnitz. Untersuchungsamt der Stadt.)

DITTRICH.

Aage Kirsohner, *Die Bestimmung des Fettes im Kakao*. Da die Extraktion mit Ä. zu langwierig ist, versuchte Vf. zur Fettbest. im Kakao das zur MilCHFETTbest. übliche GOTTLIEBSche Verf., anzuwenden und erhielt damit sehr gute Resultate. In einen in $\frac{1}{2}$ cem geteilten Messcylinder von 75—100 cem, welcher von 0—75 nicht kürzer als 30 cm sein darf, werden etwa 1,5 g Kakao und 20 cem 50%ig. A. gegeben und nach Umschütteln 25 cem Ä. hinzugefügt. Sodann wird während 15 Min. ab und zu geschüttelt, hierauf 25 cem PAe. (Kp. unter 80°) zugegeben und alles vorsichtig gemischt. Nach 1 Stunde werden 45 cem abgehebert, der Ä. verdunstet u. das zurückbleibende Fett gewogen. — Zum sicheren Ablesen empfiehlt es sich, das gesamte Volumen der Äthermischung für jeden Cylinder zu bestimmen. Bei der Ausrechnung wird hierzu noch das gefundene Fett, in cem ausgedrückt, hinzu addiert. War z. B. das Ä.-PAe.-Volumen = 52,4, und gaben 1,5167 g Kakao an 45 cem Äthermischung 0,2947 g Fett, so war das Volumen der Fettlsg. = 52,7 cem; mithin enthielt der Kakao

$$\frac{0,2947 \times 52,7 \times 100}{45 \times 1,5167} = 22,67\%$$

Fett. (Z. f. Unters. Nahr. Genusfm. 11. 450—51. Kopenhagen. DETLEFSEN u. MEYERS Lab. 15/4. [19/3.]

DITTRICH.

Otto Pohl, *Über den Alkoholgehalt des Brotes*. Der bei der Teiggärung aus dem Mehl entstehende A. entweicht beim Backprozesse zum größten Teil. Da in der Literatur sich nur unzuverlässige Angaben finden, ob und wie viel A. im Brot zurück bleibt, destillierte Vf. auf Veranlassung von Prof. SCHOTTELIUS-Freiburg i/Br. frisch gebackenes Brot unter Zusatz von Wasser, um Anbrennen zu verhüten, in Portionen von ca. 1 kg. Die vereinigten Destillate von fast $4\frac{1}{2}$ kg Brot wurden einer mehrfachen Rektifikation unterworfen, wobei jedesmal die erhaltenen Destillate nach Sättigung mit Kochsalz nur zum Teil abdestilliert wurden. Die zuletzt übergegangene Menge wurde nach Sättigung mit CaCl₂ destilliert, in den ersten 50 cem des Destillates D. bestimmt und daraus der A. berechnet. Der A. selbst wurde darauf durch Pottasche ausgesalzen, abdestilliert u. zur Identifizierung noch in C₂H₅J übergeführt. — In Weisbrot, welches mit Sauerteig bereitet war, wurden 0,0744 u. 0,0830 g A., in Weisbrot, welches mit Preßhefe hergestellt war, wurden 0,0508 u. 0,0547 g A. in 100 g gefunden. (Z. f. angew. Ch. 19. 668—69. 13/4. [2/3.]

DITTRICH.

Josef Grosser, *Einiges aus der Praxis der Fettanalyse*. 1. Elain, in welchem 0,69% unverseifbare Stoffe aufgefunden u. als Cholesterin bestimmt worden waren, wurde als mit Wollfett, bezw. Wollfettelain verfälscht beanstandet. Da jedoch die meisten tierischen Fette Cholesterinrk. geben, und die unverseifbaren Mengen nur

sehr geringe waren, kann ernstlich von einer Verfälschung nicht gesprochen werden. — 2. In einer Seife gaben die abgeschiedenen Fettsäuren eine starke Rk. nach STORCH-MORAWSKI auf Harzsäuren, ohne dafs es gelang, diese in ihre Ester überzuführen oder sie zu isolieren. Durch das Verhalten gegen PAe. wurden sie vielmehr als Oxyfettsäuren erkannt, welche zwar die gleiche Farbkr., aber keine Äthylester geben. Infolgedessen kann die Farbkr. auf Harz allein nicht als maßgebend zur Erkennung derselben angesehen werden. (Chem.-Ztg. 30. 330. 11/4.) DITTEICH.

Julius Mayer, *Zum Nachweis von Citronensäure im Wein*. Die Mitteilung von KRUG (S. 1056) erweckt den Anschein, als ob die Abänderung der MÖSLINGERSchen Prüfungsweise auf Citronensäure in Wein auf einer KRUGSchen Arbeit beruhe. Sie ist vielmehr einer brieflichen Mitteilung entnommen, die MÖSLINGER vor etwa 5 Jahren an den Vorstand des Untersuchungsamtes Speyer gerichtet hat. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 11. 394. 1/4. Landau.) Woy.

Otto Krug, *Zum Nachweis der Citronensäure im Wein*. Auf vorstehende Erklärung von MAYER entgegen Vf., dafs es ihm fern gelegen habe, das Verdienst MÖSLINGERS um den Nachweis der Citronensäure im Wein irgend zu schmälern. Vf. ist bei seiner Veröffentlichung lediglich von der Erwägung geleitet worden, die Fachkreise vor irrigen Schlufsfolgerungen zu bewahren, wie solche tatsächlich in mehreren Fällen auf Grund der genauen Befolgung der MÖSLINGERSchen Prüfungs-vorschrift gezogen und vor Gericht vertreten worden sind. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 11. 394. 1/4. [6/3.] Speyer.) Woy.

D. Jonescu, *Über die Fällbarkeit und quantitative Bestimmung von Alkaloiden mit Hilfe von Kaliumwismutjodidlösung*. (Vgl. THOMS, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 13. 240; 15. 85; C. 1903. II. 216; 1905. I. 1341.) Wie Atropin u. Hyoscyamin lassen sich nach der von THOMS ausgearbeiteten Methode auch Chinin, Kaffein und Antipyrin durch Fälln mit Kaliumwismutjodid und Zers. des Nd. mit Alkali in unveränderter Form und annähernd quantitativ wiedergewinnen. So erhielt Vf. aus 1 g Chinin 0,9405, aus 1 g Kaffein 0,9546, aus 1 g Antipyrin 0,9273 g zurück. Das Chinin wird dem durch Alkali zers. Nd. mittels Ä., das Kaffein und Antipyrin mittels Chlf. entzogen. Die Zers. des Antipyrinnd. ist erst nach einstündigem, kräftigem Schütteln beendet. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 130—32. [5/4.*] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. P. Veitch und H. H. Hurt, *Die Extraktion von Gerbmaterien für die Analyse*. Im Anschluß an frühere Unterss. von VEITCH (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 724; C. 1905. II. 527) haben Vf. Verss. ausgeführt, deren Resultate von neuem bestätigen, dafs der ZULKOWSKYSche App. die vollständigste Extraktion ermöglicht, und dafs bei Anwendung desselben alle l. Konstituenten in gröfserer Menge entfernt werden, als durch andere Extraktoren. Auf die Notwendigkeit vollkommener Extraktion weisen Vf. ganz besonders hin. Bei der verhältnismäfsig grofsen Menge Material, die angewendet wird, ist eine vollkommene Extraktion nur schwierig zu erreichen. Alle Materialien müssen so fein gemahlen sein, dafs sie mindestens ein Millimetersieb passieren, und die Extraktion mufs mindestens 16 Stdn., besser 24 Stdn. lang fortgesetzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 505—12. April. Leather and Paper Lab. of the Bureau of Chemistry.) ALEX.

Clayton Beadle u. Henry P. Stevens, *Zur Untersuchung von Harzleim*. Die Bost. des W. führt man meist derartig aus, dafs man eine abgewogene Menge bei 100—110° bis zur Gewichtsgleichheit trocknet u. den tatsächlich aus W. und Resten

im Holz verbliebenen Terpentinsöl gebildeten Gewichtsverlust als W. in Rechnung setzt. In einer sorgfältig analysierten Probe wurden gefunden: Gesamtharzgehalt 56,03%, Gesamt-Na₂O 3,55%, Terpentinsöl 0,34%, sonstige mineralische Bestandteile 0,24%, W. als Differenz 39,84%. Der in obiger Weise erhaltene Gewichtsverlust beim Trocknen würde einen Wassergehalt von 39,55% ergeben haben. Es wurde nun versucht, das W. dadurch zu bestimmen, daß eine gröfsere Menge der Probe in einem Rundkolben in einem Luftbade erhitzt, die Destillationsprodd. in einem kalibrierten Rohr aufgefangen und das übergegangene W. gemessen wurde, wobei 38,75% W. ermittelt wurden. Doch sind hierbei z. B. durch Haftenbleiben von W. im Kühlerrohr Verluste kaum zu vermeiden. Die direkte Trocknungsmethode gibt hiernach praktisch genügend genaue Ergebnisse. (Chem. News 93. 155—56. 6/4.)
Woy.

Technische Chemie.

A. Primavesi, *Neue Zerstäubungsdüse für Wasser*. Neukonstruktion einer Düse zur Einführung von zerstäubtem W. in Betriebe der chemischen Großindustrie, hauptsächlich zur Einführung des Reaktionswassers in die Schwefelsäurekammern. Das Prinzip ist das der Flüssigkeitszerstäubung durch schwach gespannte Luft. Abbildung u. Schilderung der Vorzüge siehe Original, D. R. G. M. — Zu beziehen von A. PRIMAVERSI, Magdeburg. (Chem.-Ztg. 30. 300. 4/4.)
BLOCH.

W. Tafel, *Gasofen oder Halbgasofen*. (Vgl. S. 1057.) Für Grieskohle eignet sich entgegen WEISHAN (S. 1119) der Halbgasofen gut. Dagegen ist er für Staubkohlen schlecht u. für Brennmaterial mit sehr geringem Heizwert, wie Torf, Braunkohle etc. gar nicht geeignet, weil mit diesen ohne Vorwärmung von Verbrennungsluft und Generatorgas die nötigen Temperaturen nicht erreicht werden können. (Stahl u. Eisen 26. 404. 1/4. [März.] Nürnberg.)
BLOCH.

Max Roloff u. **Erich Siede**, *Neuerungen auf dem Gebiete der Akkumulatorentechnik im Jahre 1905*. (Forts. v. S. 1379.) Es werden zunächst die Vorschläge besprochen, die zur Regenerierung negativer Platten mit abnehmender Kapazität dienen sollen, ferner die neuen Maschinen zur Fabrikation der Platten. Der EDISON-JUNGNERsche Akkumulator vermag noch nicht mit dem Bleisammler in Konkurrenz zu treten; über seine wissenschaftliche Bedeutung ist an anderer Stelle referiert worden (GRÄFENBERG, ELBS, Ztschr. f. Elektroch. 11. 735; C. 1905. II. 1641). Als positive Platte empfehlen ROLOFF u. WEHRLIN eine schwarze Modifikation des gewöhnlichen grünen Nickelhydroxyds, das der Elektrode eine höhere Kapazität gibt; als negative Elektrode dient das magnetische Fe₃O₄ (Hammerschlag), das allerdings von beigemengten Quantitäten Oxydul und Oxyd befreit sein muß. Schliesslich werden noch einige Vorschläge mitgeteilt, die eine Verbesserung der Leitfähigkeit der Platten anstreben. (Ztschr. f. Elektroch. 12. 321—23. 20/4.) SACKUR.

Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. Wilhelm Grillo, *Über die Schädlichkeit des Arsens beim Platinkontaktverfahren*. Polemik gegen die Badische Anilin- u. Sodafabrik (S. 1058). (Chem.-Ztg. 30. 268—70. 28/3. Oberhausen, Rheinland.)
BLOCH.

E. Hartmann u. **F. Benker**, *Über Konzentration von Schwefelsäure*. (Vgl. Z. f. angew. Ch. 16. 861; C. 1903. II. 919.) Beschreibung von Verbesserungen des BENKERSchen Konzentrationsapparates durch Vermehrung der Schalen jeder Kaskade, schwächere Konstruktion der Porzellanschalen in Scherben etc. Von anderen

Systemen werden die von KESSLER, KRELL, der Clayton Aniline Co. Ltd. Manchester, ZANNER, KAUFMANN, GUTTMANN, der ZEITZschen Eisengießerei u. Maschinenbau-Aktienges., FREDERKING und GAILLARD kurz besprochen. (Z. f. angew. Ch. 19. 564—66. 30/3. [14/2.]) BLOCH.

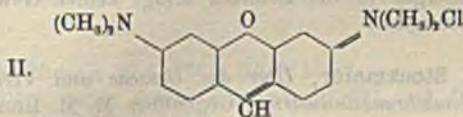
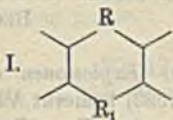
Bernhard Neumann, *Metallurgie und Hüttenkunde*. Bericht über die Fortschritte im 3. u. 4. Quartal 1905. (Chem. Ztschr. 5. 145—49. 169—73. 193—96. 5/4. bis 5/5. Darmstadt.) HAHN.

Carl Otto, *Elektrische Stahlerzeugung*. Vf. ist der Ansicht, daß von schädlichen Bestandteilen, besonders S und P, freier Stahl, der aus dem im Hochofen mit Mineralkohle gewonnenen Roheisen nicht hergestellt werden kann, auch auf elektrischem Wege nicht rationell zu erzielen ist; die meiste Aussicht bietet die älteste Stahlerzeugungsmethode durch direkte Reduktion von gepulvertem Eisenerz durch C, bezw. CO. Gepulvertes Eisenerz wird schon bei 685° durch lebhaft unter Druck und unter öfterem Wenden und Schütteln des Gefäßes darüber strömendes CO vollständig reduziert. Erhitzt man Erz und Kohle in einem bedeckten Gefäßes von außen, so entsteht schon unter 400° CO, das mit dem Erz CO₂ liefert; letzteres wird durch die Kohle unter Drucksteigerung wieder zu CO reduziert etc., so daß, wenn die CO-Entw. einmal eingeleitet ist, der C anscheinend eine Fernwirkung auf das Erz ausübt. Dies hat zu dem Vorschlag geführt, die Kohle vom Erz getrennt in einer Tasche des Gefäßes unterzubringen und die Rk. durch Mischen des Erzes mit etwas reiner Torfkohle einzuleiten. Steigt die Reaktionstemperatur nicht wesentlich über 685°, so wird das schwammförmige Eisen weder gekohlt, noch durch Si, S oder P verunreinigt. (Z. f. angew. Ch. 19. 561—64. 30/3. [7/2.]) BLOCH.

H. Stockmeier, *Chemische Metallbearbeitung und verwandte Zweige*. Fortschritte im Jahre 1905 auf dem Gebiete der Galvanotechnik, Metallfärbung u. Blattmetall- und Bronzefabrikation. (Chem.-Ztg. 30. 343—46. 14/4.) BLOCH.

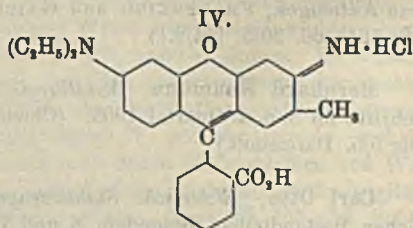
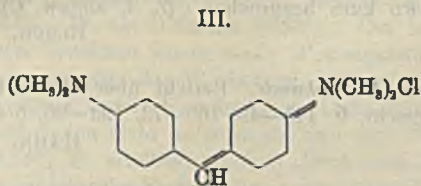
Schnegg, *Brauerei und Mälzerei*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905 in Bezug auf Bier, Rohmaterialien, Mälzerei und Maischprozess und Hefe, Gärung und Betriebskontrolle. (Chem.-Ztg. 30. 351—54. 18/4. Weihenstephan.) BLOCH.

J. Formánek, *Über die Fluoreszenz der Farbstoffe*. Vf. bespricht die Fluoreszenzerscheinungen bei den verschiedenen Farbstoffklassen an Hand zahlreicher Beispiele. Es ergibt sich, daß alkoh., bezw. wss. Lsgg. solcher Farbstoffe fluoreszieren, welche einen sechsgliedrigen Ring (I.) enthalten; Farbstoffe ohne solchen Ring fluoreszieren nicht. So zeigt das Pyronin (II.) Fluoreszenz, die blaue alkoh.

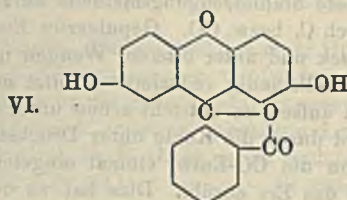
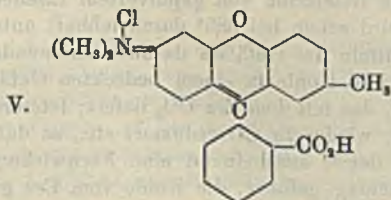


Lsg. des Tetramethyldiaminodiphenylcarbinolchlorids (III.) aber nicht. Eine fernere Bedingung für das Auftreten der Fluoreszenz ist die Anwesenheit zweier auxochromer Gruppen, und zwar in p-Stellung zum Fundamentelement. Daher zeigt z. B. Diäthylhomorhodaminchlorid (IV.) Fluoreszenz, dagegen Aporphodamin (V.) nicht, Hydrochinonphtalein (VI.) ebenfalls nicht. Werden in den auxochromen Gruppen die H-Atome substituiert, so wird die Fluoreszenz abgeschwächt, bei Eintritt von Phenyl oder TolyI verschwindet sie ganz. Auch

direkt in den Benzolkern eintretende Alkyle können je nach der Stellung die Fluoreszenz mehr oder weniger abschwächen. Ferner wirken abschwächend auf



die Fluoreszenz Eintritt von Halogenen oder Nitrogruppen in den Kern oder von Acetyl in die Aminogruppen.



Die Fluoreszenz ist aber auch von der Art des Lösungsmittels abhängig; in W. gelöst, fluoreszieren die Farbstoffe schwächer als in Äthyl- oder Amylalkohol; in Anilin gel., zeigt kein Körper Fluoreszenz. Zusatz von Mineralsäure zur Farbstofflg. hat in manchen Fällen keinen, in anderen einen abschwächenden Einfluss auf die Fluoreszenz. Zusatz von Alkali ruft in gewissen Fällen bei nichtfluoreszierenden Lsgg. Fluoreszenz hervor, z. B. bei Gallein. (Ztschrft. f. Farbenindustrie 5. 142—46. 15/4. und 164—69. 1/5. [5/1.] Prag.) PRAGER.

Otto Röhms, *Über Autocarburaton*. Soll das Wassergas an Heizwert dem Kohlengas gleichwertig gemacht werden, so muß eine Aufbesserung (Carburaton) des Mischgases erfolgen. Von den drei Methoden dazu, der Öl-, Benzol- u. Autocarburaton (event. auch Verbind. von Auto- und Benzolcarburaton) diskutiert Vf. die letztere auf Grund der erschienenen Literatur, besonders der Arbeiten von BROWN. In Bezug auf die Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Die Resultate sind, daß die Autocarburaton in der Mehrzahl der Fälle Verluste bringt an Gasausbeute und an Wärmeeinheiten; dagegen bringt die Einleitung des Wassergases in die Vorlagen einen Gewinn an Wärmeeinheiten; auch das Einleiten von h. Wassergas in die Retorten bringt keinen Gewinn. (J. f. Gasbel. 49. 265—70. 24/3. Stuttgart.) BLOCH.

H. Stockmeier, *Über die Ursache und Verhütung der Explosionen in der Aluminiumbronzeindustrie*. Gegenüber M. M. RICHTER (S. 1582) bemerkt Vf., daß er schon 1897 die Staubexplosionen experimentell nachgewiesen hat (Bayr. Gewerbeztg. 11. 261; Z. f. Unters. Nahr.-Genusam. 1899. 49), und daß er schon 1904 einen App. beschrieben habe (Jahresber. des bayr. Gewerbenus. für 1904; Ausstellungszeitg. u. technol. Mitt. des bayr. Gewerbenus. S. 15), welcher die Vorführung solcher Staubexplosionen in größerem Umfang gestattet; die Ausführungen RICHTERS bezüglich der Unmöglichkeit von Knallgasexplosionen treffen nicht zu, die Temperatur in den Poliermühlen beträgt, unabhängig von der des Arbeitsraumes, meistens über 30°. Zündungen kamen auch in Stampfmühlen vor, sie verliefen nur nicht

explosiv. RICHTER berücksichtigt die bisherigen Arbeiten des Vfs. auf diesem Gebiete zu wenig. (Chem.-Ztg. 30. 385. 25/4. [14/4.] Nürnberg.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12. Nr. 170533 vom 22/9. 1903. [15/5. 1906].

J. Becker, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung aliphatischer Ketone, insbesondere des Acetons, aus den entsprechenden fettsauren Calciumsalzen.* Das Verf. zur Erzeugung aliphatischer Ketone, insbesondere des Acetons, aus den entsprechenden fettsauren Calciumsalzen ist dadurch gekennzeichnet, daß man das verwendete Salz vollkommen neutralisiert und während des Prozesses die Entstehung von Ätzkalk verhindert, indem man in einem Strome von trockner Kohlensäure oder stark kohlenstoffhaltiger Gase die Zers. des fettsauren Kalks vornimmt. Hierdurch wird die zerstörende Wrkg. des Ätzkalks auf das Aceton verhindert.

Kl. 12. Nr. 170534 vom 5/7. 1904. [15/5. 1906].

Simon Gärtner, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung einer festen Modifikation des Chlorals aus Chloralhydrat oder Chloralalkoholat.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Chloralhydrat oder Chloralalkoholat entsteht zunächst ein bisher noch unbekanntes festes Chloral, das bei weiterer Behandlung mit konz. Schwefelsäure in zweiter Phase fl., wasserfreies Chloral u. schließlich in dritter Phase auch die bekannte unl., feste Modifikation des Chlorals liefert. Man kann die in erster Phase entstehende feste Verb. isolieren, wenn man die Einw. der Schwefelsäure in dem Moment unterbricht, wo das Chloralhydrat oder Chloralalkoholat in das erste feste Prod. umgewandelt ist, indem man die Schwefelsäure entfernt und das Prod. zunächst mit verd. SS. u. schließlich mit wenig W. auswäscht. Es hat viel Ähnlichkeit mit dem gemäß Patent 165984 (vgl. C. 1906. I. 513) erhältlichen Produkt, es wird von W. und A. langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher und vollständig aber beim Erwärmen unter B. von Chloralhydrat, bezw. Chloralalkoholat gel. Es stellt ein weißes Pulver dar, das beim Erhitzen, ohne zu schm., destilliert und sich dann beim Abkühlen zu einer Fl. verdichtet. Beim Liegen an der Luft verflüchtigt sich ein Teil allmählich, während der andere W. anzieht u. in Chloralhydrat übergeht. Durch Alkalien entstehen Chloroform und Ameisensäure. Das Prod. hat schwachen Geruch nach Chloral und schwachen, eigentümlichen Geschmack. Es besitzt die Zus. des Chlorals u. soll als Hypnotikum u. Anästhetikum Verwendung finden.

Kl. 12. Nr. 170629 vom 23/4. 1904. [15/5. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158220 vom 10/12. 1903; früher Zus.-Pat. 165281 und 166359; vgl. C. 1906. I. 616.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden.* Das Hauptpatent 158220 betrifft ein Verf. zur Darst. der Diäthyl-, bezw. Dipropylbromacetamide. Das Zusatzpatent 165281 betrifft die Darst. des Methylpropylbromacetamids. Bei diesem Verf. erfolgt die Überführung der COOH-Gruppe in die CO·NH₂-Gruppe in der Weise, daß man zuerst auf die Alkylsigsäuren Phosphorhalogene und hierauf Ammoniak einwirken läßt. Es wurde nun gefunden, daß der Ersatz der COOH-Gruppe durch die CO·NH₂-Gruppe

auch über die Ester oder Ammoniumsalze der Bromdialkyllessigsäuren hinweg nach den für die Darst. von Säureamiden üblichen Methoden erfolgen kann.

Kl. 12p. Nr. 170433 vom 14/7. 1900. [1/5. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Silber, bezw. Gold in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten*. Werden die in den Patentschriften 129031 u. 133587 (vgl. C. 1902. I. 687 u. II. 491) beschriebenen Alkalisalze der *Eiweisspaltungsprodukte* in wss. Lsg. mit der dem Alkaligehalte äquivalenten Menge Silbernitrat zusammengebracht, so entstehen wl. Silberverb., die sich auf Zusatz von ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien wieder auflösen. Wählt man die Menge des Silbernitrats jedoch erheblich gröfser und versetzt hierauf z. B. mit Natronlauge, so nimmt die Fällung die schwarzbraune Farbe des Silberoxyds an; Lsg. tritt aber in der Kälte auch bei Anwendung eines grofsen Überschusses von Natronlauge nur zum Teil ein. Erwärmt man jedoch diese dunkelgefärbte Mischung unter gutem Rühren auf dem Wasserbade, so bemerkt man, wie der Nd. allmählich gel. wird, und die schwarzbraune Fl. schliesslich in dünner Schicht eine rein gelbbraune Farbe annimmt. Dieser Farbenumschlag ist bedingt durch die B. von kolloidalem Silber, das sich beim Erwärmen der stark alkal. Lsg. der betreffenden Eiweisspaltungsprod. durch Reduktion des zuerst entstandenen Silberoxyds gebildet hat. Durch Diffusion gegen W. lassen sich aus der so erhaltenen Lsg. die anorganischen Verb. (NaNO_3 und NaOH) entfernen, und es hinterbleibt im Dialysator eine Fl., welche nur kolloidales Silber neben dem Natriumsalz einer organischen Substanz enthält, die aus den angewendeten Eiweissderivaten bei dem Übergange des Silberoxyds in kolloidales Silber durch Oxydation entstanden ist. Die so erhaltenen Lsgg. lassen sich durch vorsichtiges Eindampfen (gegebenenfalls im Vakuum) in feste Form bringen und stellen dann prächtig metallisch blauglänzende Lamellen dar, die einen Gehalt bis zu 50% Silber in kolloidalem Zustande zeigen. Dafs in dieser Substanz das Silber als Kolloid enthalten ist, geht daraus hervor, dafs bei der Dialyse der Lsg. nicht die geringsten Mengen von Silber in das Außenwasser übergehen, während von dem angewendeten Eiweisspaltungsprod. ein Teil durch die Membran geht. Löst man ein derartiges Präparat (mit etwa 50% Silber in wasserfreiem Zustande) in W. auf und versetzt die Lsg. vorsichtig mit einer verd. S., so entsteht ein feiner, dunkelgefärbter, schwerer Nd., der sich rasch zu Boden setzt. Durch Filtration u. Auswaschen von anhängender Mutterlauge befreit, stellt die Fällung eine dunkelrotbraune Paste dar, die sich beim Trocknen in bläulichgraue, metallisch glänzende Körner von hohem spezifischen Gewichte verwandelt und einen ausserordentlich hohen Gehalt an Silber (85—95% Ag) zeigt. Der Rest (5—10%) ist organische Substanz. Der dunkelrotbraun gefärbte Silbernd. ist in W. unl. und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem auf anorganischem Wege dargestellten kolloidalen Silber, dagegen löst er sich spielend leicht in ganz geringen Mengen verd., wss. Alkalis (NaOH , KOH , NH_4OH), auch von Sodalsg. wird die Fällung, wenn auch etwas langsamer, aufgenommen. Wss. Lsgg. von protalbinsaurem, lysalbinsaurem und Albumosennatrium wirken auch auflösend. Die Lsgg. sind in dünner Schicht leuchtend gelbbraun, durch SS. wird das kolloidale Silber wieder ausgefällt und behält in feuchtem Zustande (als Paste) seine Löslichkeit in Alkalien etc. Setzt man den Lsgg. die Natriumverb. der *Lysalbinsäure* oder *Protalbinsäure* (5—10% vom Trockengewicht des kolloidalen Silbers) zu, so kann man durch Eindampfen auf dem Wasserbade haltbare trockne Präparate darstellen, die einen Gehalt von 80—85% Silber besitzen. In analoger Weise, wie das Silber, läfst sich auch das Gold in kolloidaler Form darstellen, es zeigt auch in seinem Verhalten grofse Ähnlichkeit mit dem kolloidalen Silber.

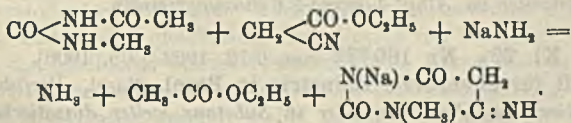
Kl. 12 p. Nr. 170434 vom 19/7. 1901. [1/5. 1906].

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung salzartiger Kupferverbindungen von Eiweißspaltungsprodukten*. Das Verf. besteht darin, daß man die was. Lsgg. der gemäß den Patt. 129 031, 133,587 u. 132322 (vgl. C. 1902. I. 687; II. 169 u. 491) darstellbaren Natriumverb. von *Eiweißspaltungsprodd.* mit Natronlauge u. *Kupfersalzen* versetzt, bis zur völligen Entfernung der Mineralsalze und der Lauge dialysiert u. hierauf zur Trockene eindampft. Die Präparate enthalten ca. 20% Kupfer, sie enthalten kein Alkali, zeigen aber schwach alkal. Rk. Sie bestehen aus braunschwarzen Pulvern, deren Lsg. in Natronlauge violett, in W. braun ist. Salzsäure fällt weißgelbe *Protalbinsäure*, Schwefelnatrium gibt einen dunkelbraunen Nd.

Kl. 12 p. Nr. 170555 vom 29/1. 1904. [28/4. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165561 vom 13/11. 1903; früheres Zus.-Pat. 165562; C. 1906. I. 300.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung cyclischer Harnstoffe (Pyrimidine)*. Es hat sich in Weiterverfolg des Verf. des Pat. 165561 gezeigt, daß nicht nur Harnstoff und seine homologen Alkylderivate befähigt sind, sich unter dem Einflusse von Natriumamid mit Cyanessigester zu 4-Amino-2,6-dioxyypyrimidinen zu kondensieren, sondern daß auch Acylharnstoffe und alkylierte Acylharnstoffe obige Reaktion eingehen können. Hierbei entstehen unter Ringschluss und unter gleichzeitiger Abspaltung des Acylrestes die entsprechenden einfachen oder alkylierten 2,6-Dioxy-4-aminopyrimidine. Hierbei tritt starker Geruch nach dem betreffenden Säureester auf. Dies spricht dafür, daß gleichzeitig eine Rk. nach der folgenden Gleichung vor sich geht, nach welcher nur die Hälfte des Kondensationsmittels verbraucht wird:

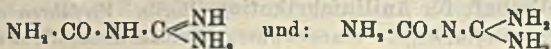


Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von 4-Amino-2,6-dioxyypyrimidin aus Acetylharnstoff und Cyanessigester, sowie von 3-Methyl-4-amino-2,6-dioxyypyrimidin aus Acetylmethylharnstoff.

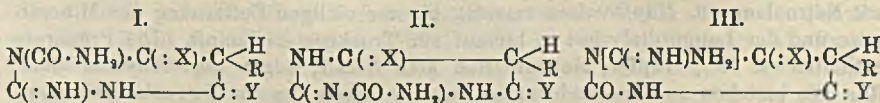
Kl. 12 p. Nr. 170586 vom 20/5. 1905. [30/4. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158591 vom 16/9. 1903; vgl. C. 1905. I. 784.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten*. Im Patent 158591 ist gezeigt, daß man durch Kondensation von Dicyandiamid mit Malonestern, Acetessigestern, Cyanessigestern und deren Substitutionprodukte zu neuen Pyrimidinderivaten gelangt. Es wurde nun gefunden, daß man in ganz analoger Weise zu *Pyrimidinderivaten* gelangt, wenn man an Stelle von Dicyandiamid den aus ihm mittels Säuren leicht zu gewinnenden *Guanylharnstoff* mit Malonestern, Cyanessigestern, Malonitril u. Malonylhaloiden oder deren Monoalkylderivaten kondensiert. Die entstehenden Kondensationsprodd. sind nicht einheitlicher Natur, sie sind aber sämtlich dadurch gekennzeichnet, daß sie durch verseifende Mittel leicht und vollständig in die entsprechenden *Trioxyypyrimidine (Barbitursäuren)* übergehen. Daß die bei vorliegender Kondensation entstehenden Prodd. nicht einheitliche Körper sind, ist allem Anschein nach darauf zurückzuführen, daß der Guanylharnstoff in den zwei tautomeren Formen:



reagiert, und das außerdem die erste Form teils mit dem Guanylflügel, teils mit dem Harnstoffflügel in Kondensation zum Pyrimidinring treten kann, u. zwar mehr oder minder in der einen oder anderen Richtung, je nach der Natur der zweiten Komponente. Es entstehen so vermutlich Gemische nachfolgender drei typischen Substanzen:



worin bedeutet *R* Wasserstoff oder Alkyl, *X* u. *Y* entweder Sauerstoff oder Imid oder Imid u. Sauerstoff. Von den beiden tautomeren Formen des Guanylharnstoffs kann die eine die Kondensationsprodd. I. u. II., die andere das Prod. III. liefern. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Kondensation von *Guanylharnstoff* mit *Cyanessigester* und mit *Monoäthylmalonester*.

Kl. 12 p. Nr. 170 657 vom 29/1. 1904. [30/4. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165 562 vom 13/11. 1903; vgl. C. 1906. I. 300.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung cyclischer Harnstoffe (Pyrimidine)*. Auch bei der durch Patent 165 562 geschützten Verwendung von Alkalimetallen u. deren Alkoholaten lassen sich zur Kondensation mit *Cyanessigester* an Stelle von Harnstoff und alkylierten Harnstoffen deren Acylderivate benutzen. Die Rk. verläuft ganz ähnlich wie bei dem Verf. des Patents 170 555 (s. oben). Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Kondensation von *Acetylharnstoff* mit *Cyanessigester* zu *4-Amino-2,6-dioxypyrimidin*, von *Acetylmethylharnstoff* mit *Cyanessigester* zu *3-Methyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin* u. von *Benzoyläthylharnstoff* mit *Cyanessigester* zu *Äthyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin*.

Kl. 22 a. Nr. 169 732 vom 6/12. 1903. [7/5. 1906].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung substantiver, auf der Faser oder in Substanz weiter diazotierbarer Polyzazofarbstoffe*. Substantive, auf der Faser oder in Substanz vieler diazotierbare Polyzazofarbstoffe werden erhalten, wenn die Tetrazoverb. von 1 Mol. eines *Azoxyamins* vom Typus $\text{O} \begin{array}{l} \text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 \end{array}$, bezw. von 1 Mol. eines *Azoamins* vom Typus $\begin{array}{l} \text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 \end{array}$, mit 2 Mol. *2:5-Aminonaphtol-7-monosulfosäure*, bezw. *2:5-Aminonaphtol-1:7-disulfosäure* oder (in beliebiger Reihenfolge) mit 1 Mol. *2:5-Aminonaphtol-7-monosulfosäure*, bezw. *2:5-Aminonaphtol-1:7-disulfosäure* u. 1 Mol. einer beliebigen anderen Azokomponente gekuppelt wird. Im Gegensatz zu den bereits aus Azoxy- und Azoaminen dargestellten Farbstoffen besitzen die mittels der neuen Farbstoffe erzeugten direkten Färbungen wenig tinktorielles Interesse. Der technische Wert dieser Farbstoffe beruht vielmehr auf ihrer Eigenschaft, sich auf der Faser weiter diazotieren und kuppeln zu lassen, wobei insbesondere die mittels β -Naphtol entwickelten Nuancen von hervorragender Bedeutung sind, da dieselben klare, vorwiegend rote, blaurote und bordeaux Töne darstellen, wie sie mittels der bisher bekannt gewordenen einfachen und gemischten, von Aminonaphtolsulfosäuren sich ableitenden Disazofarbstoffen überhaupt nicht erhalten werden konnten. Die entwickelten Färbungen besitzen zudem eine vorzügliche Waschechtheit.

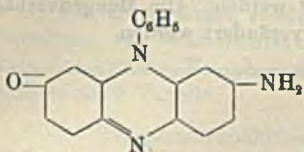
Kl. 22 a. Nr. 169 826 vom 14/10. 1904. [23/4. 1906].

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung blauschwarzer Monoazofarbstoffe*. Blauschwarze Monoazofarbstoffe werden erhalten,

wenn man die 2,8-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure mit der Acetylverb. des Diaminokresoläthers, ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{OCH}_3 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4 : 5$), oder des *p*-Amino-*o*-anisidins, ($\text{NH}_2 : \text{OCH}_3 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$) kombiniert und in dem entstandenen Farbstoff die Acetylgruppe abspaltet, oder dass man die 2,8-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure mit Nitroaminokresoläther, ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{OCH}_3 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4 : 5$), oder *p*-Nitro-*o*-anisidin, ($\text{NH}_2 : \text{OCH}_3 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4$), kombiniert und in dem so erhaltenen Farbstoff die Nitrogruppe durch alkal. Reduktionsmittel reduziert.

Kl. 22a. Nr. 168516 vom 9/6. 1904. [8/3. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung eines violetten Schwefelfarbstoffs. Versucht man Oxyazinbasen, welche zufolge der Patentschrift 126175 (vgl. C. 1901. II. 1107) sich mittels Alkalipolysulfid in Schwefelfarbstoffe überführen lassen, durch Erhitzen mit Schwefel allein, also auf einem anderen, und zwar einfacheren Wege zu schwefeln und damit in neue Schwefelungsprod. überzuführen, so bleiben die Basen bei dieser Behandlung entweder ganz unverändert, oder sie zerfallen bei sehr hoher Temperatur vollständig. So verhält sich auch das aus dem gebräuchlichsten Safranin des Handels, dem Tolusafranin, entstehende Tolusafraninon. Es wurde nun gefunden, dass das aus dem Phenosafranin erhaltliche Phenosafraninon nebenstehender Formel trotz seiner Indophenolkonstitution beim Erhitzen mit freiem Schwefel auf etwa 190–200° unter nur minimaler Schwefelwasserstoffbindung in ein Prod. übergeht, welches sich als das Leukoprod. eines in Schwefelnatrium l. u. Baumwolle in sehr schönen rötlich violetten



Tönen anfärbenden Schwefelfarbstoffs erweist; da, wie bemerkt, eine nur minimale Schwefelwasserstoffentw. stattfindet, dürfte diese merkwürdige Rk. in dem Sinne ihre Erklärung finden, dass gleichzeitige Substitution von Wasserstoff durch Schwefel und Addition des gebildeten Schwefelwasserstoffs im status nascens an die Chinounggruppe unter B. eines Leukoprod. eintritt. Aus schwefelalkal. Lsg. kann der Farbstoff mit Luft ausgeblasen werden, wobei geringe, aus nicht ganz reinem Phenosafraninon stammende rote Verunreinigungen (hauptsächlich Phenosafranin) in Lsg. gehen, oder er kann auch mit SS. ausgefällt werden. Die Verhältnisse zwischen Safraninon und Schwefel können in weiten Grenzen schwanken. Auch kann man bei der Verschmelzung Verdünnungsmittel, wie Naphtalin, Benzidin etc., oder deren an der Farbstoffbildung sich ebenfalls nicht beteiligende Thiokörper zusetzen. Ferner kann die Schmelze unter Druck, event. unter Zusatz von W., ausgeführt werden.

Kl. 22a. Nr. 169856 vom 6/10. 1904. [19/4. 1906].

Gustav Eduard Junius, Asnières, Frankr., u. Raymond Vidal, Paris, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffs. Der nach diesem Verf. erhaltliche Farbstoff unterscheidet sich von den bekannten Schwefelfarbstoffen, wie Vidalschwarz u. Immedialschwarz, dadurch, dass er keine Leukoderivate im Reduktionsbade bildet u. aus diesem Grunde trotz der oxydierenden Wrkg. der Luft unbegrenzte Zeit in Lsg. bleibt und Baumwolle direkt färbt in Nuancen, auf die Oxydationsmittel keinen Einfluss haben. Diese Eigenschaften geben dem Farbstoff eine außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen Seife und kochende alkal. Laugen. Man erhält den neuen Farbstoff durch Einw. von Schwefel allein oder Schwefel u. Schwefelalkalinen oder kaustischen Alkalien auf ein bestimmtes Prod., das man durch Einw. einer beschränkten Menge Schwefelnatrium auf *p*-Nitrosophenol, *p*-Nitrophenol oder Oxyazobenzol erhält. Dieses Zwischenprod. kennzeichnet sich dadurch, dass es selbst Baumwolle direkt rotbraun färbt und nach Abscheidung des Schwefels und der

Schwefelalkalien durch Behandlung mit reinem Zink u. Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt; es ist in konz. Schwefelsäure mit schwarzer Farbe l., unl. in konz. Sodalg. und in konz. Lsgg. von Schwefelnatrium, l. dagegen mit rötlichvioletter Farbe in einer verd. Lsg. von Natriumhydroxyd oder Schwefelnatrium. Man erhält das Zwischenprod., wenn man bei 140–290° etwa 50% der Menge Schwefelnatrium anwendet, die theoretisch erforderlich wäre, um Aminophenol zu erzeugen. Der aus dem Zwischenprod. erhaltliche Farbstoff ist l. in Schwefelalkalien, wird durch SS. ausgefällt; er enthält keine Diphenylamine oder sekundäre Thiodiphenylamine, gibt mit reduzierenden Substanzen keine Leukobasen; hält sich unbegrenzte Zeit in Lsg. an der Luft; färbt Baumwolle direkt intensiv schwarz in schwach grünlichen, rötlichen oder bläulichen Nuancen je nach Art der Herst., widersteht den alkal. Laugen, sowie Chlor.

Kl. 22a. Nr. 170132 vom 4/8. 1905. [25/4. 1906].

Karl von Fischer, München, *Verfahren zur Darstellung grüner bis graublauer Schwefelfarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß grüne, bezw. graublau Schwefelfarbstoffe entstehen, wenn *Resorcin* mit Schwefel u. *Nitrobenzol* oder α -*Nitronaphtalin* (bezw. techn. Nitronaphtalin) oder einem der drei *Chlornitrobenzole* in offenem oder geschlossenem Gefäß auf höhere Temperatur erhitzt werden. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile zueinander können verändert werden.

Bibliographie.

- Faust, E. S., Die tierischen Gifte. Braunschweig 1906. 8. XIV u. 248 SS. Mark 6.
- Garbassow, A., Vorlesungen über theoretische Spektroskopie. Leipzig 1906. gr. 8. VIII und 256 SS. mit 1 Tafel und 65 Figuren. Mark 7.
- Hall, A. D., et Demolon, A., Le Sol en Agriculture. Paris 1905. 8. 432 pg. av. 21 figures. cart. Mark 3,50.
- Hemmelmayr, F. v., Lehrbuch der anorganischen Chemie. 3. Auflage. Leipzig 1906. 8. 237 SS. mit 1 kolorierten Spektraltafel und 40 Figuren. Gebunden. Mark 3.
- Salomon, H., Die städtische Abwässerbeseitigung in Deutschland. Wörterbuchartig angeordnete Nachrichten u. Beschreibungen städtischer Kanalisations- u. Kläranlagen in Deutschen Wohnplätzen. (Abwasserlexikon.) Band I: Das Deutsche Maas-, Rhein- und Donaugebiet; mit Anhang: Abwässerbeseitigungsanlagen in größeren Anstalten. Jena 1906. gr. 8. XI u. 576 SS. mit 1 Karte, 40 Tafeln und 9 Figuren. Mark 20.
- Weekblad, Pharmaceutisch, voor Nederland. Orgaan van de Nederlandsche Maatschappij ter bevordering der Pharmacie. Hoofdredactie: L. VAN ITALIE. Amsterdam. gr. 8. — Jahrgang 1906 (52 Nrn.). Mark 14.
- Weiler, W., Chemie fürs praktische Leben. Ravensburg 1905. 8. XX u. 494 SS. mit 187 Figuren. Mark 7.
- Zeitschrift für chemische Apparatenkunde. Unter Mitwirkung von O. N. Witt, herausgegeben von P. Schuberg. Berlin. 4. mit Abbildungen. — Jahrgang I: Oktober 1905 bis September 1906 (24 Hefte). Mark 20.
- Zeitschrift für das gesamte Schiefs- und Sprengstoffwesen. Herausgegeben von R. Escales. München. — Jahrgang I: 1906 (24 Nrn.). Mark 24.