

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II.

Nr. 3.

17. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alfred Coehn, *Über das elektrochemische Verhalten des Acetylen*. Es wurde durch Messung von Zersetzungsspannungen von Kalilauge und Schwefelsäure mit oder ohne Ggw. von Acetylen untersucht, ob Acetylen depolarisierend auf die Anode wirkt. Es ergab sich, daß der Zersetzungspunkt bei 1,67 Volt in Kalilauge durch die Ggw. von Acetylen auf 1,21 Volt herabgedrückt wird. Wurde oberhalb dieses aber unterhalb des nächsten Zersetzungspunktes von etwa 1,5 Volt bei 1,35 Volt längere Zeit die Kalilauge in Ggw. von Acetylen elektrolysiert, so entstand Ameisensäure mit 96—98,7% Stromausbeute. Bei höherer Spannung war die Stromausbeute kleiner. In Schwefelsäure war die Depolarisation der Anode nicht so scharf zu messen. Sie betrug nur etwa 0,19 Volt. Das deutete darauf, daß ein anderes Oxydationsprod. sich gebildet hatte. Als solches wurde Essigsäure nachgewiesen, die sich aus dem rein chemisch aus Acetylen und W. entstandenen Acetaldehyd an der Anode gebildet hatte. Auch hier wurde eine Stromausbeute von fast 100% erhalten als durch $\frac{1}{10}$ -normale Schwefelsäure während der Elektrolyse mit 1,60 Volt Acetylen geleitet wurde. Über die Prodd., die bei Durchleiten von Acetylen an der Kathode entstehen, wird der Verfasser, der gemeinsam mit BILLITZER die Versuche ausführte, später berichten. Wurden Lsgg. von Halogenwasserstoffen an der Anode mit Acetylen behandelt, so ergab sich keine Erniedrigung der Zersetzungsspannung, also keine Depolarisation. Dagegen trat eine solche ein, als ein Halogenüberträger, das Phosphortribromid, in die Lsg. gegeben wurde. (VIII. Hauptvers. d. D. Elektrochem. Ges. [19/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 681—85. 6/6.) BODLÄNDER.

F. W. Küster, *Über die gleichzeitige Abscheidung von Eisen und Nickel aus den gemischten Lösungen der Sulfate*. In Fortführung der früheren Verss. (Z. f. Elektrochemie 7. 257. C. 1901. I. 2) hat der Vf. die Abscheidung von Nickel und Eisen aus gemischten Lsgg. der Sulfate bei steigenden Spannungen quantitativ verfolgt, wobei aber im Gegensatz zu den Verss. von TOEPFFER die kleinsten Spannungen noch unterhalb des Zersetzungspunktes des Nickels lagen. So ergab sich, daß beim Zersetzungspunkt des Nickels nur Nickel auch aus der gemischten Lsg. ausgeschieden wird, daß aber, noch ehe der Zersetzungspunkt des Eisens erreicht ist, sich bei der Elektrolyse der gemischten Lsgg. Eisen dem Nickel beimischt. Eine gewisse Konstanz des Verhältnisses beider Metalle im Nd. auch bei erheblichen Variationen der Zus. der Lsg. scheint dafür zu sprechen, daß sich eine Verb. Fe_3Ni abscheidet. Die früher vom Vf. (Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. und Ärzte 1899. 124; C. 1900. II. 525) vertretene Anschauung, daß sich bei der Stromstärke 0 Eisen vor dem Nickel abscheidet, beruhte auf unzulässiger Extrapolation aus den Versuchsergebnissen von TOEPFFER. Daß bei hohen Stromdichten sich das unedlere vor dem edleren Metall niederschlagen kann, liegt daran, daß es sich schneller niederschlägt (Z. f. Elektrochemie 7. 688—92. 6/7.) BODLÄNDER.

W. Pfanhauser, *Über das elektrochemische Verhalten des Nickelammonsulfats*. Es sollte der Einfluß untersucht werden, den die Anwendung von Nickelammonsulfat V. 2.

statt des Nickelsulfats auf die elektrolytische Abscheidung des Nickels hat. Vers. über die Leitfähigkeit des Nickelammonsulfats ergaben, dafs dasselbe in verd. Lsg. völlig in die beiden einfachen Sulfate, bzw. deren Ionen gespalten ist, dafs in konzentrierteren Lsgg. aber wahrscheinlich komplexe Moleküle oder Ionen vorhanden sind. Die Bestimmung der Überföhrungszahl ergab, dafs das Nickel als komplexes Ion zur Anode wandert und, dafs die Überföhrungszahl in der bei 18° für das Doppelsalz gesättigten Lsg. für NH_4 0,493, für $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ 0,507 ist. Bei der Elektrolyse von Nickelammonsulfat zwischen Nickelelektroden tritt an der Kathode bei kleinen Stromdichten B. eines kompakten Nds. von Nickel ein, bei gröfseren B. eines pulverigen schwarzen Nds. Der Vf. glaubt, dafs der kompakte Nd. sich infolge „sekundärer“ Abscheidung des Nickels bilde, während das Pulver bei primärer Entladung von Ni-Ionen auftrete. Solange infolge geringer Stromdichte die Lsg. das komplexe Nickelammonsulfat enthält, wird aus ihm Nickel sekundär niedergeschlagen. Wenn aber infolge höherer Stromdichte die Lsg. an der Kathode verdünnter wird, zerfällt das komplexe Salz in die Komponenten, von denen das Nickelsulfat den pulverigen primären Nd. von Nickel bewirkt. Neben der Nickelabscheidung tritt an der Kathode immer eine Abscheidung von Wasserstoff ein, die von der B. von Nickelhydroxyd gebildet ist. An der Anode findet nicht nur eine Auflösung von Metall statt, sondern auch Abscheidung von Sauerstoff und bei Anwendung von Nickelammonsulfat auch die B. von Niccolihydroxyd, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, welches wahrscheinlich aus Niccolisulfat entsteht, das sich primär bildet. Indem der Vf. an ein Nickelvoltmeter steigende Spannungen anlegte und von diesen das Prod. aus den beobachteten Stromstärken \times Widerstand abzog, erhielt er die Polarisation. Diese erreicht einen sehr hohen Wert bei etwa 1,08 Volt, entsprechend dem Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden und ein zweites Maximum bei 1,8—2,0 Volt, wobei die Oxydationskette Niccolihydroxyd | Lsg. | Nickel auftritt. (Z. f. Elektrochemie 7. 698—710. 13/6. Giefsen. Physik.-chem. Lab.)

BODLÄNDER.

S. B. Christy, *Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen*. Die Abhandlung bringt nur einen Überblick über die neuen elektrochemischen Anschauungen. (Elektrochem. Ztschr. 8. 49—58. 1/6.)

BODLÄNDER.

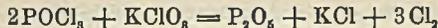
Max Rudolphi, *Über die Molekularrefraktion des Chloralhydrats in Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln*. Es sollte geprüft werden, welche Lösungsmittel sich am besten eignen, um aus den Brechungsindizes der Lsgg. die Molekularrefraktion des gelösten Stoffes zu bestimmen. Zur Unters. diente *Chloralhydrat* in Lsgg. in W. A. und Toluol, deren D. und Brechungsindizes untersucht wurden. D^{20} des festen Chloralhydrats ist 1,90805, D^{44} 1,9000. Die Berechnung der Molekularrefraktion aus den Brechungsindizes erfolgte nach den vier bisher vorgeschlagenen Formeln, deren Zweckmäfsigkeit hierbei geprüft werden sollte. Die aus den Lsgg. in A. und in W. erhaltenen Werte weichen weniger von den aus den Atomrefraktionen berechneten ab, als die am flüssigen Chloralhydrat erhaltenen. Dagegen sind die Werte aus den Toluollsgg. beträchtlich gröfser als alle übrigen. Ein Unterschied in der Tauglichkeit der einzelnen Formeln ergab sich nicht. Von den Lösungsmitteln ist W. stark dissozierend, A. und Toluol fast gleich wenig dissozierend; trotzdem stehen die aus alkoholischer Lsg. erhaltenen Refraktionswerte denen der wss. Lsg. näher als denen der Toluollsg.; woraus folgt, dafs die Dissoziations- oder Associationskraft eines Lösungsmittels keinen Mafsstab für seine Tauglichkeit für refraktometrische Unters. giebt. Auch die optische Ähnlichkeit zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff giebt keinen Anhalt über die Verwendbarkeit eines Lösungsmittels; Toluol steht dem Chloralhydrat am nächsten, ergibt aber die am meisten abweichenden Molekularrefraktionen für das feste Chloralhydrat. Auch in mehr als 20%igen Lsgg. in Toluol

ist der Einfluss des Lösungsmittels noch sehr groß. (Z. physik. Ch. **37**. 426—47. 18/6. Darmstadt.) BODLÄNDER.

J. M. Crafts, *Katalyse in konzentrierten Lösungen*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1350—61; C. 1901. I. 84.) RUFF.

Morris R. Ebersole, *Siedepunktminima und Zusammensetzung des Dampfes II*. (Vergl. The Journ. of Physical Chem. **3**. 349; C. **99**. II. 694.) In dem Flüssigkeitspaar, Aceton-Benzol scheint nach den Angaben von RYLAND (Amer. Chem J. **22**. 314; C. 1900. I. 9) eine Ausnahme von der Umkehrung des BANCROFT'schen Satzes, daß alle Gemische, welche Siedepunktmaxima oder -minima haben, auch sich schneidende Dampfdruckkurven besitzen, vorzuliegen. Der Vf. hat deshalb einerseits die Siedepunkte für eine Zahl von Gemischen der beiden Stoffe bestimmt, andererseits die Zusammensetzung der sd. Fl. und des Dampfes. Die Methode beruhte im wesentlichen auf den von TAYLOR (The Journ. of Physical Chem. **4**. 290; C. 1900. II. 235) gemachten Erfahrungen. Die Zusammensetzung des kondensierten Dampfes wurde durch Dichtebestimmungen nach einer vorher angefertigten Kurve, welche die Beziehung zwischen Zusammensetzung und Dichte zum Ausdruck bringt, ausgeführt. Das Ergebnis der Unters. ist, daß es kein Gemisch der beiden Komponenten mit einem Siedepunktminimum giebt. Die verwendeten, sorgfältig gereinigten Stoffe hatten folgende Konstanten: Benzol $K_{P_{740}}$ 79,44°; D_{25}^{25} 0,8760; Aceton $K_{P_{740}}$ 55,76°, $K_{P_{760}}$ 56,56°; D_{25}^{25} 0,7886. Die Abhandlung enthält ferner eine Zusammenstellung der diesen Gegenstand betreffenden Litteratur. (The Journ. of Physical Chem. **5**. 239—55. April [Februar] Cornell University.) BÖTTGER.

G. Oddo, *Phosphoroxchlorid als Lösungsmittel in der Kryoskopie*. V. Mitteilung. (Vergl. Gaz. chim. ital. **29**. II. 318. 330. 343. 345; C. **99**. II. 1090—1092.) Vf. bereitet das $POCl_3$ nach der Methode von DERVIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **97**. 576) durch Einw. von etwas überschüssigem Kaliumchlorat auf Phosphortrichlorid, wobei sich das Ende der Rk., bezw. die B. von P_2O_5 gemäß der Gleichung:



am Auftreten von Chlor erkennen läßt. Man destilliert und leitet durch das ev. noch gelb gefärbte $POCl_3$ einen trockenen Luftstrom bis zur völligen Entfärbung, worauf man es noch einmal einer Dest., Kp. 107—108°, oder fraktionierten Krystallisationen unterwirft, und erhält so ein bei 1,782° gut krystallisierendes Prod. Vf. hat nun zunächst im BECKMANN'schen App. die kryoskopische Konstante von $POCl_3$ zu 69 ermittelt und ferner gefunden, daß dieses Lösungsmittel, wie W_2 , aber in weit engeren Konzentrationsgrenzen, verdünnte Salzlsgg. ionisiert. Die folgenden zwei Tabellen enthalten die betreffenden Versuchszahlen.

Nach Tabelle II. ist Anilinchlorhydrat in $POCl_3$ mehr dissociiert als Pyridinchlorhydrat. Ähnlich wie dieses verhalten sich $FeCl_3$ und $PtCl_4$, die bei nur etwas höherer Konzentration bereits wenig dissociiert sind. Im Gegensatz zu diesen Chloriden

Tabelle I.

Substanz	Konzentration	Konstante	Substanz	Konzentration	Konstante
Tetrachlormethan . .	3,4635	72,78	Schwefelprotochlorid.	3,0578	69,32
Tetrachlormethan . .	5,2306	72,76	Brom	3,9086	68,28
Toluol	2,2074	69,64	Brom	6,5364	68,98
Schwefelprotochlorid.	2,3681	69,38			

Tabelle II.

Substanz	Konzentration	Molekulargew.	Substanz	Konzentration	Molekulargew.
Anilinchlorhydrat . .	0,9023	62,94	Eisenchlorid	2,8633	127,61
Anilinchlorhydrat . .	2,1171	77,78	Platintetrachlorid . .	0,5410	171,23
Pyridinchlorhydrat . .	0,7476	77,34	Platintetrachlorid . .	3,1874	324,3
Pyridinchlorhydrat . .	1,7525	88,4	Platintetrachlorid . .	3,7114	320,10
Pyridinchlorhydrat . .	3,1078	103,5	Goldtrichlorid	2,0952	224,14
Eisenchlorid	0,5307	63,67	Goldtrichlorid	3,2000	174,08
Eisenchlorid	1,8426	135,07	Goldtrichlorid	3,6819	157,79

ist AuCl_3 stärker dissociiert bei höherer Konzentration. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. I. 452—58. 18/6. Cagliari. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

v. Steinwehr, *Über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten*. Es wird bei der Verdünnung der Lsg. eines starken Elektrolyten eine Energieänderung nicht nur durch die Änderung des osmotischen Druckes verursacht, sondern auch dadurch, daß der Binnendruck der Lsg. geändert wird. Die Dissociation ist, wie Versuche von FANJUNG (Z. physik. Ch. 14. 673) ergaben, von einer Volumverminderung begleitet, die ihrerseits durch die Vermehrung des Binnendruckes bedingt ist. Man muß in die Gleichung der Dissociationsisotherme die aus dieser Quelle stammende Energieänderung einsetzen. Man kann die Größe dieses Druckeinflusses angenähert berechnen aus dem Einfluß, den der Zusatz von Chlorkalium oder Chlor-natrium auf die Inversion des Rohrzuckers durch Essigsäure nach ARRHENIUS (Z. f. Elektrochemie 6. 10; C. 99. II. 330) ausübt. Es ergibt sich aus diesen Versuchen eine Vermehrung der Dissociation der Essigsäure und eine Inkonzanz der Dissociationskonstante. Da andererseits der Einfluß des äußeren Druckes auf die Konstante durch FANJUNG experimentell bestimmt worden ist, läßt sich die Änderung des Binnendruckes, die die nämliche Änderung der Dissociationskonstante bedingt, berechnen. Führt man diese Korrektur in die Dissociationsisotherme des Chlorkaliums und Chlor-natriums ein, indem man zugleich die nach JAHN korrigierten Dissociationswerte einsetzt, so erhält man eine befriedigende Konstanz. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. Elektrochem. Ges. [19/6.*]; Z. f. Elektrochemie 7. 685—87. 6/6.)
BODLÄNDER.

Berthelot, *Studien über die Neutralisation. Über die Titrierung von Säuren und Basen komplexer Natur mit Farbstoffen*. Es wurde die Titrierung von Glykokoll, Leucin, den drei Oxybenzaminsäuren, Asparaginsäure, Hippursäure, Taurin, Harnsäure, sowie von Gemischen von Harnsäure mit dem primären, sekundären und tertiären Natriumphosphat unter Verwendung von Lackmus, Methylorange u. Phenolphthalein als Indikatoren untersucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1378—82. [10/6.*])
BODLÄNDER.

L. Bruner, *Dynamische Untersuchungen über die Bromierung aromatischer Körper*. Es wurde die Geschwindigkeit der Bromierung von Benzol, Brombenzol u. anderen Stoffen mit und ohne Ggw. von Bromüberträgern untersucht. Die Einw. wurde ohne Anwendung von anderen Lösungsmitteln vorgenommen, als einem Überschufs der zu bromierenden Stoffe. Auffälligerweise erwies sich die Rk. zwischen Brom u. Benzol als eine bimolekulare, auch wenn der Überschufs an Bzl. groß war. Gewöhnlich ging der Vf. nur von Gemischen der Zus. $3\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2$ aus. Brombenzol wird nur $\frac{1}{4}$ so schnell bromiert als Bzl. Bei Ggw. von Jod als Bromüberträger steigt die Bromierungsgeschwindigkeit des Bzl. sehr stark, die des Brombenzols sehr wenig; dadurch erklärt sich die günstige Wirkung des Jods bei der Darst. von

Brombenzol. Chlorbenzol wird 1,8mal so schnell bromiert wie Brombenzol. Von anderen Bromüberträgern wurden untersucht Aluminiumbromid, Aluminiumchlorid, Eisenbromür, Eisenchlorid, Antimonchlorür, Antimonbromür, Phosphorchlorür, Phosphorbromür, Thalliumjodür, Chrom, Chromchlorid und W. Die zu bromierenden Stoffe waren Bzl., Brombenzol, Nitrobenzol. Die Reihenfolge der Wirksamkeit der Bromüberträger ändert sich je nach der Natur des zu bromierenden Stoffes. Bei der Bromierung des Bzl. und Brombenzol ist sie: Aluminium-, Thallium-, Eisensalze, Jod, Antimonhaloide, Phosphorhaloide. Bemerkenswert ist, daß Aluminiumbromid mit *Nitrobenzol* eine strohgelbe Verb. der Formel $\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ bildet, ohne daß das Aluminiumbromid die Bromierung des Nitrobenzols beschleunigt. Das zeigt, daß die Existenz von solchen Additionsprodd. kein Beweis dafür ist, daß sie die Wirksamkeit des Katalysators bedingen.

Bei der Wirkung des Jods scheint die B. des Zwischenprod. JBr eine Rolle zu spielen. Das geht daraus hervor, das fertiges JBr die Bromübertragung mehr beschleunigt als eine gleich zusammengesetzte Mischung von Jod und Brom. Es wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Konzentrationsänderung des Jods nicht in einfacher Weise beeinflusst; auch das deutet darauf, daß die Jodwirkung keine rein katalytische ist, wie etwa die der Wasserstoffionen bei der Zuckerinversion, sondern daß sie auf Zwischenreaktionen beruht. — Die Einw. von Brom auf Phenol u. Anilin verläuft so schnell, daß sie zeitlich nicht verfolgt werden kann. Man kann aber die relative Geschwindigkeit solcher Rkk. messen, indem man einen dritten Stoff zusetzt, der noch schneller reagiert, und die Verteilung des einwirkenden Stoffes untersucht. Setzt man z. B. zu Phenol Jodkalium und fügt Brom zu, so reagiert das Brom mit beiden Stoffen in verschiedenem Verhältnis. Untersucht man dann die Einw. von Brom auf ein Gemisch von Anilin und Jodkalium oder von Phenol und Jodkalium bei anderer Temperatur oder bei Ggw. eines Katalysators, so ergibt die Menge des entbundenen Jods das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Jodkalium u. den organischen Stoffen u. damit auch dieser unter einander. Die Verteilung des Broms zwischen Jodkalium und Phenol verschiebt sich bei steigender Temperatur so, daß dabei Phenol mehr angegriffen wird. Man kann dies dahin deuten, daß die Rk. eine dauernde ist. Das Jodkalium ist schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig dissociert. Die kleine Dissociation der organischen Stoffe wird aber mit steigender Temperatur vermehrt. Aus dem Beispiel ergibt sich, daß auch auf die Deutung von Rkk. organischer Stoffe die Dissociationstheorie angewandt werden kann. (Bull. de l'Ac. des Sc. de Cracovie 1901. 22—59. Sep. v. Vf.)

BODLÄNDER.

Georg A. Hulett, *Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit.*

Weil jede Fl. und vermutlich auch jeder feste Körper das Bestreben hat, seine Oberfläche zu verkleinern, und die Berührungsfläche zwischen einem festen Körper und seiner Lsg. um so größer ist, je kleiner die Teilchen des festen Körpers sind, besteht eine Tendenz zur Umwandlung feiner Ndd. in größere Krystalle. Diese tritt wahrscheinlich dadurch in Tätigkeit, daß die feineren Ndd. leichter l. sind, während ihre gesättigten Lsgg. für die größeren Partikel übersättigt sind, so daß sich beständig die feineren Teile lösen, die größeren aus der Lsg. niederschlagen. Eine erhebliche Vermehrung der *Löslichkeit* durch feinere Verreibung eines festen Körpers konnte am *Gips* nachgewiesen werden. Eine für Gipsstückchen von 0,002 mm und mehr Durchmesser gesättigte Lsg. enthält im Liter bei 25° 15,33 Millimol. Verreibt man den Gips, bis seine Teilchen nur 0,0003 mm Durchmesser besitzen, so steigt die Löslichkeit bis auf 18,2 Millimol. Die Lsg. scheidet allmählich den zuviel gelösten Gips aus, bis ihre Konzentration die normale von 15,33 Millimol wird, während die Gips-Teilchen von kleinerem Durchmesser als 0,002 mm allmählich verschwinden. Wegen der geringen Härte des Gipses bildet sich auch beim Schütteln größerer Krystalle

ein feines Pulver, dessen Ggw. eine Erhöhung der gelösten Menge bis um $5\frac{1}{2}\%$ bedingt. Verunreinigungen des Gipses waren nicht die Ursache dieser durch Leitfähigkeitsmessungen und direkte analytische Bestimmung nachgewiesenen Löslichkeitserhöhungen.

Während die Löslichkeit des Bariumsulfats bei einer Korngröße von nicht unter 0,0019 mm 2,29 Millimol beträgt, steigt sie bei einer Korngröße von 0,0001 mm auf 4,15 Millimol u. bei noch feinerer Verreibung mit Quarz um weitere 20%. Die Löslichkeit des Quecksilberoxyds ist zu klein, als daß sie durch die Analyse oder die Leitfähigkeit hätte bestimmt werden können; sie wurde kolorimetrisch ermittelt. Die normalgesättigte Lsg. des grobkörnigen roten Oxyds enthielt 50 mg = 0,231 Millimol im Liter, während die Löslichkeit des sehr fein zerriebenen Pulvers 150 mg = 0,694 Millimol ist. Es wurde angenähert die gemeinsame Oberflächenenergie an der Grenze zwischen Lsg. und festem Körper zu 100—150 abs. Einheiten gerechnet. (Vgl. OSTWALD, Z. physik. Ch. 34. 495; C. 1900. II. 622.) (Z. physik. Ch. 37. 385—406. 18/6. Univ. of Michigan.)
BODLÄNDER.

E. H. Loomis, *Über den Gefrierpunkt wässriger Lösungen von Nichtelektronen*. II. (Vgl. Z. physik. Ch. 32. 3; C. 1900. I. 897.) Beobachtungen über den Nullpunkt des für die Messungen seit Jahren benutzten Thermometers ergeben Schwankungen, die außerhalb der sonst für wahrscheinlich angesehenen Fehlergrenzen liegen und sogar auf plötzliche Änderungen des Nullpunktes deuten. Es darf daher die Genauigkeit solcher Messungen nicht für so groß angesehen werden, wie es vielfach geschieht. Neue Messungen wurden an Lsgg. von Milchzucker, Maltose, Lävulose, Dulcitol, Acetamid und Salicin angestellt. Bei äußerster Verdünnung haben diese Stoffe in äquimolekularer Lsg. denselben Gefrierpunkt; die Molekulardepression ist 1,86—1,85. Nur Acetamid hat die Molekulardepression 1,83 in äußerster Verdünnung. Die auf g-Moleküle in 1000 g W. bezogene Molekulardepression bleibt für verschiedene Konzentrationen konstant bei Methyl- und Äthylalkohol, Dextrose, Lävulose, Mannit, Dulcitol, Glycerin und Chloralhydrat; sie nimmt bei steigender Konzentration bei Rohrzucker, Milchzucker und Maltose gleichmäßig zu und bei n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Acetamid, Anilin und Salicin gleichmäßig ab.

Die Abweichung von den Gasgesetzen bei Rohrzucker, Milchzucker und Maltose kann vielleicht ähnlich wie nach VAN DER WAALS bei Gasen auf das nicht zu vernachlässigende Eigenvolum der Moleküle zurückgeführt werden, während die Abnahme der Molekulardepression bei steigender Konzentration bei Propylalkohol und den übrigen Stoffen auf Rechnung der Anziehung zwischen den Molekülen zu setzen ist. Die starke Abnahme der Molekulardepression bei Anilin und bei anderen aromatischen Stoffen, Phenol, Pyrokatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Benzamid ist wahrscheinlich auf Molekularassoziation in wss. Lösung zurückzuführen. Von den bisher untersuchten 26 Nichtelektronen zeigt keiner bei extremer Verdünnung abnorm hohe Werthe der Molekulardepression; keiner also erleidet die geringste Dissociation. (Z. physik. Ch. 37. 407—25. 18/6. Princeton University.) BODL.

Hans Jahn, *Über den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte. Zweite Mitteilung*. (Vgl. Z. physik. Ch. 36. 452; C. 1900. II. 869.) Man gelangt, wie der Vf. berichtet, nur mit Hilfe der Annahme, daß auch für die Konzentrationen der Ionen u. der undissociierten Moleküle das Massenwirkungsgesetz gilt, von den voraussetzungslosen Formeln von HELMHOLTZ, bezw. ARRHENIUS zu der Formel von NERNST. Die aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Ionenkonzentrationen stehen, wie der Vf. an den Messungen von HAUSRATH u. LOOMIS nachweist, nur bei Salzsäure, Kaliumchlorid u. Ammoniumchlorid, nicht aber bei Natriumchlorid, Kaliumnitrat und Natriumnitrat mit dem Quotienten

$\mu_v : \mu_\infty$ in Übereinstimmung. Die verdünntesten Lsgg. von Chlornatrium ergeben die vom Massenwirkungsgesetz geforderte Konstanz des Verhältnisses des Quadrates der Ionenkonzentration zur Konzentration der undissociierten Moleküle. Der Quotient steigt aber bei nur wenig konzentrierteren Lsgg. Die scheinbare Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für Lsgg. von starken Elektrolyten führt der Vf. darauf zurück, daß die Ionen wegen ihrer Ladungen auch in verd. Lsgg. eine Wechselwirkung auf einander üben, die für ungeladene Moleküle bei so großen Verdünnungen nicht besteht. Setzt man diese Beeinflussung der Ionen auf einander bei der Ableitung des Massenwirkungsgesetzes für die Lsgg. in Rechnung, so gelangt man zu einer Formel:

$$\frac{O^2}{c-O} \lambda^{-O} = k,$$

wo C die Konzentrationen der Ionen, c die Gesamtkonzentration, λ und k Konstanten sind. Nur bei sehr kleinen Werten von C wird der Faktor λ^{-O} so nahe $= 1$, daß die Gleichung in die gewöhnlich benutzte Gleichung der Dissociationsisotherme übergeht. Indem der Vf. die Werte von λ u. k aus den Gefrierpunktserniedrigungen von zwei Lsgg. eines Salzes berechnet, gelangt er zu Werten, die auch für die übrigen Konzentrationen nahe konstant sind. Wenn die Gleichung der Dissociationsisotherme demnach für starke Elektrolyte modifiziert werden muß, muß auch die Formel der Konzentrationsketten von NERNST eine Modifikation erfahren. Allerdings genügt die kleine Korrektion nicht, um die früher beobachteten Abweichungen zwischen dem Dissociationsgrade aus der Leitfähigkeit und aus der elektromotorischen Kraft zu erklären. Es ist aber die Messung der letzteren mit Chlorsilber- oder mit Calomel-elektroden noch nicht so einwandfrei, daß weitgehende Schlüsse daraus gezogen werden können. (Z. physik. Ch. 37. 490—503. 18/6. Berlin.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

A. Ladenburg, *Über die Dichtigkeit des Ozons*. Vf. hat die Arbeit von OTTO (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1118; C. 1901. I. 1191) nur nach dem Bericht in den C. r. d. l'Acad. des sciences gekannt, und dieser enthält nichts Beweisendes über die D. des Ozons. In der wohl außerhalb Frankreichs kaum bekannt gewordenen Dissertation OTTO's finden sich nun allerdings Sätze, deren Verwirklichung zu Vf.'s Methode der Dichtigkeitsbestimmung des Ozons geführt hätten. Eine Priorität könne aber OTTO daraus nicht herleiten, da er anscheinend darauf z. Z. gar keinen Wert gelegt hat und zudem nichts zu ihrer Verwirklichung unternommen hat. Die von OTTO thatsächlich ausgeführte Dichtebestimmung des Ozons ist für ganz wertlos zu erachten, da sie auf einem Zirkelschluss beruht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1834. 22/6. [21/5.])

ROTH.

W. H. Sodeau, *Die Zersetzung von Chloraten*. IV. *Die vermutete „mechanische“ Erleichterung der Zersetzung des Kaliumchlorats*. Aus einem Experiment, bei welchem durch Hinzufügen von 1% Bariumsulfat der Betrag der Zers. des Kaliumchlorats um 500% vergrößert wurde, hatte VELEY geschlossen, daß die Zers. allgemein durch chemisch unwirksame Körper in Pulverform erleichtert würde. Vf. hat nun bei Wiederholung der Verss. gefunden, daß der Zersatzbetrag im Mittel nur um 16% anwächst, eine geringe Erleichterung, welche sich durch B. von etwas Bariumchlorat infolge doppelter Umsetzung erklärt. Die angenommene Erleichterung der Zers. des Kaliumchlorats durch chemisch nicht einwirkende, feste Teilchen ist daher nicht experimentell erwiesen, u. wenn sie überhaupt existiert, genügt sie nicht, um auch nur einen kleinen Teil der Einw. der Oxyde von Mangan, Eisen, Kobalt,

Nickel und Kupfer zu erklären. Die Einw. dieser letzteren Substanzen erscheint daher als eine rein chemische. (Proceedings Chem. Soc. 17. 149—50. 17/6. [15/6.])

FAHRENHORST.

F. J. Machalske, *Elektrolytische Darstellung des Phosphors*. Was als elektrolytische Darst. bezeichnet ist, scheint nichts als der bekannte elektrothermische Prozess der Phosphordarstellung zu sein. (Elektrochem. Zeitschr. 8. 59—62. 1/6.)

BODLÄNDER.

Berthelot, *Neue Untersuchungen über die Neutralisation der Phosphorsäure*. Versetzt man Phosphorsäure mit steigenden Mengen Kalkwasser, so fällt erst ein Nd., nachdem das erste Atom Wasserstoff neutralisiert ist. Der Nd. hat die Zus. $\text{CaH}\cdot\text{PO}_4$. Die Phosphorsäure ist fast völlig gefällt, wenn man auf ein Molekül zwei Moleküle Atzkalk zugesetzt hat. Setzt man weiter Kalk zu, so setzt sich der Nd. sehr langsam um; die Umsetzung schreitet aber noch fort, nachdem die Verb. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ gebildet ist. Es scheint sich ein Salz mit 4 CaO auf $1\text{P}_2\text{O}_5$ zu bilden. Es ist bemerkenswert, daß ein solches Salz, der Isoklas, in der Natur vorkommt. Setzt man Kalk zu Phosphorsäure, so schlägt die Farbe von Methylorange um, wenn das Monocalciumphosphat, $\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, gebildet ist. Setzt man aber umgekehrt Phosphorsäure zu Kalk, so findet Farbumschlag statt, wenn die Verbindung $2\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ entstanden ist. Bei der doppelten Umsetzung zwischen Alkaliphosphaten und Calciumsalzen fällt keineswegs immer das Tricalciumsalz, sondern zuweilen auch das Dicalciumsalz. Bei Anwendung von Bariumsalzen entsteht ein Doppelsalz $\text{P}_2\text{O}_5\cdot 2\text{BaO}\cdot 2\text{NaOH}$. Die durch Einw. von Kalkwasser auf das Dicalciumsalz entstehenden stärker basischen Salze setzen sich nicht klar ab; sie können aber aus der fast kolloidalen Suspension durch Chlornatrium oder durch Erwärmung abgeschieden werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1277—81. [3/6.*].)

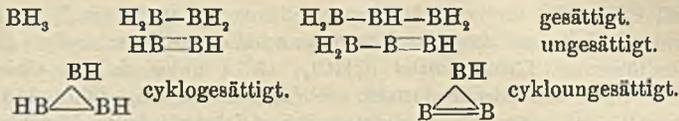
BODLÄNDER.

W. Ramsay u. H. S. Hatfield, *Vorläufige Mitteilung über Borhydride*. Vff. haben die früheren Verss. von JONES und TAYLOR (J. Chem. Soc. London 39. 213; C. 81. 292) über die Einw. von HCl auf Bormagnesium wieder aufgenommen und versucht, aus dem erhaltenen Gasgemenge mit Hilfe von flüssiger Luft Borwasserstoffe zu isolieren. Beim Durchleiten der Gase durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Waschflasche schieden sich weiße Krystalle ab, welche sich beim Erwärmen verflüssigten und dann zu einem Gas von unangenehmem Geruch verflüchtigten, das mit grüner Flamme brannte. Seine D. betrug 19,36. Durch elektrische Funken wurde es zers. unter B. von Bor, welches in Fasern die Elektroden verband und den Strom leitete. Die Volume des Gases vor und nach der Zers. verhielten sich wie 2 : 3. Diese Verss., sowie die Wägung des aus einer bekannten Menge Gas bei der Zers. abgeschiedenen Bors machen es wahrscheinlich, daß das in W. unl. und recht beständige Gas im wesentlichen aus dem Borwasserstoff B_3H_3 besteht.

Der Wasserstoff, welcher die gekühlte Waschflasche passiert hatte, brannte noch mit grüner Flamme, sogar nach dem Passieren eines rotglühenden, mit unglasierten Thonstücken gefüllten Glasrohres, enthielt also noch Borwasserstoff. Letzterer wurde durch Diffusion angereichert, mit flüssiger Luft abgekühlt und einem Druck von zwei Atmosphären unterworfen. Hierbei wurde eine kleine Menge fest, verflüchtigte sich aber sofort wieder mit Verminderung des Druckes. Die Verss. ergaben, daß das angereicherte Gas wahrscheinlich aus einem Gemenge von Wasserstoff mit 26,5% des Borwasserstoffs BH_3 bestand.

Andere Verss., die Verb. B_3H_3 darzustellen, sind nicht erfolgreich gewesen. Das kondensierbare Gas bestand bis jetzt aus einer Verb., welche durch festes Kaliumhydroxyd oder konz. H_2SO_4 zers. wurde unter Anwachsen des Volums. Die D. betrug 18,1. Durch Funken wurde es unter Borabscheidung zers. Es scheinen daher zwei Verbb. der Zus. B_3H_3 zu existieren, eine beständige und eine unbeständige.

Betrachtet man überhaupt die Wasserstoffverb. des Bors, so scheinen folgende existenzfähig zu sein:



Die beständige Verb. der Formel B_3H_3 ist nun wahrscheinlich die Cycloverb., welche Cyclotriboren genannt werden könnten. Triboren besitzt vielleicht die oben gegebene ungesättigte Formel.

Der nach der Behandlung des Bormagnesiums mit HCl bleibende Rückstand gab beim Erhitzen Wasserstoff ab, welcher etwas Bor enthielt. Dieser entstammt sicherlich vorhandenen festen Borwasserstoffen, doch konnten diese noch nicht von dem beigemischtem Bor getrennt werden. (Proceedings Chem. Soc. 17. 152—54. 17/6. [15/6.]) FAHRENHORST.

A. Recoura, Einwirkung eines Metallhydrats auf die Lösungen von Salzen anderer Metalle. Basische Salze zweier Metalle. Gewisse Metallhydrate verbinden sich, wenn sie mit Lsg. von Salzen anderer Metalle zusammengebracht werden, sehr leicht mit diesen unter B. eines basischen Salzes der beiden Metalle. — Erhitzt man Cuprihydrat mit einer $ZnSO_4$ -Lsg. unter Rühren allmählich bis zum Sieden, so wird das lebhaft blaue Hydrat zwischen 70 und 75° plötzlich blaß bläulichgrün. Die einige Minuten im Sieden erhaltene Fl. enthält kein Cu; der flockige Nd. besteht, gleichgültig wie lange zum Sieden erhitzt wurde, aus einer Verb. von 3 Mol. Cuprihydrat mit 1 Mol. $ZnSO_4 = 3CuO \cdot ZnO \cdot SO_3 + aq.$ Gegenüber sd. Sodalg. ist dieser Körper beständig; es liegt also eine Verb. und nicht ein einfaches Gemisch von basischem Kupfer- und Zinksulfat vor. Bei den anderen Metallsulfaten erforderte die B. der entsprechenden Verb. des Cuprihydrats bisweilen ein- bis zweistündiges Erhitzen. Auch bei gewöhnlicher Temperatur tritt eine Verb. des Cuprihydrats mit den Metallsulfaten ein, allerdings bedeutend langsamer; auch sind die Verb. hier nicht gleichmäßig zusammengesetzt. — Gewonnen wurden in der Siedehitze die Verb.: $3CuO \cdot ZnO \cdot SO_3$ (schwach bläulichgrün), $3CuO \cdot CdO \cdot SO_3$ (blaß blau), $3CuO \cdot MnO \cdot SO_3$ (graugrün), $3CuO \cdot CoO \cdot SO_3$ (blaß grünlich), $16CuO \cdot 5(NiO \cdot SO_3)$ blaß grünblau, $3CuO \cdot CuO \cdot SO_3$ (blaßgrün), in der Kälte die Verb.: $24CuO \cdot 7(ZnO \cdot SO_3)$ (blaßblau), $20CuO \cdot 6(CdO \cdot SO_3)$ (lebhaft blau), $24CuO \cdot MnO \cdot SO_3$ (grün), $24CuO \cdot CoO \cdot SO_3$ (blau), $20CuO \cdot NiO \cdot SO_3$ (lebhaft blau), $3CuO \cdot CuO \cdot SO_3$ (blaßgrün).

Das Cuprihydrat verbindet sich also in der Siedehitze mit allen Sulfaten, das Nickelsulfat ausgenommen, zu Verb. von der Zus. $3CuO \cdot MO \cdot SO_3$, jedoch lassen sich aus dieser Gleichförmigkeit keine Schlüsse ziehen, denn man trifft sie, wie Vf. später zeigen wird, bei den entsprechenden basischen Verb. der Chloride nicht wieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1414—16. [10/6.*]) DÜSTERBEHN.

C. van Eyk, Über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Kaliumnitrat und Thalliumnitrat. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 4. 118—54. — C. 1900. I. 8.) BODLÄNDER.

V. Thomas, Über die Chlorobromide des Thalliums. Die B. der durch Einw. von Br auf das Thallochlorid in Ggw. von W. entstehenden Chlorobromide (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 892. 1208; 132. 80; C. 1900. I. 85. 215. 361) läßt sich auf zweierlei Weise erklären. — 1. B. von Chlorobromiden des Typus $TlClX_n$, welche in Ggw. von W. unbeständig sind und in andere Chlorobromide zerfallen, von denen die einen reicher an Cl, die anderen reicher an Br sind. — 2. Bindung von Br und teilweiser Ersatz des Cl durch dieses Halogen. — Zur Bestätigung der

ersteren, mit den Resultaten seiner früheren Verss. am besten im Einklang stehenden Hypothese hat Vf. die Bromierung des Thallochlorids in Ggw. verschiedener Lösungsmittel (Chlf. , CS_2 , CCl_4) und die Bindung von Brom auf trockenem Wege durch das Thallochlorid studiert und folgende Resultate erhalten. Überschüssiges Br reagiert in Ggw. indifferenten Lösungsmittel (CHCl_3 , CCl_4) unter B. des *Chlorobromids* $\text{Ti}_2\text{Cl}_2\text{Br}_4$. In Ggw. von Lösungsmitteln, welche, wie das CS_2 , fähig sind, mit den Halogenen in Rk. zu treten — es bildeten sich gleichzeitig lange, farblose Nadeln, die wahrscheinlich den von HELL u. URECH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 990; 16. 1144) beschriebenen Verbb. analog sind —, geht das Thallochlorid in das *Dibromid*, TiBr_2 , über, und zwar ist diese Umwandlung bei Ggw. einer genügenden Menge Br eine vollständige. Auf trockenem Wege, durch Überleiten von Bromdämpfen über Thallochlorid in der Kälte, bezw. durch Einw. überschüssigen Broms auf dieses Salz im Rohr bei $100-120^\circ$ entsteht das *Additionsprodukt* TiCl_2Br , das sich mit W. zu Chlorobromiden vom Typus Ti_2X_3 zers. — Der offenbar vor sich gehende Ersatz des Cl durch Br muß der B. wenig beständiger Zwischenprodd. zugeschrieben werden, die fähig sind, mit dem Lösungsmittel in Rk. zu treten. Die Darst. eines Thallchlorobromids kann daher mit Aussicht auf Erfolg nur auf nassem Wege versucht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1487—89, [17/6.*]) DÜSTERBEHN.

H. L. Wells und F. J. Metzger, *Cäsiumantimonfluoride und einige andere Antimondoppelhaloide*. Cäsiumfluorid und Antimonfluorid wurden dargestellt, indem Cäsiumcarbonat und Antimonoxyd je mit Fluorwasserstoffsäure im Überschuss behandelt wurden. Zu der Antimonlsg. wurde dann allmählich das Cäsiumsalz in kleinen Mengen hinzugesetzt, nach jeder Beigabe die Fl. abgedampft und bis zum Auskrystallisieren abgekühlt. Jedes homogene Prod. wurde für die Analyse abgesondert und mit dem Prozeß so lange fortgefahren, bis die Fl. einen großen Überschuss von Cäsiumfluorid enthielt. Bei der Analyse der Einzelprodd. wurde das Antimon als Sulfid gefällt u. das Cs als normales Sulfat gewogen. Dargestellt und analysiert wurden folgende fünf Salze: 1. $\text{CsF} \cdot 2\text{SbF}_3$. Schöne, durchsichtige Nadeln, erhalten durch Hinzufügen von 2—3 g Cäsiumfluorid zur Lsg. von etwa 50 g Antimonfluorid in etwas verd. Flußsäure. — 2. $\text{CsF} \cdot 3\text{SbF}_3$. Starke, durchsichtige Prismen, die man beim Abdampfen u. Abkühlen der Mutterlauge von 1 erhält, oder wenn man relativ weniger Cäsiumfluorid mit einer konzentrierteren Antimonfluoridlsg. zusammenbringt. — 3. $4\text{CsF} \cdot 7\text{SbF}_3$. Durchsichtige Tafeln, die beispielsweise erhalten wurden durch Zufügen von 4 g Cäsiumfluorid zur Mutterlauge von 2. und Abkühlen. Die Analysenresultate differieren so, daß die Formel nicht als vollkommen sicher gelten kann. — 4. $\text{CsF} \cdot \text{SbF}_3$. Prismen, welche entstanden, wenn die Cäsiumfluoridlsg. nahezu konz. war. — 5. $2\text{CsF} \cdot \text{SbF}_3$ entsteht, wenn gegenüber dem Antimonfluorid sehr viel Cäsiumfluorid vorhanden ist. Augenscheinlich rhombische Prismen. — 6. *Cäsiumantimonjodid*, $3\text{CsJ} \cdot 2\text{SbJ}_3$. Ein rotes, oktaedrische Gestalten bildendes Salz und ein gelbes, in hexagonalen Tafeln. Das erstere wurde durch Mischen von Antimon- u. Cäsiumjodid in ziemlich starker Jodwasserstoffsäure erhalten. Das zweite aus viel schwächerer S. (Verdünnen mit W., Kochen und Abkühlen). — Außer dem von SETTERBERG (Öfersigt K. Vetensk. Akad. Förhandl. 1882. 23) beschriebenen Salz, $\text{CsCl} \cdot \text{SbCl}_5$, gelang schließlich nur noch durch Abkühlen der warmen, ziemlich konz. Lsgg. die Darst. des Salzes $\text{CsF} \cdot \text{SbF}_4\text{OH}$ in Bündeln von durchsichtigen Nadeln. (Am. J. Science [4] 11. 451—56.) HAZARD.

Kurt Arndt, *Über Bariumnitrit*. Bei den Bemühungen, diesen Stoff in möglichst reinem Zustande herzustellen, fand der Vf., daß eine große Zahl der in den Handbüchern angegebenen Methoden nicht dafür geeignet ist, und ferner, daß das MERCK'sche Barium nitrosum purissimum ein Gemisch von Nitrit und Nitrat ist.

Die üblichen Methoden der Umkrystallisation erwiesen sich ebenfalls als unzureichend zur Trennung von den von der Herstellung verbleibenden Verunreinigungen. — Dagegen führte die Herstellung durch doppelte Umsetzung von Silbernitrit und Bariumchlorid zum Ziele, wobei sich Schütteln mit reinem Seesand zur Zerteilung des Silbernitrits sehr wirksam erwies.

Dem Bariumnitrit kommt offenbar die Zus. $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu, wengleich die meisten Proben durch teilweise Verwitterung einen geringeren Wassergehalt hatten Das Salz ist in W. unter Abkühlung sl.; die Dichte einer Lsg., die 15,0005 g in 100 cem enthielt, betrug bei 16° 1,1140. Die Lsg. ist zunächst ohne Wirkung auf Lackmuspapier, erst beim Trocknen tritt Blaufärbung ein, was der Vf. auf Zers. beim Trocknen zurückführt. F. 220° . Die Zers. beim Erhitzen des trocknen Salzes ist nicht sehr groß. Der Permanganattiter der Lsg. ändert sich ebenfalls nicht übermäßig rasch. (Z. anorg. Ch. 27. 341—58. 12/6. [2/4.] Charlottenburg. Elektrochem. Lab. der Kgl. Techn. Hochschule.) BÖTTGER.

Pietro Spica, *Über die angebliche Veränderung der Eigenschaften des Aluminiums*. Vf. hat die Verss. von LE BON (C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 706; C. 1900. II. 1146) bezüglich des Aluminiums wiederholt, da sie ihn an eigene ältere Beobachtungen aus dem Jahre 1893 erinnerten. Nach den Verss. des Vf.'s tritt aber die B. von Thonerdestreifen meist nur ein, wenn das Aluminium länger als 2 Minuten mit dem Quecksilber durchgeschüttelt wird, und die Erscheinung wiederholt sich an derselben Stelle des Aluminiums nach Entfernung der gebildeten Thonerde höchstens ein- bis zweimal. Ähnlich verhält es sich mit dem Phänomen der Zers. des Wassers, die nur bei längerer Einw. von Hg auf Al und dann höchst langsam stattfindet und nach einiger Zeit ganz aufhört. Am besten zeigt sich diese Thonerdebildung, wenn man die Al-Streifen in ein Bad bringt, das sehr kleine Mengen von HgCl_2 und HCl enthält (etwa 2—3 Tropfen der gewöhnlichen Lsgg. dieser Reagenzien in 15—20 cem W.), und sie nach wenigen Minuten herausnimmt. Dann oxydieren sie sich sehr rasch an der Luft und zers. W., verlieren aber auch wieder diese Eigenschaften nach 2—3maliger Behandlung. Jedenfalls ist die Annahme einer Veränderung der chemischen Eigenschaften von Elementen wie Al, Hg und Mg, von der Hand zu weisen. (Boll. Chim. Farm. 40. 341—45. Mai. [Februar.] Padua. Chem. pharmazeut. und toxikolog. Univ.-Lab.) ROTH.

Richard Jos. Meyer und Richard Jacoby, *Die Doppelnitrate des vierwertigen Ceriums und des Thoriums*. Die hauptsächlichsten Ergebnisse mit Bezug auf die Doppelsalze des vierwertigen Ceriums sind schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2135; C. 1900. II. 420) beschrieben worden. Diese Mitteilung bildet eine Vervollständigung in Bezug auf geschichtliche Angabe und die Eigenschaften der einzelnen Salze.

Über die analytischen Methoden ist zu erwähnen, daß der Gehalt an Salpetersäure nach der von SPIEGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. [3] 23. 1361) vervollkommeneten SCHULZE-TIEMANN'schen Methode oder mit Hilfe des LUNGE'schen Nitrometers bestimmt wurde. Zur Ermittlung des „aktiven Sauerstoffs“ wurde das von v. KNORRE (Ber. Dtsch. chem. Ges. [3] 33 1924; C. 1900. II. 398) angegebene Verf. benutzt. Cerium und Thorium wurden als Dioxyde durch Glühen der Salze oder gefällten Oxalate bestimmt. Die Wasserbestimmung im Verbrennungsrohr mit Bleioxyd war meist mit großen Schwierigkeiten verbunden. — Die Lsg. des zur Herstellung der Doppelsalze benutzten *Cerinitrats* entfärbt sich infolge hydrolytischer Spaltung, die sich durch Änderung der Leitfähigkeit bestimmen und durch HNO_3 rückgängig machen läßt.

Thoriumdoppelnitrate. *Dikaliumthoriumnitrat*, $\text{K}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$, durch Eindunsten einer Lsg. entsprechender Mengen KNO_3 und $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, bildet mehrere mm lange

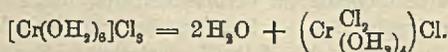
Prismen, die aus feuchter Luft W. aufnehmen. *Monokaliumthoriumnitrat*, $KTh(NO_3)_6 \cdot 9(?)H_2O$, in entsprechender Weise darstellbar, bildet seidenglänzende, dünne Blättchen. *Saures Trikaliumthoriumnitrat*, $H_3K_3Th(NO_3)_{10} \cdot 4H_2O$, grofse, mehrere Zentimeter lange, aber rasch verwitternde Krystalle. Das *Natriumthoriumnitrat*, $NaTh(NO_3)_6 \cdot 9H_2O$ ähnelt sehr dem K-Salz. Mit $NH_4 \cdot NO_3$ bildet $Th(NO_3)_4$ unter entsprechenden Bedingungen *Mono-*, resp. *Diammoniumthoriumnitrat*: $NH_4 \cdot Th \cdot (NO_3)_5 \cdot 5H_2O$, resp. $(NH_4)_2Th \cdot (NO_3)_6$. Das letztere bildet mit dem entsprechenden K-Thoriumnitrat isomorphe Mischungen. Mit *Rubidium-* und *Cäsiumnitrat* konnten nur die Doppelsalze Rb_2 , resp. $Cs_2Th(NO_3)_6$ erhalten werden. $AgNO_3$, $LiNO_3$ und $TlNO_3$ ergaben keine Doppelsalze. Mit den Nitraten zweiwertiger Metalle wurden Doppelsalze vom Typus $R''Th(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$ erhalten, und zwar: *Magnesiumthoriumnitrat*, $MgTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$, grofse monosymmetrische Krystalle, die sehr hyroskopisch sind. Dasselbe gilt vom *Zinkthoriumnitrat*, $ZnTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$, *Nickelthoriumnitrat*, *Kobalthoriumnitrat* und *Manganthoriumnitrat*.

Mit den Nitraten des Ba, Sr, Ca, Cu, Cd und Pb wurden keine Doppelsalze erhalten, dagegen wirkte Calciumnitrat wie beim Ceriumnitrat auch auf die Krystallisation des Thoriumnitrats befördernd. Die Lsg. des Thoriumnitrats ist ebenfalls weitgehend hydrolytisch gespalten. Die Isomorphiebeziehungen zwischen den Salzen des Thoriums und des vierwertigen Ceriums sollen den Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden (Z. anorg. Ch. 27. 359—89. 12/6. [25/4.] Berlin. Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.)

BÖTTGER.

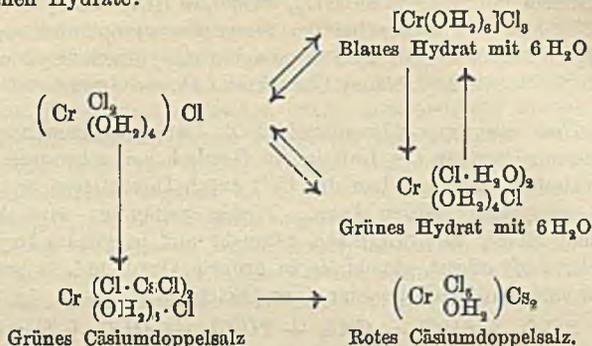
A. Werner u. Al. Gubser, *Über die Hydrate des Chromchlorids*. Die Ergebnisse der Verss. sind, dafs es zwei Hydrate der Formel $CrCl_3 + 6H_2O$, ein grünes und ein graublaues, ferner die Hydrate $CrCl_3 + 10H_2O$ und $CrCl_3 + 4H_2O$ giebt. Über die Beziehungen der Hexahydrate hat sich herausgestellt, dafs das graublaue violette Lsgg. giebt, in denen es nach Gefrierpunktsbestimmungen in ein Chrom- u. drei Chlorionen zerfallen ist. — Das grüne Salz zeigt ein wesentlich verschiedenes Verhalten. Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen läfst sich die Umwandlung des gel. Stoffes in das System, das beim Lösen des graublauen Hydrats entsteht, nachweisen. Aus dem Werte der Leitfähigkeit ergibt sich in Übereinstimmung mit Molekulargewichtsbestimmungen das Resultat, dafs das grüne Chlorid zunächst in zwei Ionen zerfällt. Ebenso liefs sich durch Chlorbestimmungen zeigen, dafs nicht, wie PELIGOT und JÖRGENSEN angeben, $\frac{2}{3}$, sondern bei 0° u. raschem Arbeiten nur $\frac{1}{2}$ direkt mit $AgNO_3$ fällbar ist. Die Angabe der genannten Forscher erklärt sich dadurch, dafs bei Zimmertemperatur und raschem Arbeiten etwa die $\frac{2}{3}$ des Chlors entsprechende Menge Chlorsilber erhalten wird. Den Ausdruck dieser Verhältnisse formulieren die Vff.: $(CrCl_2)Cl + 6H_2O$.

Das Tetrahydrat, welches aus dem grünen Hexahydrat beim Entwässern über Trockenmitteln entsteht, liefert Lsgg., die mit denen des grünen Hydrats übereinstimmen. Daraus leiten die Vff. die Auffassung ab, dafs dem Kation des grünen Chlorids die Zus. $Cr \begin{matrix} Cl_2 \\ (OH_2)_4 \end{matrix}$ zukommt. Der leichten Verbindungsfähigkeit mit zwei Verbindungsgewichten W. ist die B. von Doppelsalzen, z. B. mit Cäsiumchlorid, an die Seite zu stellen. Die Umwandlung des graublauen Hexahydrats in das grüne Tetrahydrat, wobei also ein Funktionswechsel des Chlors stattfindet, deuten die Vff. durch das Schema:



Die Isomerie der beiden Hexahydrate, welche auf die verschiedene Bindung des W. zurückgeführt wird, bezeichnen die Vff. als „Hydratisomerie“. Die vier Wassermoleküle haben nach den Vff. im grünen Hexahydrat dieselbe Funktion wie Ammoniak

in Metallammoniakverbb. Durch folgendes Schema ergibt sich der Zusammenhang der verschiedenen Hydrate:



Experimentelles. a) Graublaues Hydrat, *Hexaquo-chromchlorid*, scheidet sich aus einer Lsg. des grünen Hexachlorids beim Einstellen in eine Kältemischung und zeitweiligem Durchleiten von Chlorwasserstoff ab. Es ist zerfielslicher als das grüne Salz, in A. ll., in Aceton unl. Die wss. Lsg. ändert beim Erwärmen ihre Farbe in grün, wird aber beim Erkalten blau. — b) Die Lsgg. des grünen Hydrats zeigen unabhängig von der Darst. aus violetterm CrCl_3 oder aus Chromsäure dieselben Eigenschaften. Die Leitfähigkeit nimmt rasch zu, bis der Wert der Lsg. des violetten Hydrats erreicht ist. Die Vers., das Molekulargewicht in alkoh. Lsg. nach der Siedemethode zu bestimmen, ergaben keine übereinstimmenden Werte. In W. u. A. ist es ll., wl. in Aceton, unl. in Ä. — d) $(\text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl}_3 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array}) (\text{Co} \begin{array}{c} (\text{NO}_2)_4 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ entsteht in Gestalt goldglänzender Krystallblätter beim Zugeben von grünem CrCl_3 zu einer wss. Lsg. von Tetranitrodiamminkobaltammonium. — e) *Grünes Cäsiumchromchlorid*, $(\text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl}_3 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array}) \text{Cl} + 2 \text{CsCl}$, krystallisiert aus einer durch eine Kältemischung gekühlten Lsg. — f) *Rotes Rubidiumchromchlorid*, $(\text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl}_3 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array}) \text{Rb}_2$, scheidet sich in feinen, rot-violetten Krystallen beim Eindampfen der Lsg. unter Einleiten von HCl ab. — g) Das entsprechende *Lithiumchromchlorid* krystallisiert mit $4 \text{H}_2\text{O}$ und ist sehr hygroskopisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1579—1604. 8/6. [Mai.] Zürich. Univ.-Lab.)
BÖTTGER.

J. Férée, *Über das elektrolytische Chrom*. Vf. erhielt beim Elektrolysieren einer CrCl_3 -Lsg. mit Hilfe eines Stromes von 0,15 Amp. pro qcm und 8 Volt unter Benutzung einer Platinkathode einen festen Überzug von stahlgrauem Cr. Beim Ersatz des CrCl_3 durch Kaliumchromdoppelchlorid $(266,5 \text{g CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 1 \text{ Mol. und } 223,5 \text{ g KCl} = 3 \text{ Mol., gel. in } 1 \text{ l W.})$ schied sich bei Benutzung einer Platinkathode von 15 qcm unter den gleichen Stromverhältnissen in 3 Stunden das Cr in einer Ausbeute von 45% als silberweißes Metall ab. — Eine Wiederholung des Vers. von PLACET (C. r. d. l'Acad. des sciences **115**. 745; C. **93**. I. 201) verlief negativ. — Vf. erhielt einen Überzug von metallischem Cr auf Kupferblech, wenn er dieses mit Cr-Amalgam einrieb und sodann im H-Strom auf Rotglut erhitze. — Das elektrolytisch gewonnene Cr besitzt eine bedeutende Härte, ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig und bedeckt sich bei Rotglut mit einer dünnen Schicht grünen Oxids. Es wird weder von konz. H_2SO_4 , noch von HNO_3 oder konz. Kalilauge angegriffen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 617—18. 20/6. Nancy. Chem. Inst. Lab. von GUNTZ.) DÜSTERBEHN.

J. Férée, *Über das Chromnitrid*. Das durch Dest. des Chromamalgams bei einer unter 350° liegenden Temperatur gewonnene pyrophorische Cr geht beim gelinden

Erhitzen im N-Strom unter Erglühen in Chromnitrid NCr über. Das Prod. entwickelt beim Glühen mit Natronkalk NH_3 , ist unl. in HCl , HNO_3 und Königswasser. — Chromnitrid bildet sich ferner bei der Einw. von pyrophorischem Cr auf NH_3 oder Stickoxyd; im letzteren Fall wird es gemischt mit grünem Oxyd erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 618. 20/6. Nancy. Chem. Inst. Lab. von GUNTZ.) DÜSTERBEHN.

J. Férée, *Über ein neues Chromoxyd CrO* . Chromamalgam zers. sich analog dem festen Eisenamalgam an der Luft in ein Gemisch von schwarzem Chromoxydul CrO und metallischem Hg, aus dem das CrO durch Dekantieren und Waschen mit W., A. und Ä. gewonnen werden kann. Wenig beständig; wird durch kräftiges Reiben in einem Mörser zum Erglühen gebracht und in grünes Oxyd verwandelt, verbrennt, an der Luft erhitzt, gleichfalls zu grünem Oxyd, unl. in verd. HNO_3 und H_2SO_4 , reagiert mit verd. HCl in Sinne der Gleichung:



die grünlich blaue, salzsaure Lsg. wird durch einige Tropfen HNO_3 sofort smaragdgrün gefärbt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 619—20. 20/6. Nancy. Chem. Inst. Lab. von GUNTZ.) DÜSTERBEHN.

J. Férée, *Über ein neues Hydrat des Chromsesquioxyds, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$* . Nach den Angaben von BUNSEN (Pogg. Annal. 91. 619) erhält man beim Elektrolysieren einer wss. Chromchloridlsg. an der negativen Elektrode je nach der Stromdichte H, ein schwarzes Oxydul (Zus. zwischen Cr_2O_3 und Cr_7O_8 schwankend) oder metallisches Cr, und zwar das letztere, wenn die Stromdichte 0,67 Amp. pro qcm beträgt. Wie Vf. fand, bildet sich dieses Oxydul in saurer Chromchloridlsg. nicht, gleichgültig, welche Stromdichte angewendet wird. Andererseits erhielt Vf. in salzsäurefreier Chromchloridlsg. selbst bei Anwendung großer Stromdichten kein metallisches Cr, dagegen schied sich im Elektrolyten ein schwarzes Pulver ab, welches alle Eigenschaften des BUNSEN'schen Oxyduls zeigte. Zur Darst. dieser Verb. verwendet man am besten eine 16% ig. wss. Lsg. von krystallisiertem Chromchlorid u. eine Platinblechkathode. — Entgegen den Angaben BUNSEN's ist diese Verb. kein Oxydul, sondern ein Hydrat des Chromoxyds von der Zus. $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Schwarzbraunes Pulver, unl. in SS., wird von HNO_3 und HClO_4 leicht angegriffen, geht im Vakuum bei etwa 400° oder beim Erhitzen an der Luft unter Erglühen in das grüne Oxyd über; mit dieser Umwandlung ist weder eine O-Absorption, noch eine O-Entw. verbunden. — Das Hydrat bildet sich ebenfalls beim Elektrolysieren einer neutralen Chromalaunlg. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 620—22. 20/6. Nancy. Chem. Inst. Lab. von GUNTZ.) DÜSTERB.

H. Salkowski, *Ein neues Hydrat des neutralen Natriumchromats*. Neben den von MYLIUS und FUNK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3686; C. 1901. I. 297) untersuchten *Deka-* und *Tetrahydraten* des neutralen Natriumchromats existiert noch ein nur innerhalb weniger Grade stabiles *Hexahydrat*, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Vf. erhielt es zunächst zufällig beim Abkühlen einer gesättigten Mutterlauge des Tetrahydrats, sodann jedesmal beim freiwilligen Verdunsten einer Na_2CrO_4 -Lsg. durch Impfen mit Krystallen des Hexahydrats. Die günstigste Temperatur für die B. des Hexahydrats ist $18-20^\circ$, bei tieferer Temperatur entsteht leicht das Dekahydrat, das jedoch durch wärmere Temperatur langsam zum Verschwinden gebracht werden kann. Das Tetrahydrat krystallisiert auch bei Zimmertemperatur, man kann es aber durch vorsichtiges Anwärmen unter Zusatz von etwas W. lösen und mit neuen Krystallen des Hexahydrats, am besten durch Eintragen am Rande der Fl. wieder impfen. Das Hexahydrat krystallisiert in tiefgelben, meist tafelförmigen, zu schönen Drusen vereinigten triklinen Krystallen, die bei langsamer B. mehrere Zentimeter lang u. über 1 cm dick werden können. An trockener Zimmerluft trübt sich das Salz durch

Wasserverlust. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Kapillarrohr tritt zwischen 26 u. 27° teilweise Verflüssigung ein, durch Zerfall des Salzes in Tetrahydrat u. dessen gesättigte Lsg. Bei derselben Temperatur liegt auch die obere Grenze der Existenz des neuen Salzes in Lsg., während die untere Grenze mehrere Grade unter 20°, welche Temperatur von MYLIUS und FUNK als die Übergangstemperatur des Dekahydrats in das Tetrahydrat angesehen wird, herabgedrückt werden kann. — Zur Analyse wurde das zwischen Papier abgepresste Salz zunächst auf dem Wasserbade gehörig getrocknet und dann stärker bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben bei 17,7° 43,65, bei 26,6° 46,28 Gewichtsprozente der Lsg. an Na_2CrO_4 . — Zum Schluss vergleicht Vf. die Löslichkeitskurve des neuen Hydrats mit denen des Deka- u. Tetrahydrats; die Kurven des Hexa- u. Tetrahydrats unterscheiden sich nur wenig in ihrem Verlauf, schneiden sich aber zwischen 26 u. 27°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1947—50. 22/6. [20/5.] Münster i./W. Chem. Inst. der K. Akademie.)

ROTH.

J. Matuschek, *Über den Einfluss des Sonnenlichtes auf Lösungen von rotem Blutlaugensalz in Wasser*. Durch weitere Verss. hat Vf. ermittelt, daß das Chem.-Ztg. 25. 411; C. 1901. I. 1308 mitgeteilte Gesetz, daß aus Lsgg. von rotem Blutlaugensalz in W., deren Konzentrationen in einer arithmetischen Reihe abnehmen, das Licht unter gleichen Bedingungen Eisenhydroxyd in zunehmender arithmetischer Reihe ausscheidet, für alle Konzentrationen von 5% abwärts Geltung hat. Die Zers. des roten Blutlaugensalzes durch das direkte Sonnenlicht ist innerhalb dieser Grenze eine vollständige und geht um so schneller vor sich, je intensiver die Lichteinwirkung ist. (Chem.-Ztg. 25. 522—23. 19/6. Trautenau.)

WOY.

J. Féréé, *Über eine neue Darstellungsweise des Eisenoxyduls*. Festes Eisenamalgam zers. sich an trockner Luft in schwarzes FeO und metallisches Hg , die durch Abschlämmen und Waschen mit W., A. und Ä. getrennt werden. Das Eisenoxydul geht bei längerer Berührung mit W. oder feuchter Luft in rotes Fe_2O_3 über und verbrennt gegen 350° unter Funkensprühen zu Fe_3O_4 . — Die Eisenamalgame sind entgegen den Angaben der Litteratur bei Abschlufs des Luftsauerstoffs völlig beständig; jede Zers. ist von einer Oxydation begleitet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 615—16. 20/6. Nancy. Chem. Inst. Lab. von GUNTZ.)

DÜSTERBEHN.

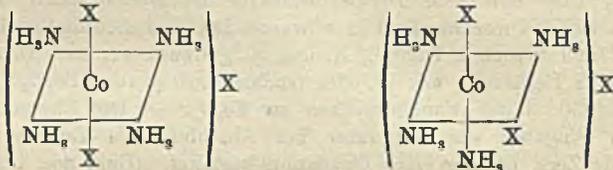
Odin T. Christensen, *Untersuchungen über Manganverbindungen. II. Manganiacetat und Alaune des Mangans*. Das früher (J. pr. Chem. [2] 28. 1) angegebene Verf. zur Darst. von Manganiacetat hat der Vf. dahin abgeändert, daß von frisch hergestelltem, nicht getrocknetem, sondern mit Eisessig durchfeuchtetem *Manganoxyduloxydhydrat* wegen dessen größerer Reaktionsgeschwindigkeit ausgegangen wird. Das Hydrat wird am zweckmäßigsten durch Einw. der berechneten Menge Manganoacetat in essigsaurer Lsg. auf eine Lsg. von KMnO_4 erhalten. Die Reinigung des Acetats geschieht durch Umkrystallisieren, wobei das Salz in Eg. gel. und durch Verdünnen mit W. gefällt wird. Ein zweites Verf. besteht in der direkten Einw. von KMnO_4 auf eine Lsg. von Manganoacetat in Eg. Der Vorteil der letzteren Methode besteht in größerer Raschheit, der der ersteren in der Erzielung eines reineren Prod. Durch Eingießen einer Lsg. von Manganiacetat und Oxalsäure in 96% A. in eine wss. Lsg. von K-Acetat wird ein penséefarbener Nd. erhalten von *Kaliummangani-oxalat*, über dessen Zus. noch keine bestimmten Angaben gemacht sind. Die Lsg. ist sehr lichtempfindlich. In entsprechender Weise ist auch ein *Natriummangani-oxalat* erhältlich, welches rote, tafelförmige Krystalle bildet.

Cäsiummanganalaun, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert aus der Mischung einer Lsg. von Manganiacetat in H_2SO_4 (1 + 3 Vol. H_2O) mit einer Lsg. von Cäsiumsulfat in größeren granatroten oder kleineren korallenroten Krystallen, welche

schon bei Zimmertemperatur Zers. erleiden. Der entsprechende *Rubidiummangan-*alaun ist noch weniger beständig, so daß die Trennung von der Mutterlauge nur bei Anwendung von fester Kohlensäure gelingt. Die Abscheidung des *Kalium-*, resp. *Ammoniummanganalauns* in festem Zustande gelingt nicht. Die von MITSCHERLICH angegebene Methode führt zu Doppelsalzen mit geringerem Wassergehalt. (Z. anorg. Ch. 27. 321—40. 12/6. [16/9.] Kopenhagen. Chem. Lab. der Kgl. Landwirtsch. Hochschule.) BÖTTGER.

W. Herz, *Über das Kobaltsulfid*. Aus einigen Verss., die die Zers. des Kobaltsulfids durch verd. (1·12 n-)HCl betreffen, schließt der Vf., daß die bekannten Verhältnisse so aufzufassen sind, daß Kobaltion aus nicht neutralen Lagg. deshalb nicht gefällt wird, weil CoS auch in ganz verd. Salzsäure l. ist. Die nach einiger Zeit eintretende Beständigkeit gegen HCl hängt mit einer chemischen Veränderung zusammen. Doch auch das Umwandlungsprod. wird durch Luftsauerstoff in Sulfat übergeführt. (Z. anorg. Ch. 27. 390—92. 12/6. [23/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) BÖTTGER.

Alf. Werner, *Über stereoisomere Kobaltverbindungen*. (I. Mitteilung in der Serie: Über Isomerien bei anorganischen Verbindungen.) Die Isomeriefälle, wie sie bei Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalzen u. Dinitrotetramminsalzen schon früher aufgefunden worden sind, sind um einige weitere Beispiele bei Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalzen, Chloronitritodiäthylendiamin- und Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalzen vermehrt worden. In dieser Abhandlung legt der Vf. speziell die Gründe dar, durch welche seine Interpretation dieser Isomerieverhältnisse, die auf Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der einzelnen Gruppen basiert, und die durch nachstehende Formelbilder zum Ausdruck kommt:



gegenüber der Ansicht von JÖRGENSEN (Z. anorg. Ch. 19. 146; C. 99. I. 472), wonach es sich um Konstitutionsverschiedenheiten handelt, gestützt wird. — Salze, denen die erste Formel beigelegt wird, werden mit 1,6-, die anderen mit 1,2-Salzen bezeichnet.

Die Bildungsweisen der Dinitritodiäthylendiaminsalze bestehen: 1. in der Einw. von Äthylendiamin auf K-Kobalthexanitrit; beide Isomere entstehen gleichzeitig; 2. in der Einw. von Nitriten auf Dichlorodiäthylendiaminsalzen; 3. in der Wechselwirkung zwischen Äthylendiamin und tetranitritodiaminkobaltsauren Salzen; 4. in der Einw. von NaNO₂, resp. AgNO₂ auf Chloronitritodiäthylendiaminsalze; 5. in der Oxydation einer äthylendiaminhaltigen Kobaltchlorürlösung, die NaNO₂ enthält, durch einen Luftstrom; 6. in der Einw. von NaNO₂ auf Chlorodiäthylendiaminamminkobaltchlorid. — Über die Eigenschaften ist zu erwähnen, daß nur die außerhalb der Klammer stehenden Säurereste den Ionencharakter zeigen, wie auch die Leitfähigkeit für einen binären Zerfall spricht. Die 1,2-Salze sind in der Regel schwerer löslich als die 1,6-Salze, bei ersteren herrscht, wenn orangerot als Grundfarbe angesehen wird, rot, bei den 1,6-Salzen gelb vor. Ferner liegen Beobachtungen vor, die eine direkte Umwandelbarkeit der 1,6-Salze in 1,2-Salze vermuten lassen.

Die folgenden Thatsachen sind für die Deutung der Isomerieverhältnisse von besonderer Wichtigkeit; 1. aus 1,2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid entsteht mit AgNO₂ fast quantitativ das entsprechende Dinitritosalz; 2. aus dem 1,6-Dichlorosalz

unter gleichen Bedingungen zu 60% das 1,6-Dinitritosalz; 3. aus 1,2-Chloronitritosalz und 4. aus 1,6-Chloronitritosalz entstehen durch NaNO_2 , resp. AgNO_3 , die entsprechenden Dinitritverbb.; 5. aus 1,2- und 1,6-Dinitritosalzen kann eine Nitritogruppe durch Cl ersetzt werden, und zwar gelangt man dabei zur gleichen Chloronitritreihe. Die Gewinnung von 1,2-Chloronitritverbb. aus 1,6-Dichlorid erklärt sich durch den raschen Übergang der letzteren beim Kochen der wss. Lsg. in 1,2-Dichlorochlorid, ebenso begegnet die Entstehung von 1,6-Dichlorochlorid durch Einw. von Salzsäure auf 1,2-Dinitritosalz analogen Vorgängen bei den bekannten Umlagerungen von Cis-Trans-Isomeren in der organischen Chemie. Die bisher gefundenen Thatsachen führen zu folgenden Schlüssen: 1. die Isomerie ist unabhängig von der Ggw. der Äthylendiaminmoleküle, weil die entsprechenden Ammoniakverbb. dieselbe Isomerie zeigen; 2. die Isomerie der Dinitritdiäthylendiaminsalze muß dieselbe Ursache haben, wie die der Dichlorosalze, weil aus den 1,2-Dichlorosalzen fast ausschliesslich 1,2-Dinitrito- und aus den 1,6-Dichlorosalzen, selbst in neutraler Lsg. bis zu 60% die 1,6-Dinitritosalze gebildet werden. — Die Ursache der Isomerie muß unabhängig von der Konstitution des Äthylendiamins und der Dinitritgruppen sein, d. h. es kann kein Fall von Konstitutionsisomerie vorliegen. Über die Einzelheiten siehe folgende Ref. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1705—19. 22/6. [Mai] Zürich, Univ.-Lab.) BÖTTGER.

Alf. Werner u. Ed. Humphrey, *Über stereoisomere Dinitritdiäthylendiaminkobaltsalze*. (II. Mitteilung in der Serie: Über Isomerie bei anorganischen Verbb.) Von den (s. vorst. Ref.) angegebenen Rkk. wurde besonders die erste zur Herstellung des benötigten Materials benutzt. 20 g $\text{Co}(\text{NO}_2)_2\text{K}_3$ werden mit 40 g W. auf 60° erwärmt und 6,5 g Äthylendiaminmonohydrat dazu gegeben. Aus der Lsg. krystallisieren die beiden Nitrite, die sich zum Teil mechanisch, vollständiger durch Überführen in Nitrate, die sich in Bezug auf Löslichkeit mehr unterscheiden, trennen lassen. Ausbeute 80%, 60%, 1,2-(Flavo-), 20% 1,6-(Croceo-)Salz. 1,2-Dinitritdiäthylendiaminkobaltsalze, $(\text{Co}_{\text{en}}^{\text{(NO}_2)_2})_2\text{X}$ (en bedeutet Äthylendiamin, *Nitrit* ist etwas schwerer l. als das 1,6-Salz, krystallisiert wasserfrei in zwei Formen, braunen, rhombischen Prismen und hellbraunen Nadeln, die ineinander überführbar sind. μ liegt für die Verdünnungen 64—1024 zwischen 76,53 u. 90,31. Durch Einw. verd. SS., z. B. auch HCl, entsteht das *Nitrat*. Durch Krystallisation leicht zu reinigen, b. 1—2 cm lange, glänzende, vierseitige Prismen von hellbrauner Farbe mit Dichroismus; mit 1,6-Nitrat b. Mischkrystalle, in k. W. ist es wl., ll. in w. W.; μ liegt zwischen 82,71—99,89. Beim Eindampfen mit HNO_3 entsteht ein Gemisch von Nitritonitrat- u. Dinitratdiäthylendiaminkobaltnitrat. Charakteristisch ist das Verhalten gegen verschiedene Salzlsgg. Das *Chlorid* wird erhalten, wenn zu einer abgekühlten Lsg. von 20 g Nitrit und 20 g Harnstoff HCl gegeben, auf 40—50° erhitzt u. mit A. versetzt wird. Das umkrystallisierte Salz bildet braune Tafeln. μ liegt zwischen 85,14—100,78, es ist leichter l. als Nitrat, schwerer l. als Chlorid. Das *Bromid*, durch Neutralisation einer Lsg. der freien Base mit HBr, bildet braune, glänzende Tafeln, ist schwerer l. als das Chlorid, unl. in A. Das *Jodid*, in gleicher Weise erhältlich, bildet rotbraune Prismen, ist wl. in W. u. zers. sich beim Kochen der Lsg. unter Abscheidung von Jod. Das *Sulfat*, durch Neutralisation oder doppelte Umsetzung, bildet seidenglänzende, hellgelbe Nadeln, welche wasserfrei krystallisieren u. wl. sind. μ ist 144,45—182,19 (für $v = 128—1024$). Ferner wurden noch dargestellt das *Chloroplatinat*, glänzende Nadeln, das *Chloroplatinid*, $(\text{Co}_{\text{en}}^{\text{(NO}_2)_2})_2\text{PtCl}_4$, glänzende, orangene Blättchen, und das *Chloroaurat*, goldbraune, wasserfreie Nadeln.

II. 1,6-Dinitritdiäthylendiaminkobaltsalze. Die Trennung bei der Herstellung gründet sich auf die grössere Löslichkeit gegenüber den 1,2-Salzen. *Nitrit* bildet rhombische Krystalle oder Pyramiden von braungelber Farbe mit 2H₂O, welche

rasch verwittern und chromgelb werden. μ ist 81,40—92,87. Das *Nitrat*, durch Fällen aus der Lsg. des Nitrits mit HNO_3 , in 1—1,5 cm breiten Tafeln, wl. in k., etwas l. in h. W. Beim Eindampfen mit HNO_3 entsteht ein rötliches Nitritnitratosalz. Für das Nitrat ist μ 80,45—91,59. Die Salze dieser Reihe sind durch ihr Verhalten zu einigen Reagentien von den 1,2-Salzen unterscheidbar. Zur Darst. des *Chlorids* mußte zum Umweg über das Jodid gegriffen werden, und zwar wurde letzteres mit Chlorsilber behandelt oder zunächst mit Silberoxyd die Base hergestellt u. diese mit HCl neutralisiert. Dasselbe krystallisiert mit $2\text{H}_2\text{O}$ in großen, hellgelben, vierseitigen Prismen, welche durch Abgabe von W. in hellgelbe, undurchsichtige Krystalle übergehen. HCl wandelt das Salz zum Teil in Chloronitritosalz um. $\mu = 80,40-90,66$. Dem Chlorid ist das *Bromid* in jeder Beziehung ähnlich. Das *Jodid*, durch Einw. von KJ auf das Nitrat, bildet hellbraune, in W. wl. Krystalle. Das *Sulfat* ist sehr unbeständig, weshalb es nicht genau charakterisiert werden konnte. Das *Chloroplatinat* bildet hellgelbe Nadeln, das *Chloroplatinat* braune Tafeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1719—32. 22/6. [Mai.] Zürich. Univ.-Lab. BÖTTGER.

Alf. Werner, *Über 1,6-Chloronitritdiäthylendiaminkobaltsalze*. (III. Mitteilung in der Serie: Über Isomerien bei den organischen Verbb.) $\left(\text{Co} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \\ \text{en}_2 \end{array} \right) \text{X}$: Die Darst.

des als Ausgangsmaterial verwendeten 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorids erfolgte nach der Methode von JÖRGENSEN mit der von BRÄUNLICH (Z. anorg. Ch. 22. 123; C. 99. II. 986) angegebenen Abänderung. Durch ein Gemisch von 600 g 10% Äthylendiamin, 500 g W. und 160 g CoCl_2 wird während 6 Stunden ein Luftstrom geleitet, zur oxydierten Lsg. werden 350 ccm konz. HCl gegeben und dann eingedampft. Beim Stehen krystallisiert das Chlorid aus (Ausbeute 100 g bei möglichst vollständiger Abscheidung). Das Chloronitritosalz erhält man durch Umrühren mit Stangen von festem Natriumnitrit in einer Lsg. von 50 g jenes Salzes in 125 g k. W.; dabei scheidet sich das Salz als hellroter Brei ab. 15 g dieses Salzes werden mit 350 ccm W. verrieben und das Filtrat mit 30 ccm HNO_3 versetzt. Quantitative Ausbeute. Das Nitrat bildet rote, glänzende Blättchen; bei längerem Erhitzen der wss. Lsg. geht das 1,2-Chloronitritnitrat in das isomere, rote bis dunkelbraune Nadeln u. Tafeln bildende 1,6-Nitrat über. Dieses giebt unter Addition von HNO_3 ein rote Krystalle bildendes saures Nitrat, das durch W. zerlegt wird. Durch Fällen der Lsg. des Chlorids mit KJ wird das *Jodid* in bräunlichorangenen Krystallen erhalten. Bei Ggw. von freiem Jod bildet sich ein dunkelviolettes, glänzendes *Perjodid*. Das mit $1\text{H}_2\text{O}$ krystallisierende, rote Blättchen bildende *Chlorid* entsteht durch Wechselwirkung des Jodids mit AgCl . Das *Rhodanid* wird aus der Lsg. des Nitrats in HCl durch Ammoniumrhodanid in nadeligen, zwl. Krystallen gefällt. — Die Verss. zur Darst. des Bromids, Sulfats u. Cyanids haben noch zu keinen abschließbaren Ergebnissen geführt. Über weitere Verss. in dieser Reihe wird später berichtet werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1733—38. 22/6. [Mai.] Zürich. Univ.-Lab.) BÖTTGER.

A. Werner u. L. Gerb, *Über 1,2-Chloronitritdiäthylendiaminkobaltverbindungen*. (4. Mitteilung in der Serie: Über Isomerien bei anorganischen Verbb.). Das *Chlorid* dieser Reihe wird erhalten durch Verreiben des bei der Einw. von NaNO_2 auf neutrales 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid erhaltenen Gemisches von 1,2-Dichloronitritoäthylendiaminkobaltchlorid, resp. nitrit mit konz. HCl . Das Rohprod. wird durch Lösen in W. und Fällen mit HCl gereinigt; es bildet dann hellrote, glänzende Nadeln, die in k. W. zll. sind. Aus konz. Lsgg. fallen H_2SO_4 , resp. HNO_3 Sulfat, resp. Nitrat. Durch konz. HCl wird das Chlorid in das 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid verwandelt. Das *Nitrat* bildet blafsrote, schimmernde Blättchen, die in k. W. swl. sind. Die frisch bereitete Lsg. giebt keine Rk. auf Chlorion, da-

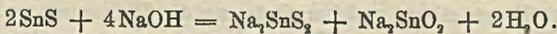
gegen nach Erwärmen der Lsg. Das *Bisulfat*, das beim Fällen der Chloridlsg. mit H_2SO_4 entsteht, bildet ein ziegelrotes, in W. swl. Pulver. Das *Nitrit*, kleine rote Prismen, ist in W. ll., in w. W. l. es sich unter Übergang in das isomere Dinitritdiäthylendiaminkobaltchlorid. Das *Jodid* und *Bromid* sind in k. W. swl., in w. unter Veränderung. Entsprechend verhält sich das ziegelrote Prismen bildende *Rhodanid*. durch Einw. von etwas mehr als 2 Molen $AgNO_3$ auf das Chlorid entsteht eine hellgelbe krystallinische Verb., ein *Nitritonitratonitrat*. Bei der Einw. von $NaNO_3$ resp. $AgNO_3$ auf 1,2-Chloronitritdiäthylendiaminkobaltnitrat entsteht das Dinitritonitrat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1739—45. 22/6. [Mai] Zürich. Univ.-Lab. BÖTTGER.

Oechsner de Coninck u. Camo, *Elektrolyse des Urannitrats*. Die Vf. erhielten als Prod. der Elektrolyse schwarzes, pyrophorisches Suboxyd, welches freiwillig in Sesquioxydhydrat überging. Bei schwächeren Strömen wurde die B. des grüngelben Hydrats $U_2O_3 \cdot 2H_2O$, resp. des orangenen $U_2O_3 \cdot H_2O$ beobachtet. Beim Elektrolysieren mit Strömen von 1 Ampère fand B. des Oxyds U_4O_6 statt, welches im Gegensatz zum Suboxyd sehr beständig ist. Durch Reduktion mit H bei hoher Temperatur entsteht daraus das Suboxyd. In salpetersaurer Lsg. findet keine Abscheidung statt. (Bull. Acad. roy. Belgique 1901. 321—22. Montpellier. Inst. de Chimie.) BÖTTGER.

J. Férée, *Über das Uraniumamalgam und das pyrophorische Uranium*. Die Darst. des — an feuchter Luft sehr unbeständigen — Uraniumamalgams erfolgte, analog der des Cr- und Mo-Amalgams, durch Elektrolyse einer Uranchlorürlsg., jedoch unter Benutzung eines Thondiaphragmas für die positive Elektrode. Da nur eine sehr geringe Stromdichte zur Verfügung stand, sollen die Vers. später mit größeren Stromdichten wiederholt werden. — Bei 241—242° verliert das Amalgam im Vakuum das gesamte Hg; zurück bleibt ein pyrophorisches Metall, welches an der Luft unter Funkensprühen verbrennt. Der in Königsw. l. Rückstand giebt mit Ferrocyankalium den charakteristischen braunroten Nd. der Uransalze. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 622—23. 20/6. Nancy. Chem. Inst. Lab. von GUNTZ.) DÜSTERBEHN.

Albert Granger, *Über ein Quecksilberantimonjodid*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 623—25. — C. 1901. I. 1308.) DÜSTERBEHN.

F. Mollwo Perkin, *Einwirkung von Kalium- und Natriumhydrat auf Zinnsulfür*. Zur Trennung der Sulfide der Arsengruppe von den Sulfiden der Kupfergruppe ist verschiedentlich an Stelle von Schwefelammonium Alkalilauge empfohlen worden, weil sich dann beim Wiederausfällen der gelösten Sulfide durch S. kein Schwefel abscheidet. Vf. fand, daß während As_2S_3 und Sb_2S_3 sich immer leicht in Alkalilauge lösen, Zinnsulfür zuweilen ebenfalls leicht gelöst, andere Male aber kaum angegriffen wird. Wenn das Zinnsulfür in Lsg. geht, so entspricht der Vorgang der Gleichung:



Um nachzuweisen, ob das anormale Verhalten des SnS durch die Art der Fällung veranlaßt wird, modifizierte Vf. verschiedentlich die Bedingungen, unter denen die Fällung der SnS vorgenommen wurde. Das Resultat wurde nicht beeinflusst, ganz gleich ob die Fällung in mehr oder weniger stark saurer Lsg., in der Wärme oder in der Kälte vorgenommen wurde. Ebenso war die Konzentration der angewandten Lauge ohne Einw., nur daß bei längerem Kochen mit konz. Lauge auch das unlösl. SnS unter Abscheidung von metall. Sn in Lsg. geht. Vf. nimmt an, daß in letzteren Falle die Rk. zunächst im Sinne der obigen Gleichung vor sich geht, und daß sich dann 2 Mol. des gebildeten Stannites im Sinne der Gleichung:



reagieren, besonders da sich auch aus den ohne weiteres entstandenen alkal. Lsgg. des SnS beim Stehen über Nacht Sn ausscheidet. Wird in den Fällen, in denen sich das SnS schwer löst, etwas H_2O_2 oder Na_2O_2 hinzugefügt, so geht das SnS sofort in Lsg., aber nach einiger Zeit scheidet sich eine geringe Menge eines flockigen Nd. aus, der wie Stannihydrat aussieht. Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß sich aus stark alkal. Lsg. Stannihydrat ausscheiden kann.

Vf. hält den Ersatz des Schwefelammoniums durch Alkalilauge nur dann für empfehlenswert, wenn die Gegenwart von Stannosalzen ausgeschlossen ist, während für den allgemeinen Gang der Analyse Schwefelammonium beibehalten werden müsse. Aus den alkal. Lsgg. der Sulfide, sowie auch aus der Lsg. des As_2S_3 in Ammoniumcarbonat werden die Metalle nur dann beim Ansäuern vollständig als Sulfide ausgeschieden, wenn den Lsgg. vorher H_2S zugefügt worden ist. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 425—26. 31/6. [6/5.*].) ALEXANDER.

Adolf Berthold, *Methode zur Verarbeitung von Platinrückständen*. Sämtliche aufzuarbeitende Lsgg. werden filtriert, der Rückstand wird in Königswasser gel., filtriert, die S. aus dem Filtrate durch Eindampfen verjagt, der Rückstand mit h. W. aufgenommen und mit dem ersten Filtrat vereinigt. Die ganze Lsg. wird ohne weitere Eindampfung mit Zinkstaub und konz. HCl versetzt, die farblos gewordene Fl. gut absitzen gelassen und dekantiert. Der Rückstand wird mit konz. HCl tüchtig ausgekocht, durch Dekantieren mit h. W. bis nahe zum Verschwinden der Chlorrk. ausgewaschen, schließlic durch einen gewogenen Goochtiegel filtriert, bei schlechtem Filtrieren geglüht und der jetzt leicht filtrierbar gewordene Platinmohr völlig ausgewaschen. Der gewogene Platinmohr wird nunmehr in Königsw. gel., durch wiederholtes Abdampfen von Salpetersäure befreit und zu einer bestimmten Lsg. verd. Es wäre nicht unmöglich, die Reduktion der Platinsalze durch Elektrizität durchzuführen (Z. f. angew. Ch. 14. 621—22. 18/6. Laboratorium der Versuchs- und Kontrollstation der Landwirtschaftskammer für das Großherzogtum Oldenburg.) Wox.

Carl Ernst, *Über die Katalyse des Knallgases durch kolloidales Platin*. Es wurde die Geschwindigkeit unter wechselnden Bedingungen gemessen, mit der in Ggw. einer nach BREDIG dargestellten kolloidalen Platinlg. die Wasserbildung aus Knallgas erfolgt. Es wurde nachgewiesen, daß als Prodd. der langsamen Verbrennung in diesem Falle weder Ozon, noch Wasserstoffsuperoxyd auftreten. Eine besondere Methode wurde ausgearbeitet, um kleine Mengen der kolloidalen Platinflüssigkeit rasch und vollständig mit dem Wasserstoff-Sauerstoffgemisch zu sättigen. Es ist die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge Knallgas unter sonst gleichen Bedingungen der Menge des Platins proportional. 1 Mol. kolloidales Platin vermag die Vereinigung von einer Million Mole Sauerstoff mit Wasserstoff zu bewirken, ohne dadurch an seiner Wirksamkeit einzubüßen. Besonderes Augenmerk wurde auf die Entscheidung der Frage gelegt, welcher Ordnung die Rk. zwischen Wasserstoff und Sauerstoff sei. Wurde mit reinem Knallgas bei verschiedenen Drucken gearbeitet, so ergab sich, daß das in der Zeiteinheit umgesetzte Volum des Gases vom Druck unabhängig, daß also die umgesetzte Gewichtsmenge dem Druck proportional ist. Dasselbe Gesetz gilt auch für die Auflösungsgeschwindigkeit der Gase. Es kann daraus geschlossen werden, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Wassers bei diesem Prozeß nur abhängt von der Geschwindigkeit, mit der das kolloidale Platin das Gas löst, daß aber die Umsetzung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff im Vergleich zur Auflösungsgeschwindigkeit sehr groß ist. Zu demselben Schluß führen auch Vers., in denen Wasserstoff oder Sauerstoff im Überschuf vorhanden waren; es wirkt hier das überschüssige Gas nur als Verdünnungsmittel. Bei steigender Temperatur nimmt die Bildungsgeschwindigkeit des Wassers nur wenig zu, und bei höherer Temperatur

wird der Temperaturquotient negativ. Es liegt das hauptsächlich daran, daß die Wirkungsfähigkeit der Platinflüssigkeit bei steigender Temperatur in nicht umkehrbarer Weise abnimmt; doch spielt wahrscheinlich auch die Abnahme der Auflösungs-geschwindigkeit eine Rolle. Es wurde die Einw. von Platingiften: Schwefelkohlenstoff, Sublimat, Blausäure, Thiosulfat und anderen auf die Knallgaskatalyse untersucht. Die Einw. erfolgt in demselben Sinne wie auf die Katalyse des Wasserstoff-superoxyds durch kolloidales Platin. (Z. physik. Ch. 37. 448—84. 18/6. Leipzig. Physik.-chem. Inst.)
BODLÄNDER.

Berthelot, *Neue Untersuchungen über die Legierungen von Gold und Silber und über andere aus ägyptischen Gräbern stammende Gegenstände*. Aufser Goldlegierungen kamen noch ein Stück Harz, Glasscherben und Kupfergeräte zur Untersuchung. (O. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1282—86. [3/6.*].)
BODLÄNDER.

Organische Chemie.

H. Dufet, *Krystallographische Bestimmungen*. 1. *Calciumferrocyanür*, $\text{Ca}_2\text{FeCy}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$. Triklin, 1,0543 : 1 : 0,8410, $bc = 97^\circ 9' 20''$, $ac = 89^\circ 56' 45''$, $ab = 107^\circ 24'$. Makropinakoidale Spaltbarkeit. Optisch positiv. — 2. *Kaliumchromcyanür*, $\text{K}_6\text{Cr}_2\text{Cy}_{12}$. Die hellgelben Krystalle gleichen denen vom Kaliumeisencyanür, besitzen auch die nämliche orthopinakoidale Spaltbarkeit. Monoklin, 1,2873 : 1 : 0,8045, $ac = 89^\circ 56' 50''$. — 3. *Kaliumrhodocyanür*, $\text{K}_6\text{Rb}_2\text{Cy}_{12}$ (LEIDIÉ Darsteller, C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 87). Farblose, denen des Kaliumeisencyanürs gleichende Krystalle. Monoklin, 1,2858 : 1 : 0,8109, $ac = 89^\circ 31'$. — 4. *α -Phenylhydraxon des Brenzweinsäureäthylesters*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{NH} - \text{N} = \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. (SIMON Darsteller, C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 692). F. 118—120°. Farblose oder leicht gelbliche Krystalle, und zwar aus Äthylalkohol oder Aceton Prismen, aus Chlf. oktaedrische Formen. Monoklin, 1,6814 : 1 : 0,9103, $ac = 87^\circ 3'$. Unter den zweiaxigen Körpern der am stärksten doppelbrechende (negativ). — 5. *β -Phenylhydraxon des Brenzweinsäureäthylesters*. Dieser dem vorigen isomere Körper ist innen rissig und bildet trikline Tafeln, 1,2182 : 1 : 1,4551, $bc = 90^\circ 27'$, $ac = 116^\circ 43'$, $ab = 126^\circ 51'$. (Bull. Soc. franç. Minéral. 24. 121—40.)
HAZARD.

G. S. Newth, *Eine Laboratoriumsmethode zur Darstellung von Äthylen*. Sehr reines Äthylen erhält man, wenn man in der gebräuchlichen Darstellungsmethode die Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt. Man erhitzt in einem Kolben sirupöse Phosphorsäure auf 200° u. läßt dann tropfenweise A. auf den Boden der Fl. fließen. Erhält man dann die Temperatur auf ca. 220°, so entwickelt sich ein reichlicher Gasstrom. Die Fl. verkohlt weder, noch schäumt sie, u. das gewonnene Gas ist so rein, daß es nicht gewaschen zu werden braucht. Nur die übergelassenen flüssigen Prodd., bestehend aus W., Ä., unverändertem A. und kleinen Mengen einer öligen Fl., fängt man in einer mit Eis gekühlten Flasche auf.

Bei Anwendung von Methylalkohol anstatt des Äthylalkohols entsteht reiner Methyläther, bei Anwendung von Propylalkohol Propylen. Und zwar erfordert der normale Alkohol zur Zers. eine Temperatur von ca. 250°, der sekundäre nur eine solche von 210°. (Proceedings Chem. Soc. 17. 147—48. 17/6. [15/6.])
FAHRENHORST.

G. Testoni u. L. Mascarelli, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf das Acetylen*. Veranlaßt durch die Arbeiten von J. SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 619; C. 1901. I. 834) teilen Vff. die vorläufigen Ergebnisse ihrer Unters. über die Einw. von HNO_3 auf Acetylen mit, im Anschluß an die Verss. von BASCHIERI

(Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 9. I. 391; C. 1900. II. 528). Vf. leiteten trockenes reines Acetylen durch HNO_3 , D. 1,52, in App., die in W. tauchten. Nach etwa 24 Stunden, wenn die S. dunkelgrün gefärbt ist, giefst man in viel frisches W., wobei sich ein strohgelber Nd. abscheidet, der, abfiltriert und im Vakuum getrocknet, bei etwa 78° unter Zers. schm. und bei raschem Erhitzen, sowie beim Stofs lebhaft explodiert. Auch bei Vers., den Körper umzukristallisieren, zers. er sich unter Entw. starker salpetriger Dämpfe, wobei gleichzeitig sich farblose durchscheinende *Krystalle* der Zus. $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3$, F. 108° , unl. in k. Alkalien u. SS., ll. in fast allen organischen Solvenzien, bilden. Der auch aus sd. W. unverändert auskristallisierende Körper zeigt neutrale Rk. Die davon abfiltrierte Lsg. enthält *Nitroform*, den neutralen Körper von BASCHIERI, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$ (l. c.), und in minimalen Mengen eine saure einbasische *Substanz*, aus Toluol gelblichweiße Krystalle der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{N}$, F. 149° , ll. in Alkali u. allen üblichen Solvenzien. In der Lsg. ihres Ammoniumsalzes fällt Silbernitrat ein stabiles Silbersalz, gelblicher, käsiger Nd., bei ca. 165° sich unter gelinder Explosion zers. Molekulargewichtsbestimmungen in Essigsäure, bezw. Bzl. bestätigten die empirischen Formeln der neuen Verb., deren Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte, doch hoffen Vf., ungestört ihre Unters. fortsetzen zu können. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. I. 442—44. 18/6. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

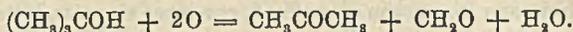
ROTH.

R. Chavastelon, *Reaktionen des Acetylens mit dem in einer neutralen Chlorkaliumlösung gelösten Kupferchlorür*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1810; 127. 68; 130. 1634. 1764; C. 98. II. 411; 1900. II. 168. 240. 312). Läßt man auf eine gesättigte, neutrale und eine zu $2/3$ mit W. verd. Kupferchlorür-Chlorkaliumlsg. Acetylen (5 l pro Stunde) einwirken, indem man lediglich die Bewegung der Fl. variiert, so beobachtet man folgende Erscheinungen. — Gesättigte Lsg.: Bleibt die Fl. in Ruhe, d. h. endigt das Gaszuleitungsrohr etwas oberhalb der Fl., so erscheint sofort der purpurviolette Nd. $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{O}$, zuerst an den benetzten Wandungen des Glases, dann auf der Oberfläche der Lsg.; derselbe teilt sich schliesslich der gesamten Fl. mit, die nunmehr freie HCl enthält. Taucht das Gaszuleitungsrohr etwa 1 cm tief in die Lsg. ein, so dafs eine gewisse Bewegung der Fl. hervorgerufen wird, so erscheint der erwähnte Nd. nur an den Wandungen oberhalb der Fl. u. auf dem vom Zentrum der Bewegung am weitesten entfernten Teil der Oberfläche. Gleichzeitig wird die Fl. sauer und gelb; der purpurviolette Nd. vermehrt sich nur noch wenig und ist bald mit gelben Krystallen durchsetzt. Wird die Lsg. während des Einleitens des Acetylens energisch gerührt, so entsteht der purpurviolette Nd. nicht, die Fl. bleibt neutral, wird gelb und scheidet gelbe Krystalle ab. — Verd. Lsg.: Es entsteht ausschliesslich der purpurviolette Nd., gleichgültig ob die Fl. bewegt wird oder in Ruhe bleibt. — Das Auftreten des purpurvioletten Nd. beruht auf der augenblicklichen B. der acetylenreichen Verb. $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ und deren sofortigem Zerfall in $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{O}$. — Vf. bespricht diese Resultate eingehend. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1489—92. [17/6.*].)

DÜSTERBEHN.

A. Trillat, *Untersuchung der Kontaktwirkung bei den sekundären u. tertiären Alkoholen*. Beim Überleiten der primären AA. der Fettreihe über eine glühende Platinspirale werden diese (vgl. S. 26) in die entsprechenden Aldehyde verwandelt. Vf. hat jetzt auch diese Kontaktwirkung bei einer Reihe sekundärer und tertiärer AA. studiert. — *Isopropylalkohol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, lieferte in einer Ausbeute von 16% *Dimethylketon*, *sekundärer Butylalkohol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, eine geringe Menge *Methyläthylketon*, *sekundärer Amylalkohol*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOH}$, eine Spur eines wegen Substanzmangel nicht zu identifizierenden Ketons und *sekundärer Oktylalkohol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$, ein wenig *Methylhexylketon*. *Tertiärer Butylalkohol*, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, lieferte

Aceton und Formaldehyd. Letzterer ist zum Teil durch weitere Oxydation des Acetons, zum Teil wahrscheinlich auch durch direkte Oxydation der dritten Methylgruppe des A. entstanden:



Aceton geht nämlich, wie Vf. bei einem diesbezüglichen Vers. konstatierte, beim Überleiten über eine glühende Platinspirale partiell in Formaldehyd über. *Tertiärer Amylalkohol*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COH}$, lieferte gleichfalls Aceton und Formaldehyd. In allen Fällen erhielt die auftretende Reaktionswärme die Platinspirale im Glühen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1495—97. [17/6.*]) DÜSTERBEEN.

J. Meunier, *Über eine Molekularverbindung von Jodmethyl und Methylalkohol.* Vf. erhielt, als er das Reaktionsprod. aus Methylalkohol, Jod und Phosphor, ohne es zuvor mit W. zu waschen, rektifizierte, eine Molekularverb. des Jodmethyls mit Methylalkohol von der durch die DD. bestätigten Zus. $\text{CH}_3\text{J} \cdot \frac{1}{3}\text{CH}_3\text{OH}$. Farblose, lichtbrechende, sich selbst im Dunkeln rasch bräunende Fl., $\text{K}_{\text{P}_{147}} 37,3^\circ$, $\text{K}_{\text{P}_{160}} 37,9^\circ$, $\text{D}^{15} 2,0807$, wird durch W. in ihre Komponenten zers. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 572—73. 5/6.) DÜSTERBEEN.

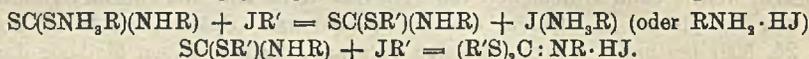
J. Walther, *Erklärung.* Polemik gegen J. KONDAKOW (J. pr. Chem. [2] 63. 136), der in der Publikation des Vf.'s: „*Über die Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol*“ (J. pr. Chem. [2] 59. 41; C. 99. I. 251), die Angabe vermisst hat, daß das Thema von ihm gestellt sei. Vf. reklamiert für sich vollständige Selbständigkeit in der Bearbeitung. (J. pr. Chem. [2] 63. 496. 3/6. [April.] St. Petersburg.) RASSOW.

Ernst Täuber, *Monosalicylsäureglycerinester.* Im Jahre 1877 hat GÖTTIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 1817) als Monosalicylsäureglycerinester eine Substanz beschrieben, welche beim Durchleiten von HCl-Gas durch eine 100° warme, gesättigte Lsg. von Salicylsäure in Glycerin erhalten worden war. Später (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 508) beschreibt GÖTTIG dieselbe Substanz, nach derselben Methode dargestellt, noch einmal, bezeichnet sie aber, ohne auf seine frühere Angabe bezug zu nehmen, als *Salicylsäuredichlorhydrinester*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2$. Der Vf. stellt nun fest, daß die zweite Angabe GÖTTIG's den Thatsachen entspricht, der *Salicylsäureglycerinester*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$, also bisher noch nicht erhalten worden war. Derselbe entsteht, wie der Vf. gefunden, wenn man nur ganz geringe Mengen Mineralsäure auf das Gemenge von Salicylsäure und überschüssigem Glycerin einwirken läßt. Man erhitzt z. B. 100 g Salicylsäure, 300 g Glycerin und 12 g ca. 60%ige Schwefelsäure 40 Stunden auf dem Wasserbade, vermischt mit dem doppelten Volum W., macht mit Soda alkalisch, fügt nochmals das halbe Volum W. hinzu und schüttelt viermal mit je 150—200 cem Ä. aus. Der reine Ester bildet weiße, mkr. Krystalle vom F. 76°. Er löst sich in W. zu ca. 1%. Sll. in A., l. in Ä., Chlf., heißer Bzl., wl. in PAe., mischbar mit Glycerin. Der Ester wird schon durch kohlen saure Alkalien leicht verseift. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1769—70. 22/6. [10/6.] Berlin. Technol. Inst.) PRAGER.

L. Maquenne u. G. Bertrand, *Über die aktiven Erythrite.* Vff. berichten weiter über das l- u. d-Erythrit (vgl. MAQUENNE, C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1402; C. 1900. II. 32 und BERTRAND, C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1472; C. 1900. II. 33). Die von WYROUBOFF ausgeführte kristallographische Unters. ergab, daß beide Erythrite dem rhomboëdrischen System angehören; die Krystalle zeigen die Flächen des hexagonalen Prismas und diejenigen des einfachen Rhomboëders ohne eine Spur von Hemiëdrie. Beide aktiven Erythrite zeigen in wss. und alkoh. Lsg. das entgegengesetzte Drehungsvermögen. l-Erythrit: $[\alpha]_D = +4,33^\circ$ (in W.; $p = 6$),

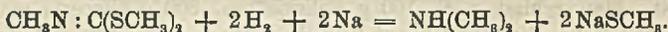
+4,25° (in W.; p = 20), -10,50° (in 90%ig. A.; p = 5), -11,50° (in 95%ig. A.; p = 5); d-Erythrit: $[\alpha]_D = -4,40^\circ$ (in W.; p = 5 u. 10), +10,10° (in 90%ig. A.; p = 5), +11,10° (in 95%ig. A.; p = 5). Durch Erhitzen von Erythrit mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas $ZnCl_2$ entstehen sirupöse, bitter schmeckende Tetracetine, $C_8H_8(C_2H_3O_2)_4$, wl. in W., ll. in A., Ä. und Chlf., $[\alpha]_D$ des *l*-Erythrit-tetracetins = +21,6° (in Chlf.; p = 29), des *d*-Erythrit-tetracetins = -19,28° (in Chlf.; p = 5). Die *Dibenzacetale*, $C_8H_8O_4(C_6H_5)_2$, erhalten bei der Einw. von Benzaldehyd auf die stark angesäuerte Lsg. der Erythrite, krystallisieren aus A. in feinen, außerordentlich leichten, weißen Nadeln, F. 231°, unl. in W., l. in etwa 400 Tln. sd. 95%ig. A., beginnen bereits bei 200° zu sublimieren. Die in analoger Weise aus Isovaleraldehyd und Erythrit in Ggw. 50%ig. H_2SO_4 entstehenden *Divaleracetate*, $C_8H_8O_4(C_6H_{10})_2$, krystallisieren aus A. in schönen, dem Aussehen nach an Cholesterin erinnernden Blättchen, F. 105—106°, swl. in W., ll. in A. Werden die beiden Erythrite auf dem Wasserbade mit der dreifachen Menge HNO_3 (D. 1,2) erhitzt, bis das Gemisch sirupös wird, so entstehen die entsprechenden Weinsäuren, (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1419—21. [10/6.*]) DÜSTERBEHN.

Marcel Delépine, *Über die Imidodithiokohlensäureäther*, RN: C(SR')₂. Durch Einw. von CS₂ auf die Methylenverbb. der primären Amine erhielt Vf. vor einigen Jahren (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 891—99; C. 96. II. 478) die substituierten Carbothialdine, die bei der Behandlung mit Jodalkyl und A. Imidodithiokohlensäureäther lieferten. Vf. hat neuerdings durch Einw. von Jodmethyl u. A. auf Diäthyl- und Diisobutylformocarbthialdin, bezw. durch Einw. von Jodäthyl und A. auf Dimethylformocarbthialdin die Verbb. $C_3H_7N:C(SCH_3)_2$, $C_4H_9N:C(SCH_3)_2$ und $CH_3N:C(SC_2H_5)_2$ dargestellt. Er fand weiter, daß man durch Einw. der Jodalkyle auf die Thiosulfocarbamate, SC(SNH₂R)(NHR), direkt zu den Imidodithiokohlensäureäthern, RN: C(SR')₂ gelangen kann. Die Rk. läßt sich wie folgt erklären:



Im allgemeinen genügt es, CS₂ und ein Jodalkyl nacheinander auf ein primäres Amin einwirken zu lassen.

Durch Oxydation mittels HNO_3 werden die substituierten Imidodithiokohlensäureäther unter Abspaltung des zentralen C-Atoms in die entsprechenden Sulfosäuren und Amine gespalten. Die Einw. von Na und A. verläuft im Sinne der Gleichung:



Bei der Einw. von Hg-, Pt- und Ag-Salzen werden entweder Additionsprodd. gebildet, oder es tritt Spaltung des Moleküls ein; z. B.:



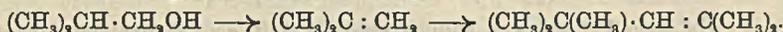
es entsteht in diesem Fall Silbermerkaptid und eine stark riechende Substanz, vermutlich Methylisocyanat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1416—18. [10/6.*])

DÜSTERBEHN.

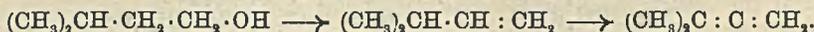
G. Oddo, *Ätherifikation mittels anorganischer Salze*. In einer ausführlichen Einleitung berichtet Vf. über die Geschichte der Ätherifikation der Alkohole überhaupt und hebt insbesondere eine Arbeit von REYNOSO (Ann. Chim. Phys. 1855. 385; BERZEL. Jahr. 1856. 564), welche seiner Ansicht nach, zu wenig gewürdigt worden ist, hervor. Beobachtungen von FILETI (Gaz. chim. ital. 14. 496), nach welchen sich Cuminäther stets bildet, wenn man versucht, den Cuminalkohol in Ggw. von Spuren mineralischer Substanzen zu destillieren, und eigene, ähnliche an Benzylalkohol gemachte Beobachtungen veranlassen Vf., die ganze folgende Reihe von Unterss. zu

unternehmen. — Alle gesättigten, primären, *fetten Alkohole* werden ätherifiziert, wenn sie mit Kupfersulfat, Stannosulfat, Eisenchlorid oder Chlorzink auf 200° erwärmt werden, zuweilen auch dann, wenn diese Salze nur in geringen Quantitäten vorhanden sind. Am wenigsten energisch reagiert Chlorzink, besser Kupfersulfat, am besten Stannosulfat und Eisenchlorid.

Die Fähigkeit der Alkohole, Äther zu bilden, nimmt zu mit wachsendem Molekulargewicht, ist indessen nicht allein von der Größe der Molekulargewichte abhängig, sondern wird auch durch die Gegenwart von Seitenketten, welche der Hydroxylgruppe benachbart sind, beeinflusst. So giebt Isobutylalkohol bei 200° mit Kupfersulfat schon den Isobutyläther neben wenig Isobutan, mit Eisenchlorid und Stannosulfat dagegen schon beim Verhältnis von 10 zu 1 gar keinen Äther mehr, sondern nur Diisobuten:



Ähnlich entsteht aus Isoamylalkohol Dimethylallen:



Die Hauptreihe der Verss. hat Vf. mit Alkoholen der aromatischen Reihe ange stellt, insbesondere mit Benzylalkohol und Cuminalkohol. Aus diesen Verss. ergeben sich folgende Daten:

1. Alle anorganischen Hydrate mit basischem Charakter [Na_2O , CaO , ZnO , KOH , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$] wirken auch bei langem Erhitzen nicht ätherifizierend; Sb_2O_3 und As_2O_3 wirken schwach, P_2O_5 dagegen in Spuren schon heftig.

2. Alkali- und Erdalkalichloride wirken nicht; AgCl wirkt auf Benzylalkohol nicht, wohl aber auf Cuminalkohol; Magnesiumchlorid wirkt schwach, besser die Chloride des Kadmiums, Quecksilber, Kobalts u. Jods, noch besser die des Kupfers, Aluminiums, Antimons und das Schwefelchlorür, am schnellsten wirken das Chlorid des Zinks, Stanno- und Stannichlorid.

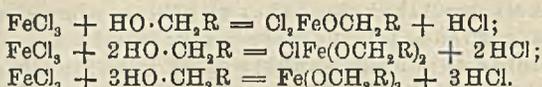
HCl und Alkylchloride ätherifizieren langsam, H_2SO_4 dagegen in Spuren schon rasch, die Sulfate der Alkalien u. Erdalkalien sind in dieser Beziehung inaktiv, die des Magnesiums und Mangans wirken nur auf Cuminalkohol. Langsam wirken die Sulfate des Zinks, Kadmiums, Kobalts, Nickels und Eisens und die Alaune, rasch wirken Kupfer- und Aluminiumsulfat, sehr rasch Stannosulfat. — Auch in der aromatischen Reihe nimmt die Fähigkeit zur Ätherbildung zu mit wachsendem Molekulargewicht; bei gleicher Kohlenstoffzahl ist diese Fähigkeit in der aromatischen Reihe größer, als in der fetten Reihe.

Die Ätherbildung primärer, gesättigter Alkohole kann also hervorgerufen werden von den Salzen der Schwermetalle und des Magnesiums mit energischen sauren Radikalen und insbesondere von denjenigen Salzen, welche die Tendenz haben, basische Salze zu bilden. Gänzlich inaktiv sind bei 200° alle Neutralsalze der Erdalkalien und Alkalien, auch die Oxyde, Hydrate und Carbonate. Bekanntlich zerfallen Äther der aromatischen Reihe durch Einw. von Wärme in Aldehyd und KW-stoff:



Vf. beobachtet, daß diese Rk. besser in Ggw. von Natrium eintritt, unter der Einw. von Natrium zerfällt auch Benzyläther in diesem Sinne, indem Toluol abgespalten wird, u. statt des Benzaldehyds Benzoin auftritt. Während die niederen fetten Äther ohne Zers. destilliert werden können, liefern Heptyläther und Oktyläther bei der Dest. über Natrium Spuren von KW-stoffen u. Aldehyden. Cetyläther endlich zerfällt bei der Dest. glatt, besser noch bei Ggw. von Natrium in Cetan oder Hexadekan und Cetylaldehyd. Mit Zunahme der Molekulargröße und der sterischen Kompliziertheit nimmt also die Stabilität der Äther ab.

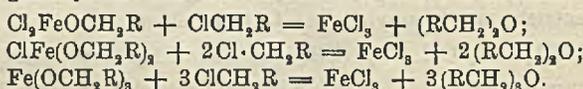
Die Ansichten über den Mechanismus der Rk. bei den verschiedenen Ätherbildungsprozessen sind ungefähr seit 50 Jahren kaum mehr geändert worden. Vf. kommt nach einem historischen Rückblick auf seine eigenen Ansichten. Er nimmt an, daß aus den Metallchloriden zunächst Alkoholate gebildet würden, z. B. nach den Gleichungen:



Die HCl wird bei diesen Rkk. bei günstigen Bedingungen entwickelt, im anderen Falle aber mit Alkohol zu Halogenalkyl umgesetzt:

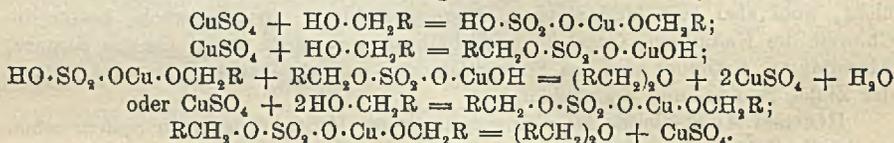


Dieses Halogenalkyl soll sich endlich nach Vf. mit den Alkoholaten umsetzen:



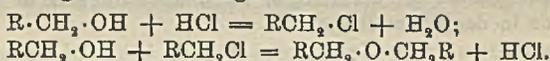
So wird das Chlorid immer wieder zurückgebildet. Es gelingt auch, bei allen Rkk. sowohl HCl wie auch Halogenalkyl nachzuweisen. Die Metallalkoholate zu isolieren, ist begrifflicherweise schwerer. Vf. glaubt, ihre Existenz indessen dadurch wahrscheinlich gemacht zu haben, daß er bei der Behandlung von Benzylalkohol mit Eisenchlorid und Jodäthyl Benzyläthyläther bekommt.

Ähnlich soll die Rk. bei Verwendung von Sulfaten verlaufen, z. B.:



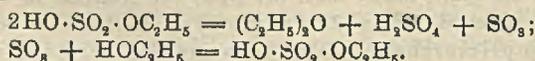
Bei Verwendung von Cetylalkohol gelingt es Vf. in der That, eine kleine Menge eines Zwischenprod. zu isolieren, welche bei der Verseifung mit W. in Kupfersulfat und Cetylalkohol zerfällt.

Die Ansicht von REYNOSO über die Ätherbildung mit Hilfe von HCl läßt sich ungefähr durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

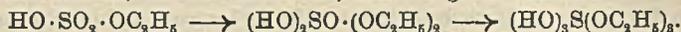


Da z. B. Amylalkohol mit Amylchlorid innerhalb 24 Stunden bei 200° keine Spur von Äther ergibt, während Amylalkohol durch Spuren von Eisenchlorid bei kurzem Aufkochen ätherifiziert wird, hält Vf. diese Ansicht von REYNOSO für irrig.

Auch die allgemein übliche Ansicht über den Ätherbildungsprozess bei Verwendung von H_2SO_4 ist nach der Meinung des Vf.'s nicht die richtige. Schon Spuren von konz. H_2SO_4 und kurzes Erhitzen genügen, um Benzylalkohol quantitativ zu ätherifizieren. Der Äthylalkohol wird bei 140° bekanntlich durch konz. H_2SO_4 kontinuierlich ätherifiziert. Vf. zeigt aber durch eigenen Vers., daß äthylschwefelsaures Kalium mit starkem Alkohol bei dreistündigem Erhitzen im Rohre nicht die Spur von Äther liefert, u. daß solches nur in einer Ausbeute von 50% bei 14-stündigem Erhitzen auf 180—185° entsteht. Daher ist Vf. geneigt, auf die Ansicht LIEBIG's über den Ätherbildungsprozess zurückgreifen, welche durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt würde:



Vf. erörtert ferner die Möglichkeit, daß ebenso wie die Schwefelsäure ein Mono- und ein Dihydrat bildet, die Äthylschwefelsäure ein Mono- und Dialkoholat bilden könnte, welch letztere, bei 140° zerfallend, Äther abgeben könnten:



Experimenteller Teil. *Methylalkohol* wird bei 170° langsam durch CuSO_4 , rascher durch FeCl_3 und SnSO_4 , stets aber mit geringer Ausbeute ätherifiziert. *Äthylalkohol* kann kontinuierlich, aber in geringer Ausbeute durch Metallsalze ätherifiziert werden; die Ggw. geringer Mengen von Metallsalzen bei der Ätherifikation durch H_2SO_4 scheint die Ausbeute zu verbessern. Weder Jodäthyl, noch äthylschwefelsaures Kalium verwandeln bei 140° den A. in Ä. *Propylalkohol* wird durch Metallsalze in schwacher Ausbeute in *Propyläther*, Kp. 90—91°, beständig gegen Natrium verwandelt. *Normaler Butylalkohol* wird durch Metallsalze, am besten Stannosulfat, bei ca. 200° bis zu 55% ätherifiziert. *Isobutylalkohol* liefert mit CuSO_4 bei ca. 200° Isobutyläther, mit FeCl_3 Diisobuten, Kp. 102—103°. *Isoamylalkohol* liefert mit Metallsalzen bei 200° Äther, mit SnSO_4 auch etwas Dimethylallen, mit Isoamyljodid bei 200° auch nicht die Spur Äther. *Isoamyläther*, Kp. 172°, ist beständig gegen Natrium. *Normaler Heptylalkohol*, Kp. 175—176°, wird durch CuSO_4 , SnSO_4 und FeCl_3 in *Heptyläther*, Kp. 260°, verwandelt, durch Kochen über Natrium wird der Heptyläther in Heptan und Heptylaldehyd gespalten. *Normaler Oktylalkohol* wird durch Kochen mit 10% CuSO_4 , FeCl_3 u. SnSO_4 in *Oktyläther*, Kp. 286—287° verwandelt. Oktyläther zerfällt beim Erhitzen über Natrium in Okten und Oktylaldehyd. *Cetylalkohol* wird bei 200° durch SnSO_4 in *Cetyläther*, perlmutterglänzende Blättchen aus A., F. 57—58°, verwandelt. Bei 270° zerfällt der Cetyläther in *Cetan*, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, F. 20°, Kp. 270°, und *Palmitylaldehyd*, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$, F. 58—59°. *Benzylalkohol* wird bei seinem Kp. schon durch Spuren zahlreicher Salze in *Benzyläther*, Kp. 200 bis 201°, Kp. 223,5—224°, verwandelt. Beim Erhitzen über Natrium zerfällt Benzyläther in Toluol und Benzoin. *Cuminalkohol* wird bei seinem Kp. durch kleine Mengen zahlreicher Salze in *Cuminäther*, Kp. 254°, welcher leicht unter B. von Cuminaldehyd zerfällt, verwandelt. (Gaz. chim. ital. 31. I. 285—374. 8/12. 1900. [12/12. 1900.] Cagliari. Chem. Univ.-Inst.)

FROMM.

J. T. Kuenen, *Gemische von Salzsäure und Methyläther*. (Z. physik. Ch. 37. 485—89. 18/6. — C. 1901. I. 772.)

BODLÄNDER.

Francis C. Phillips, *Verbindungen von Methylsulfid mit Metallhaloiden*. *Methylsulfid* giebt mit einer Lsg. von *Palladiumchlorür* einen voluminösen gelben Nd. einer Verb. $\text{PdCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$, welche in der von ENEBUSKE beschriebenen Platinverbindung $\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ihr Analogon findet. (J. pr. Chem. 38. 358.) Orangefarbene Nadeln, l. in 666 Teilen k. W., leichter in h. W.; sowie in Bzl., Ä., A., Chlf. F. 124°, erstarrt zu einer roten, krystallinischen M. Beständig gegen Luft und Licht. Wird in ihrer Lsg. durch Kohlenoxyd, langsamer durch Wasserstoff unter Abscheidung von Palladium unter B. von Methylsulfid und Salzsäure zers. Die Verb. zers. sich bei 210° unter Entw. von Methylsulfid, bei höherer Temperatur von Methylchlorid, u. es hinterbleibt Palladiumsulfid.

Quecksilberchlorid giebt mit Methylsulfid einen weißen Nd. der Zus. $3\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Nadeln, färben sich am Licht dunkel. L. in W., mehr in A., Chlf. Schwefelkohlenstoff, Bzl., Aceton u. a. Die wässrige Lsg. giebt die Rkk. des Quecksilberchlorids. F. bei raschem Erhitzen 150—151°, bei langsamem Erhitzen allmählich zers. Giebt beim Erhitzen im Stickstoffstrom Methylsulfid — aber kein Quecksilbersulfid.

Nach LOIR (C. r. d. l'Acad. des sciences 34. 1095) entsteht aus Methylsulfid und Quecksilberchlorid eine Verb. $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}$; doch konnte Vf. keine solche gewinnen.

Cuprichlorid und Methylsulfid bilden eine weiße, rasch gelbgrün sich färbende Verb. von *Cuprochlorid-Methylsulfid*, $\text{CuCl}(\text{CH}_3)_2\text{S}$, fast unl. in W., l. in organischen Solventien, wie die Quecksilberverb. Ätzalkalien und Schwefelwasserstoff zers. es. Gibt beim Erhitzen erst Methylsulfid; bei höherer Temperatur hinterbleiben Kupfer u. Kupfersulfid. *Goldchlorid* giebt mit Methylsulfid eine weiße, krystallinische Verb. $\text{AuCl}\cdot\text{S}(\text{CH}_3)_2$, unl. in W., l. in A., lichtempfindlich. Zers. bei 100–200° in Methylsulfid und Gold. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 250–258. 11/4. [April].) RUFF.

Ivar Nordenskjöld, *Beiträge zur Kenntnis des Molybdänsemipentoxids*. Die vorliegende Arbeit schließt sich an die Unterss. von KLASON (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 148; C. 91. I. 559) an. KLASON hat das Ammoniumsalz $\text{MoOCl}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, das Salz einer Säure $\text{MoOCl}_3 + 2\text{HCl}$ oder H_2MoOCl_5 dargestellt. Vf. stellt einige andere Salze dar, nämlich *Kaliummolybdänylchlorid*, $\text{MoOCl}_3 + 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, rhombische Prismen von dunkelgrüner Farbe, *Rubidiummolybdänylchlorid*, $\text{MoOCl}_3 + 2\text{RbCl}$, rhombische Oktaeder, *Cäsiummolybdänylchlorid*, $\text{MoCl}_3 + 2\text{CsCl}$, ähnlich dem Rubidiumsals. Lithium- und Natriumsalze hat Vf. nicht darstellen können, hat dagegen eine Reihe von Aminsalzen mit Molybdänylchlorid vereinigen können und so die folgenden Verb. von schöner, grüner Farbe erhalten. *Methylaminmolybdänchlorid*, $\text{MoOCl}_3 + 2\text{CH}_3\cdot\text{H}_3\text{NCl}$. *Dimethylaminmolybdänylchlorid*, $\text{MoOCl}_3 + 2(\text{CH}_3)_2\text{H}_3\text{NCl}$. *Trimethylaminmolybdänylchlorid*, $\text{MoOCl}_3 + 2(\text{CH}_3)_3\text{HNCl}$. *Tetramethylammoniummolybdänylchlorid*, $\text{MoOCl}_3 + 2(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$. *Äthylaminmolybdänylchlorid*, $\text{MoOCl}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{H}_3\text{NCl}$. *Diäthylaminmolybdänylchlorid*, $\text{MoOCl}_3 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{HCl}$. *Triäthylaminmolybdänylchlorid*, $\text{MoOCl}_3 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HNCl}$. — Da das grüne Oxychlorid von BLOMSTRAND mit Wasser und Salmiak das Salz $\text{MoOCl}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ giebt, hat KLASON angenommen, daß dasselbe dem Molybdänylchlorid, MoOCl_3 , entspreche. Da jedoch das Pentachlorid dasselbe Salz giebt, sucht Vf. nach neuen Anhaltspunkten für die Konstitution des Oxychlorids. Beim Erhitzen des oben beschriebenen Rubidiumsalses im Vakuum des Kathodenlichtes erhält Vf. statt MoOCl_3 das MoO_2Cl_2 und wahrscheinlich auch MoCl_4 . Auch das Verdampfen von Wasserstoffmolybdänylchlorid führt nicht zur Darst. von MoOCl_3 . Vf. stellte nun das grüne Oxychlorid durch Erhitzen von sauerstoffhaltigem Molybdänmetall im Chlorstrome dar u. findet, daß dasselbe sich in W. mit blauer Farbe löst u. in wss. Lsg. durch Permanganat zu einer farblosen Verb. oxydiert wird. Vf. findet ferner, daß das grüne Oxychlorid bei verschiedenen Darstellungsweisen eine wechselnde Zus. zeigt, und kommt so in anbeacht der Darstellungsmethoden dieses Oxychlorids zu der Ansicht, daß dasselbe nicht als Verb., sondern als ein Gemenge (Mischkrystalle) von MoCl_5 und MoO_2Cl_2 aufzufassen sei. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1572–77. [20/5.] Stockholm. Techn. Hochschule.)

FROMM.

W. R. Dunstan u. E. Goulding, *Einwirkung von Alkylhaloiden auf Aldoxime und Ketoxime. Teil II. Alkylierte Oxime und Isoxime und die Konstitution der aliphatischen Oxime*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. 1901. I. 1147.) Vf. stellten alkylierte Oxime u. Isoxime dar, indem sie eine Lsg. von Na-Methylat mit einer solchen des Oxims vereinigten und zu dem Gemisch allmählich Halogenalkyl hinzufügten. Nach Beendigung der eintretenden Rk. wurde die Fl. $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und dann destilliert. Hierbei gingen die entsprechenden alkylierten Oxime über, während aus dem Rückstand in den meisten Fällen die alkylierten I-oxime mit NaJ verbunden isoliert werden konnten. — *Acetoximmethyläther*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}\cdot\text{OCH}_3$. Farblose Fl. von angenehmem Geruch. Kp. 72–72,5°. Leicht löslich in W., mit Ä. und A. in jedem Verhältnis mischbar. Chloroplatinat, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}\cdot\text{OCH}_3]_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Hexagonale Prismen aus A. + Ä. — *Methylisoacetoximnatriumjodid*, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{NaJ} \\ \diagdown \end{array}$, bildet lange, farblose Nadeln aus Methyl-

alkohol. F. 206° unter Zers. Die Verb. zerfließt an der Luft und ist sl. in W., ll. in A., unl. in Ä. Die Darst. des Methylisoacetoxims aus der NaJ-Verb. gelang nicht, da dasselbe zu leicht zersetzlich ist. — *Acetoximäthyläther*, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, ist ein farbloses Öl vom Kp. 91,5—92,5°, unl. in W. Chloroplatinat, $\{(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, lange, orangefarbene Prismen aus A. + Ä. Es ist zerfließlich an der Luft, sl. in Wasser und Alkohol, unl. in Ä. — *Äthylisoacetoximnatriumjodid*, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NaJ} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$, hygroskopische Nadeln, ll. in W. und A. — *Acetoximpropyläther*, farbloses Öl vom Kp. 116,5°. — *Propylisoacetoxim* wurde nur in Verb. mit NaJ als nicht krystallisierendes Öl erhalten. — *Methylacetaldoxim*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$, Fl. von äth. Geruch. Kp. 47,5°. L. in Wasser, mischbar mit A. und Ä. — *Methylisoacetaldoximnatriumjodid*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{O} \end{array})_2 \cdot \text{NaJ}$. Zerfließliche, sehr unbeständige Nadeln, ll. in W. und A. — *Äthylacetaldoxim*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, Fl. von aromatischem Geruch, wl. in W., ll. in A. und Ä. Kp. 71—71,5°. Das entsprechende Isooxim bildet sich ebenfalls, konnte aber infolge seiner Unbeständigkeit nicht isoliert werden. — *Propylacetaldoxim*, farbloses Öl vom Kp. 101—102°, unl. in W., ll. in A. und Ä. Das entsprechende Isooxim wurde nur als Öl erhalten. — *Methylacetophenoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$. Fl. von aromatischem Geruch, unl. in W., ll. in A. u. Ä. Kp. 214—216° unter leichter Zers. — *Methylisoacetophenoximnatriumjodid*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NaJ} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$. Nadeln. — *Äthylacetophenoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C} : \text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Fl. vom Kp. 220—225° unter leichter Zers., Kp. 130—135° (vergl. TRAPESONZJANZ, Ber. Dtsch chem. Ges. 26. 1427; C. 93. II. 265). — *Äthylisoacetophenoximnatriumjodid*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NaJ} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$. — *Methylisopropylamin* wurde erhalten durch Reduktion von Methylisoacetoxim mit Natriumamalgam u. Essigsäure. Chlorhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{HCl}$, lange Nadeln, sl. in W. und A., unl. in Ä. Chloroplatinat, $(\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, lange Nadeln aus W. F. 184—189°. Ll. in W., unl. in A. und Ä. Chloraurat, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{HAuCl}_4$. Würfel vom F. 96—97°, ll. in A. und h. W., wl. in k. W. Pikrat, hellgelbe Nadeln aus W. F. 133—134°. (J. Chem. Soc. London 79. 628—41. 3/6. Scientific Department. Imperial Institute. S. W.)

FAHRENHORST.

W. R. Dunstan u. E. Goulding, *Die vermutete Existenz zweier isomerer Triäthyl-oxamine*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. 1901. I. 1146.) Die von LACHMANN durch Einw. von Jodmethyl auf das von BEWAD dargestellte β-Äthylsek.-butylhydroxylamin, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$, erhaltene Verb. ist jedenfalls ein Jodhydrat des Methyläthylsek.-butylloxamins der Formel $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N} : \text{O} \cdot \text{HJ}$. (J. Chem. Soc. London 79. 641—43. 3/6. Scientific Department. Imperial Institute. S. W.)

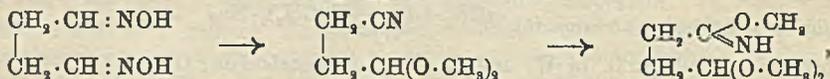
FAHRENHORST.

Marcel Delépine, *Wirkung verschiedener Alkohole auf einige Acetale einwertiger Alkohole*. (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. 1901. I. 1146.) β-Dinaphtylolmethan, $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH})_2$, F. in reinem Zustande — farblose, lange Nadeln — 199°, in stark gefärbtem Zustand 194°, krystallisiert aus A. mit 1 Mol. Krystallalkohol. — *Methyl-β-dinaphtoxanthen* (β-Dinaphtyloläthananhydrid), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} < (\text{C}_{10}\text{H}_7)_2 > \text{O}$, schwach bläulichgrün reflektierende Blättchen. — *Chlormethyl-β-dinaphtoxanthen*, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} < (\text{C}_{10}\text{H}_7)_2 > \text{O}$, weiße, licht- und luftbeständige Nadeln, ll. in Chlf., wl. in A. u. Eg., unl. in W. — *Glykolchloracetal*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}$, D. 1,2574, D. 18. 1,234. — *Pinakonmethylat*, -acetal u. -chloracetal sind nach Campher und Terpentin riechende, in W. unl. Fl.; Pinakonchloracetal besitzt die D. 1,0822, D. 16. 1,0670. — *Glycerinchloracetal*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}$, farblose Fl., Kp. 235—238°, mischt sich mit

A. u. Ä., bildet mit einigen Volumen W. eine Art von Emulsion; D_4^0 1,337, D_4^{16} 1,320. — *Erythritmonoacetal*, schöne Blättchen, leichter l. in W. und weniger leicht l. in A. u. Chlf., als das Diacetal, bildet sich leicht, wenn man Erythrit mit seinem Diacetal in Ggw. von salzsaurem A. erhitzt. — *Mannidichloracetal*, feine, farblose Nadeln, l. in Chlf. und A., wl. in W. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 574—86. 5/6.)

DÜSTERBEHN.

C. Harries, *Über den Succindialdehyd*. Der Succindialdehyd wurde zuerst gewonnen aus dem Succintetramethylacetal, welches durch Einw. von methylalkoh. Kalilauge auf Succindialdoxim (Ciamician u. Dennstedt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 533) entsteht. Als Hauptprodd. bei dieser Rk. bilden sich aber durch Wasserabspaltung aus der einen Aldoximgruppe Nitrilderivate:



welche beim Stehen mit Methylalkohol und HCl in Imidoäther übergehen.

Läfst man 10 g Succindialdoxim mit 200 ccm Methylalkohol, welche 6,8 g HCl enthalten, 3 Tage stehen, gießt dann die Lsg. in 2 l absol. Ä., entfernt aus dem Filtrat vom ausgeschiedenen Hydroxylaminhydrochlorid die Salzsäure durch Silberoxyd und destilliert den Ä. ab, so erhält man ein Öl, welches sich durch Dest. in verschiedene Fraktionen zerlegen läßt. Die Hauptfraktion besteht wahrscheinlich aus dem *Imidoäther des Bernsteinsäurehalbdehlydacetals*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OCH}_3$, einer Fl. vom $K_{p_{20-21}}$ 82—83° und $K_{p_{-5}}$ 67—68°. D^{20} 1,075. Das Öl ist sehr unbeständig, zers. sich beim Erwärmen mit Alkalien unter Verkohlun- u. reduziert FEHLING'sche Lsg. Salzsäure fällt aus ihrer äth. Lsg. ein kristallinisches Chlorhydrat, eine Eigenschaft, welche eine Trennung des Imidoäthers von dem zugleich entstandenen *Succintetramethylacetal* gestattet. Das Acetal, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4 = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)$, besitzt $K_{p_{12-13}}$ 87—89°, $K_{p_{712}}$ 201—202°; D^{19} 0,9897. Nach dem Erwärmen mit HCl giebt es Pyrrolreaktion, von W. wird es leicht aufgenommen. Das Acetal liefert bei längerem Stehen mit verd. HCl Succindialdehyd.

Die Ausbeuten an Acetal sind nach dieser Methode sehr gering und auch Versuche mit neu dargestellten Substitutionsprodd. des Succindialdoxims lieferten keine besseren Resultate. *Dibenzoylsuccindialdoxim*, $(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5)_2$, krystallisiert aus Bzl. in Blättchen vom F. 152°. *Dimethoxylsuccindialdoxim*, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$

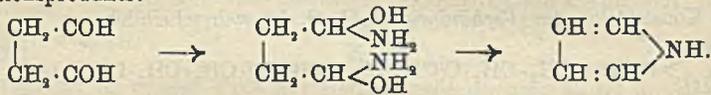
entsteht aus dem Dialdoxim durch Natriummethylat und Jodmethyl als braunes Öl, welches durch Einw. von methylalkoh. HCl unter Abspaltung von β -Methylhydroxylamin übergeht in ein *Halb-methoxylamin-derivat des Halbsuccindimethylacetals*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Öl vom $K_{p_{780}}$ 180—200°, $K_{p_{15}}$ 84—86°, welches sich in 6 Tln. h. W. löst und gegen Alkalien sehr beständig ist. Die Verb. geht beim Stehen mit $\frac{1}{10}$ n. HCl über in einen Aldehyd, welcher wahrscheinlich das *Monomethoxylamin-derivat des Succindialdehyds*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COH} \end{array}$, darstellt. Dasselbe bildet

ein in W. ll. Öl vom $K_{p_{10}}$ 67°.

Darstellung des Succindialdehyds. Die einfachste und beste Darstellungsweise des Succindialdehyds besteht in der Einw. von salpetriger Säure auf eine Suspension von Succindialdoxim in W. Das Aldoxim geht in Lsg., und nach dem Neutralisieren der Fl. mit CaCO_3 und Filtrieren erhält man so eine wss. Lsg. des freien Aldehyds, welche man bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum im CO_2 -Strom zur Sirupskonsistenz eindampft. Dann destilliert man im Vakuum aus dem Ölbad weiter, wobei bis 120° zuerst ein Monohydrat des Aldehyds und dann

der freie Aldehyd übergeht. (Über 120° treten leicht Explosionen ein.) Das Monohydrat ist eine farblose Fl. vom Kp_{12} , ca. 55°, welche mit Wasserdampf leicht flüchtig ist und bei öfterer Dest. bei 30° und 10 mm Druck sein W. verliert. Der *Succindialdehyd*, $C_4H_6O_3 = COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$, bildet eine harte, glasige M., welche bei 25° zähflüssig, bei 70° leicht flüssig wird. Kp_{11} . 65—66°, Kp_{760} . 160—170°. D^{10} . 1,23. Er ist wl. in W., Ä., Bzl., ll. in A. und zerfließt an der Luft unter schwacher Gelbfärbung. Der Aldehyd besitzt stechenden Geruch, oxydiert Fuchsinchwefligsäure zu einer blauen Fl. und wirkt in Dampfform stark ätzend auf die Haut. Von Alkalien wird er leicht zers., mit konz. wss. KOH reagiert er explosionsartig unter B. einer braunen, amorphen S. Gegen verd. SS. ist er beständig, mit konz. SS. färbt er sich braun mit konz. H_2SO_4 rot unter Verharzung.

Schon beim Kochen mit W., vollständiger beim Erhitzen im Rohr mit W. auf 180° geht der Succindialdehyd über in Furan; Kochen mit Ammoniak und Essigsäure führt ihn in Pyrrol über, wahrscheinlich unter intermediärer B. eines Ammoniakadditionsprodukts:

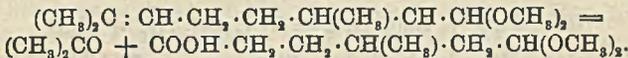


Beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid entsteht Thiophen. Der Succindialdehyd ist jedenfalls monomolekular. Disulfitverbindung, $(CH_2 \cdot CH \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_2\text{Na} \end{array})_2$. Nadeln aus verd. A. p-Bromphenylhydrazin wirkt je nach den Bedingungen verschieden ein. Bei überschüssigem Aldehyd entsteht das *Succindialdehydmonobromphenylhydraxon*, $C_{10}H_{11}ON_2Br = COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$, grünliche Blätter aus A. vom F. 135—136°, bei überschüssigem Hydrazin dagegen das *Succindialdehyddibromphenylhydraxon*, gelbe, leicht zersetzliche Krystalle vom F. 140—145°.

Mit o-Phenylendiamin kondensiert sich der Aldehyd zu einem gelben Körper, $C_{10}H_{10}O_2$, welcher bei 175—177° schmilzt und schwach basische Eigenschaften besitzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1488—98. 8/6. [15/5.] Berlin. I. Univ.-Laborat.)

FAHRENHORST.

C. Harries u. O. Schauwecker, *Über den Halbaldehyd der β -Methyladipinsäure*. Oxydiert man Citronellaldimethylacetal (HARRIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 857; C. 1900. I. 975) mit wss. $KMnO_4$ -Lsg., so zerfällt es in Aceton und das Acetal des Halbaldehyds der β -Methyladipinsäure:

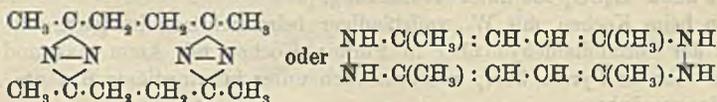


Die letztere Verb. erhält man, indem man die vom MnO_2 abgesaugte Lauge mit CO_2 neutralisiert, im Vakuum bei 40—50° eindampft, den Rückstand ausäthert, mit H_2SO_4 ansäuert und wiederum ausäthert. Der zweite Ätherextrakt hinterläßt beim Abdunsten das *Dimethylacetal der β -Methylhexanal-(1)-säure-(6)* $C_9H_{18}O_4 = COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3)_2$, als gelbliche Fl. vom Kp_{7-8} . 149—152° und schwach saurem Geruch. Die Verb. färbt sich beim Stehen dunkelrot, ist sehr ll. in W., A. und Ä. und bildet sl. Salze. D^{10} 1,1356. Sie geht bei längerem Aufbewahren für sich oder leichter durch Hinzufügung eines Tropfens Salzsäure über in *β -Methylhexanal-(1)-säure-(6)*, $C_7H_{12}O_3 = COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COH$, ein stark lichtbrechendes, angenehm riechendes Öl vom Kp_{12} . 153—155°, sl. in W., A., Ä. Das Aldehyd reduziert FELLING'sche Lsg. bei längerem Kochen und oxydiert sich an der Luft zu β -Methyladipinsäure. Seine D^{10} beträgt 1,0959. Silbersalz, $Ag \cdot (C_7H_{11}O_2)$, mikrokristallinisches, weißes Pulver, welches sich bald gelblich färbt. Semicarbazon, $C_7H_{15}O_3N_3 = COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, bildet weiße Blättchen vom F. 156—157°.

Als Nebenprod. entsteht bei der Oxydation des Citronellalacetals ein *Glykol*, $C_{10}H_{17}(OH)_2(OCH_3)_2$, welches unter besonderen Bedingungen zum Hauptprod. werden kann, und dessen nähere Unters. im Gange ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1498 bis 1501. 8/6. [9/5.] Berlin. I. Univ.-Lab.)
FAHRENHORST.

T. Gray, *Bemerkung über Acetonylaceton*. (J. Chem. Soc. London 79. 681—82. 3/6. Jena. Univ.-Lab.; C. 1901. I. 1147.)
FAHRENHORST.

T. Gray, *Kondensation von Acetonylaceton mit Hydraxinhydrat*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., siehe C. 1901. I. 1147.) Die Konstitution der Base $C_{12}H_{20}N_4$ wird jedenfalls durch eine der beiden folgenden Formeln dargestellt:



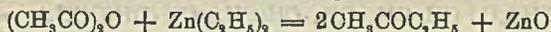
Die Konstitution der *Verbindung* $C_{11}H_{24}O_8$ ist wahrscheinlich:



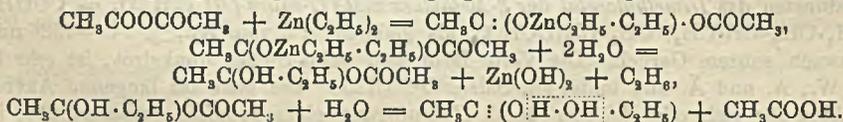
Letztere Verb. bildet durch Einw. von Pikrolonsäure in alkoh. Lsg. *Hydraxin-pikrolonat*, $N_2H_4 \cdot C_{18}H_{25}O_9 \cdot N_4$, Prismen oder Nadeln aus A. oder W., welche sich bei 262° zers. (J. Chem. Soc. London 79. 682—86. 3/6. Glasgow. Jena University and Queen Margaret College.)
FAHRENHORST.

Emerich Granichstädten und **Friedrich Werner**, *Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf Anhydride organischer Säuren, Oxyde und Laktone*. Da die bekannten Rkk. von Zinkäthyl auf organische Körper die Vermutung nahelegten, daß der Verlauf der Einw. davon abhängt, ob das O-Atom doppelt an ein C-Atom gebunden sei, oder als Brücken-O zwei C-Atome verbinde, untersuchten Vff. das Verhalten von Zinkäthyl gegen I. Säureanhydride, II. organische Oxyde, III. Laktone.

I. Einw. auf Säureanhydride. Die Einw. von Zinkäthyl auf Essigsäureanhydrid ist zuerst von SAYTZEFF (Zeitschr. f. Ch. 1870. 107) untersucht worden, der nur bei Verwendung von Zinknatrium u. Jodäthyl, aber nicht bei direktem Zusammenbringen der Reagenzien zu einem befriedigenden Resultate gelangte und annimmt, daß der Reaktionsverlauf der Gleichung:



entspricht. Es gelang Vff., durch direktes Eintragen von Zinkäthyl bei guter Kühlung die Rk. quantitativ durchzuführen. Sowohl bei Einw. eines Moleküls $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auf 1 Mol. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, als auch bei Anwendung von etwas mehr als 2 Mol. $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auf 1 Mol. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ entspricht der Vorgang den Gleichungen:



Es tritt also nur eins der beiden gleichartigen O-Atome des $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ in Rk., und es wird 1 Mol. Essigsäure gebildet. — Ganz analog wirkt Zinkäthyl auf Buttersäureanhydrid ein. Aus äquimolekularen Mengen der Reagenzien entsteht 1 Mol. Äthylpropylketon und 1 Mol. Buttersäure.

II. Einw. auf Oxyde. An Verbb., die nur Brücken-O enthalten, wurden untersucht Äthylenoxyd, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$, die beiden von FRANKE (Monatshefte f. Chemie 17.

90) aus Isobutyryglykol dargestellten Oxyde $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$ (Kp. 123°) und $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$ (Kp. 260°), Paraldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O}$, und Diphenylenoxyd, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$. Auf alle diese Verbb. wirkt $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auch nach längerem Erhitzen im Druckrohr nicht ein. Beim Paraldehyd ist besonders auffallend, daß derselbe bei den gewählten Versuchsbedingungen — mehrtägiges Erhitzen im Wasserbade u. darauf folgend längeres Erhitzen auf 170° im Druckrohr — nicht gespalten wird.

III. Einw. auf Laktone. Auf Valerolakton, $\text{CH}_3\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, wirkt $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, beim Erhitzen im Einschmelzrohr erfolgte bei wiederholten Verss. und bei verhältnismäßig niedriger Temperatur Explosion. Dagegen entsteht beim Erhitzen äquimolekularer Mengen der Reagenzien in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben nach dem Kochen der Reaktionsprodd. mit verd. H_2SO_4 ein stark ketonartig riechendes Öl (Kp. 167—169°, uncorr.), das sich als identisch mit dem zuerst von FITTIG (LIEBIG's Ann. 267. 91) dargestellten Dimethyloxeton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, erwies. Das

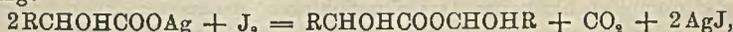
Zinkäthyl wirkt in diesem Falle nur als wasserentziehendes Mittel u. veranlaßt die B. von Divalerolakton, aus dem sich durch Wasseranlagerung und CO_2 -Abspaltung das Dimethyloxeton bildet. Es gelang auch, das Divalerolakton als solches zu isolieren u. in Divalonsäure (F. 129°) überzuführen. — Auch auf Butyrolakton wirkt $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ selbst nach 14-tägigem Schütteln in der Kälte nicht ein, während beim Erwärmen sofort Gasentw. stattfindet. Nach 18-stünd. Erhitzen bis auf 120°, Kochen mit Natronlauge u. längerem Erhitzen mit verd. H_2SO_4 entsteht unter CO_2 -Abgabe das dem Butyrolakton entsprechende Oxeton $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$

(Kp. 157—159°, uncorr.). — Äquimolekulare Mengen Phtalid u. $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wirken weder bei längerem Stehen in der Kälte, noch beim Erwärmen aufeinander ein.

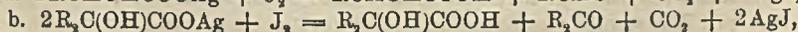
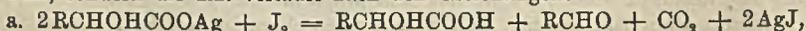
Aus den Verss. der Vff. geht hervor, daß ein Brücken-O nicht als Angriffsstelle für $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dienen kann, und daß das Verhalten sauerstoffhaltiger Körper gegen $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als Konstitutionsbeweis benutzt werden kann. (Monatshefte f. Chemie 22. 315—34. 31/5. [7/2.*] Lab. von Hofrat LIEBEN. Univ. Wien.) ALEXANDER.

H. Thoms und C. Mannich, *Über die Gewinnung von Myristinsäure aus den Samen der Virola venezuelensis Warb.* Die Samen dieser der Familie der Myristicaceae angehörenden Virolaart gaben an Ä. 47,5% eines braunen, fast geruchlosen Fettes ab, daß in der Hauptsache aus *Trimyristin* bestand. Ölsäure liefs sich nicht nachweisen. Die Leichtigkeit, mit der Myristinsäure in reiner Form aus diesen Samen zu erhalten ist, läfst dieselben als Ausgangsmaterial für die *Gewinnung von Myristinsäure* sehr geeignet erscheinen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 11. 263—64. [2/5.*] Berlin. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

R. O. Herzog u. R. Leiser, *Über die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Oxyssäuren.* (Vorläufige Mitteilung.) Wenn J auf die Ag-Salze von α -Oxyssäuren analog einwirken würde, wie auf die fettsauren Ag-Salze, so müßte der Vorgang der Gleichung:



entsprechen und Monoester von Glykolen gebildet werden. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern die Rk. verläuft nach den Gleichungen:



V. 2.

13

und es wird aus 2 Mol. des Ag-Salzes neben 1 Mol. der freien Oxysäure 1 Mol. des Aldehyds, bezw. des Ketons gebildet, aus dessen Cyanhydrin die S. hervorgeht. Bei Einw. von J auf glycerinsaures Ag entsteht nicht der erwartete Glykolaldehyd, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHO}$, sondern statt dessen 2 Mol. Formaldehyd.

Experimenteller Teil. Milchsäures Ag wird am Rückflusskühler auf dem Wasserbade mit der entsprechenden Menge alkoh. Jodlsg. allmählich auf ca. 60° erwärmt, bis Entfärbung eingetreten ist. Der Kühler ist durch ein Gasleitungsrohr mit einem mit trockenem Äther und einem mit Kalkw. gefüllten Absorptionsgefäße verbunden. Nach Beendigung der Rk. läßt sich in dem Äther in reichlicher Menge Aldehyd und im Kolben Milchsäure nachweisen, während sich in dem mit Kalkw. gefüllten Gefäße erhebliche Mengen CaCO_3 niedergeschlagen haben. Entsprechend wurde glykolsaures Ag in Formaldehyd, CO_2 und freie Glykolsäure, mandelsaures Ag in Benzaldehyd, CO_2 und freie Mandelsäure, oxyisobuttersaures Ag in Aceton, CO_2 und freie Oxyisobuttersäure, glycerinsaures Ag in Formaldehyd, CO_2 und freie Glycerinsäure gespalten. (Monatshefte f. Chemie 22. 357—60. 31/5. [7/3.*] Lab. von Prof. AD. LIEBEN. Wien.)

ALEXANDER.

V. Kohlschütter u. H. Rossi, *Über die Uranooxalsäure*. Kocht man eine Lsg. von *Uranylammونیumcarbonat* in Salzsäure mit Kupferdraht bis zur völligen Reduktion und entfernt dann das gelöste Cu durch Verd. mit W. und Einleiten von Schwefelwasserstoff, so erhält man eine ziemlich haltbare Lsg. von *Urantetrachlorid* und Ammoniumchlorid. Statt Cu verwendet man zur Reduktion neutraler Uranylsalze noch besser hydroschweflige S. und erhält so einen weißgrünen, in HCl mit dunkelgrüner Farbe l. Nd.

Wird eine salzsaure *Uranolösung* warm mit gesättigter *Oxalsäurelösung* versetzt, so fällt ein dichter, grauer Nd. aus, welcher bald in einen dunkelgrünen, deutlich krystallinischen Körper $\text{UO}_2\cdot 2\text{C}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ übergeht, identisch mit dem von SEEKAMP (LIEBIG'S ANN. 122. 115) bei der Reduktion von Uranylsalz mit A. im Sonnenlicht erhaltenen Oxalat. Beständig, unl. in W. u. verd. SS., l. nur in Salpetersäure beim Erwärmen zu Uranylsalz und in konz. Salzsäure ohne Zers.; Alkal. scheiden Uranhydroxyd ab; das Salz verliert erst bei 200° alles W.

Mit Alkali- oder Ammoniumoxalat entsteht beim Erwärmen eine dichroitische, grüne, resp. rötliche Lsg., welche, an der Luft beständig, beim Eindampfen zers. wird. A. fällt aus solcher Lsg. eine wenig gefärbte *Verbindung*, $\text{UO}_2\cdot 4\text{C}_2\text{O}_3\cdot 2\text{K}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$, welche als das Alkalisalz einer *Uranooxalsäure* $\text{U}(\text{OOC}\cdot\text{COOR})_2$ zu formulieren ist. Chlorbarium fällt aus der Lsg. das entsprechende blaßviolette, krystallinische, in 10% iger Salzsäure unl. *Bariumsalz* der Uranooxalsäure, $\text{UO}_2\cdot 4\text{C}_2\text{O}_3\cdot 2\text{BaO}\cdot (9\text{H}_2\text{O})$. Strontium- und Calciumchlorid geben eine ganze Reihe von noch nicht weiter untersuchten Verbb. der Uranooxalsäure. Die freie Uranooxalsäure zu isolieren, war nicht möglich; man erhält aber durch Fällen der Lsg. des normalen Alkalisalzes mit verd. Salzsäure das saure Salz einer neuen S. der Zus. $2\text{UO}_2\cdot 5\text{C}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot \text{NH}_3\cdot (8\text{H}_2\text{O})$, wobei der S. vielleicht die Konstitution $(\text{COO})_2 = [\text{U}(\text{COO})_2\text{COO}\cdot\text{COOH}]_2$ zukommt.

Die Vf. beobachteten auch Verbb. des grünen Uranooxalats mit Salzsäure und Phosphorsäure, ferner beständige Uranosalze der schwefligen, phosphorigen u. unterphosphorigen S., welche sie noch nicht weiter untersucht haben.

Die Säureunlöslichkeit der Oxalsäurefällungen reduzierter Uranlösungen läßt sich auch analytisch u. präparativ verwerten. Zum Zweck der analytischen Bestimmung wurde die Uranosalzlg. mit Oxalsäure gefällt und das Oxalat zu U_3O_8 verglüht. Die Resultate sind befriedigend. Für präparative Zwecke stellt man sich erst eine salzsaure Uranylsalzlsg. her, fällt daraus mit Schwefelwasserstoff, was fällbar ist, reduziert mit Hydrosulfid, erwärmt kurze Zeit u. löst einen etwa entstandenen Nd.

in starker Salzsäure; die Lsg. wird warm mit gesättigter Oxalsäure gefällt. Das Oxalat wird durch Glühen in das grüne Oxyd übergeführt, welches als Ausgangsmaterial für die Darstellung fast aller Uransalze dient. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1472—79. 24/4. [8/6.] Lab. d. Akad. Wissensch. München.) RUFF.

T. Purdie u. J. C. Irvine, *Optisch-aktive Dimethoxybernsteinsäure und ihre Derivate*. Vff. haben durch Alkylierung der Weinsäuremethyl-, -äthyl- und -propylester mit Silberoxyd und Methyljodid die entsprechenden optisch-aktiven Dimethoxybernsteinsäureester und daraus die freie S. erhalten. *Dimethoxybernsteinsäure* bildet Krystalle vom F. ca. 157°. $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. von verschiedener Konzentration = +72,28—76,63°, in Aceton = +89,29—95,80°. Methylester, Krystalle vom F. 51°. $[\alpha]_D^{60}$ = +82,52°. Äthylester, Fl. $[\alpha]_D^{20}$ = +89,96°, $[\alpha]_D^{60}$ = +85,39°. Propylester, Fl. $[\alpha]_D^{20}$ = +84,92°, $[\alpha]_D^{60}$ = +81,06°. Auch die optische Aktivität der wss. Lsg. des Diamids und verschiedener Metallsalze wurde untersucht.

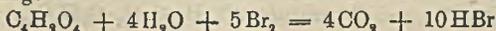
Vff. erörtern ferner gewisse Regelmäßigkeiten in den Beziehungen der Drehung von Mono- und Dialkyloxybernsteinsäureestern und der entsprechenden Säuren und Metallsalze, ebenso wie FRANKLAND's Ansichten (J. Chem. Soc. London 75. 347; C. 99. I. 723. 1121) bezüglich des wahrscheinlichen Grundes des Maximums der spezifischen Drehung bei den Äpfel- und Milchsäureestern. (Proceedings Chem. Soc. 17. 157—58. 17/6. [15/6.]) FAHRENHORST.

T. Purdie u. W. Barbour, *Der Einfluss von Lösungsmitteln auf die optische Drehung von Dimethoxybernsteinsäure- und Weinsäureestern*. Um zu bestimmen, ob bei der Alkylierung von Weinsäureestern mit Silberoxyd und Alkyljodid eine Veränderung der Konfiguration eintritt, wurde Dimethoxybernsteinsäure durch Erhitzen mit HBr in Weinsäure zurückverwandelt und aus d-Dimethoxybernsteinsäure wieder d-Weinsäure erhalten.

Es wurden ferner die Drehungen von Dimethoxybernsteinsäuremethyl-, -äthyl- u. propylester in W., Methylalkohol und Bzl. bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt und mit den Lsgg. der entsprechenden Weinsäureester verglichen. Im allgemeinen wird die Drehung der ersteren durch Lösungsmittel weniger beeinflusst als die der letzteren, und meist ist die Einw. entgegengesetzt gerichtet. Vff. weisen im Anschluss daran darauf hin, dass die Richtung der Einw. eines Lösungsmittels auf die Drehung der Glieder einer homologen Reihe oft mit aufsteigender Reihe umkehrt, und verbinden diese Erscheinung mit der entsprechenden umgekehrten Wirkung der Hinzufügung von CH_2 zu aufeinanderfolgenden Gliedern. Sie ziehen ferner aus Molekulargewichtsbestimmungen der Ester in W. und Bzl., besonders aus den mit Benzollsgg. der Weinsäureester erhaltenen Resultaten, den Schlufs, dass die Anhäufung dissymmetrischer Moleküle keine vorwiegende Bedeutung für den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Drehung besitzt.

Vff. haben geprüft, ob ihre Beobachtungen die Theorie von PATTERSON (J. Chem. Soc. London 79. 167. 477; C. 1901. I. 562. 1000) über den Zusammenhang zwischen Drehung und molekularem Lösungsvolum bestätigten, aber keine beweiskräftigen Resultate erhalten. Den Grund hierfür sehen sie in einer wahrscheinlich häufigen Erscheinung, welche der in Frage stehenden Verwandtschaft entgegenwirkt. (Proceedings Chem. Soc. 17. 158. 17/6. [15/6.]) FAHRENHORST.

W. Lossen u. A. Treibich, *Über die Addition von Brom zur Acetylendicarbon-säure*. Die Angaben von JOH. WISLICENUS bestätigend, fanden Vff., dass, je mehr W. vorhanden, um so mehr CO_2 entsteht, so dass also bei Anwendung einer Lsg. von 1 Tl. Acetylendicarbon-säure in 50 Teilen W. über die Hälfte des Broms zur CO_2 -B. gemäß der Gleichung:



verbraucht wurde. Läßt man dagegen auf eine Lsg. von 1 Tl. Acetylendicarbonsäure in 1 Tl. W. Brom in der Weise eintreten, daß dasselbe langsam gasförmig zur Lsg. tritt, so bildet sich ein Gemisch der SS. $C_4H_2O_4Br_2$, vornehmlich *Dibromfumarsäure*. Unter diesen Bedingungen findet demnach eine direkte Addition von Brom zur Acetylendicarbonsäure statt, während Brom und W. die Acetylendicarbonsäure oxydieren, und zwar um so mehr, je mehr W. vorhanden. Sekundär addiert sich dann der gebildete HBr zu einem anderen Teil der Acetylendicarbonsäure. (Verh. d. Vers. Deutsch. Nf. u. Ärzte 1900. II. 1. Hälfte. Aachen. 92—93. [20/9.* 1900.]) ROTH.

Herrmann Itzig, *Über die Einwirkung von Molybdaten und Wolframaten auf die spezifische Drehung von weinsäuren Salzen*. Bezüglich der Wirkung von Molybdaten und Wolframaten auf das Drehungsvermögen der freien Weinsäure haben ROSENHEIM und ITZIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 707; C. 1900. I. 802) gezeigt, daß ein Maximum der Drehung dann eintritt, wenn auf ein zweiwertiges Weinsäureion zwei einwertige Alkaliionen in Lsg. vorhanden sind; dabei sind saure Salze von stärkerer Wirkung als neutrale

In der vorliegenden Arbeit hat Vf. an weinsäuren Salzen, u. zwar an Natriumbitartrat, Seignettesalz, Brechweinstein, Calciumtartrat die Wirkung von Natriummolybdat, Ammoniumparamolybdat, Natriumwolframat, Natriumparawolframat und saurem Ammoniummolybdat studiert und auch hier die maximale Steigerung der Drehung (die aber stets hinter der an den freien SS. beobachteten zurück blieb) in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen dann gefunden, wenn zwei Alkaliionen auf ein Weinsäureion kommen. Die Drehungssteigerung erfolgte stets nach rechts und ist auch hier auf die B. komplexer Molybdän-, resp. Wolframtartrate zurückzuführen; sie erreicht aber infolge gleichzeitiger B. neutraler Tartrate nicht die maximalen Werte der reinen Komplexsalze, welche nach Vf. auch bei Zusatz von löslicher Molybdänsäure auf Seignettesalz entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1372—80. 22/4. [8/6.] Akad. Münster.) RUFF.

Otto Ruff, *Über die Oxydation der l-Arabonsäure und l-Xylonsäure*. Vf. hat die *l-Arabonsäure* und *l-Xylonsäure* nach seinem Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 550; C. 99. I. 827) zu den entsprechenden *Tetrosen* abgebaut — erstere gemeinschaftlich mit Adolf Meusser zur *l-Erythrose* und *l-Erythronsäure*, welche mit den entsprechenden Derivaten der d-Reihe zu racemischen Verbb. vereint wurden, letztere gemeinschaftlich mit Hugo Kohn zu der noch nicht bekannten *l-Threose*. Der Abbau lieferte aber bei diesen SS. erheblich ungünstigere Ausbeuten an Zuckern, als bei den SS. mit sechs Kohlenstoffatomen.

l-Erythrosebenzylphenylhydrazon, $C_{17}H_{20}N_2O_3$. Darst. durch Oxydation von *l-arabonsäurem* Calcium und Überführung des gebildeten Zuckers in das Hydrazon, wie beim *d-Erythrosebenzylphenylhydrazon* (l. c.) F. 105°. Weiße Nadeln $[\alpha]_D^{20} = +32,8^\circ$. — *d*-u. *l-Erythrosebenzylphenylhydrazon* wurde in gleicher Weise aus *d*-u. *l-arabonsäurem* Calcium gewonnen, stellt aber lediglich ein Gemenge der beiden aktiven Hydrazone mit dem F. 83° dar; denn die beiden Komponenten lassen sich jede für sich aus der alkoh. Lsg. herauskristallisieren. — *l-Erythrose*. Darst. durch Spaltung des Hydrazons mit Formaldehyd; Sirup; $[\alpha]_D^{20} = +21,5^\circ$; WOHL fand (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3666; C. 1900. I. 329) $[\alpha]_D^{20} = +32,7^\circ$. Die geringere Drehung ist wahrscheinlich auf die Ggw. geringer Mengen Formaldehyd zurückzuführen. — *d-l-Erythrose*. Sirup. — *l-Erythroseosazon*. Nadeln. F. 164°. — *d-l-Erythrososazon*. F. 164°, wl. in W., l. in Ä. u. h. Bzl., ll. in A. u. Eg. Die Osazone können nicht zur Charakterisierung der Tetrosen herangezogen werden. — *l-Erythronsäure*. Durch Oxydation des Zuckers mit Brom und Isolierung der S. durch ihr Brucinsalz; dreht rechts. — *Brucinsalz*, $C_7H_{10}O_4N_2 \cdot C_4H_8O_4$. Prismen, zers. bei

212°, ll. in W. und verd. A., wl. in absol. A., unl. in Chlf., Ä. $[\alpha]_{D^{20}} = -29,6^\circ$ (Brucinsalz der Erythronsäure, $[\alpha]_{D^{20}} = -23^\circ$). — *l*-Erythronsäurelaktol, $C_6H_8O_4$. Aus dem Brucinsalz. Prismen, F. 104°, $[\alpha]_{D^{20}} = +71,7^\circ$ (konstant). — *l*-Erythronsäurephenylhydrazid, $C_{10}H_{14}O_4N_2$. Farblose Blättchen, F. 127° aus Essigäther. — *d*-*l*-Erythronsäurelaktol, $C_6H_8O_4$. Prismen aus Essigäther. F. 89–90°.

Abbau der *l*-Xylose. Die verwendete Xylonsäure war durch direkte Oxydation der aus Weizenstroh gewonnenen Zuckerlösung mit Brom hergestellt und wurde in

Form ihres Calciumsalzes verarbeitet. — Die *l*-Threose, $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{COH} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array}$, wurde

als Benzylphenylhydrazon isoliert und daraus durch Spaltung mit Formaldehyd gewonnen. Sirup. — *l*-Threosebenzylphenylhydrazon, $C_{11}H_{17}N_2O_3$. Nadeln aus Bzl., F. 194,5°. — *Osazon*. B. in der Kälte, F. 162°, identisch mit *d*-Erythroseosazon. — Die Reduktion der *l*-Threose führte zum *l*-Erythrit, und bestätigt Vf. die Richtigkeit der Angaben MAQUENNE's (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1402; C. 1900. II. 32) hinsichtlich der diesbezüglichen Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1362–72. 22/3. [8/6.] I. Berlin. Univ.-Lab.) RUFF.

G. D. Lander, *Die Darstellung aliphatischer Iminoäther aus Amidn*. (J. Chem. Soc. London 79. 701–4. 3/6. Nottingham. University College. — C. 1901. I. 1040.)

FAHRENHORST.

L. Balbiano, *Über ein neues Glykokollanhydrid*. Durch Erhitzen von Glykokoll mit Glycerin im Rohr auf 150–170° haben BALBIANO u. TRASCIATTI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2323; C. 1900. II. 893) eine hornähnliche Substanz erhalten, der sie die Formel $C_{22}H_{34}O_{13}N_{10}$ zusprachen. Neuere Analysen, speziell die N-Bestimmung nach KJELDAHL, ließen jedoch erkennen, daß hier ein *Glykokollanhydrid*, $(C_2H_3ON)_x$, vorliegt. Durch achtstündiges Erhitzen mit W. auf 160–170°, bezw. kurzes Erhitzen mit Salzsäure oder 38%ig. Schwefelsäure auf 100–110° liefert die Verb. Glykokoll, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, jedoch keine Glykolsäure, $HO \cdot CH_2 \cdot COOH$. — In dem wss. Filtrat von dem Anhydrid $(C_2H_3ON)_x$ fand sich das *Glykokollanhydrid* von CURTIUS u. GOEBEL (J. pr. Chem. [2] 37. 173; C. 88. 516), welches nach CURTIUS u. SCHULZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 3041; C. 90. II. 905) die Formel $(C_2H_3ON)_2 = CH_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO-NH} \\ \text{NH-CO} \end{array} \right\rangle CH_2$ besitzt. Glänzende, trikline Platten; bräunt sich bei 245°, verkohlt bei 280–285°, ohne zu schm.; swl. in k. W., sd. A.; die wss. Lsg. liefert durch Kochen mit Kupferhydroxyd kein Glykokollkupfer; wird von h. Salzsäure zu Glykokoll aufgespalten. — Pt-Salz, $C_4H_8O_2N_2 \cdot H_2PtCl_6 + 3H_2O$. Orangegelbe, derbe, prismatische Krystalle; zers. sich bei 135–138°; l. in W., weniger l. in A. — Zum *Nachweis von Glykolsäure neben Glykokoll* löst man das Gemisch in Salzsäure, dampft ein, trocknet den Rückstand bei 100° und behandelt mit A. + Ä.; in Lsg. geht hierbei nur die Glykolsäure, welche als Ca-Salz charakterisiert wird. Aus 5 g Glykokoll + 0,5 g Glykolsäure wurden auf diesem Wege 0,267 g der S. wiedergewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1501–4. 8/6. [4/5.] Chem.-pharmazeut. Inst. d. Univ. Rom.) STELZNER.

C. Ulpiani, *Optische Aktivität des Lecithins. II. Mitteilung*. (Vgl. S. 30). Die Chlorkadmium-Lecithinverb. enthält im Mittel 50,15% C, 8,28% H, 1,37% N, 3,09% P, 8,89% Cl und 13,92% Cd, ist danach völlig identisch mit dem Präparat von STRECKER und entspricht anscheinend einer Verb. von 3 Mol. Lecithin + 4 Mol. $CdCl_2$. Ob allerdings in dieser Chlorkadmium-Lecithinverb. ein Lecithin vorliegt, das im Molekül einen Stearin- und einen Ölsäurerest enthält, oder ob diese Verb. nur ein Gemisch von Dioleo- und Distearolecithinen ist, liefs sich nicht entscheiden. Doch wäre jedenfalls auch für ein Oleostearolecithin die früher (l. c.) behauptete a.

Formel beizubehalten, da zwar auch ein Oleostearolecithin der s. Formel $[\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{Ölsäurerest}] \cdot \text{C}(\text{H})(\text{O} \cdot \text{Phosphorsäurerest} \cdot \text{Cholin}) \cdot [\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{Stearinsäurerest}]$ einen a. Kohlenstoff enthält, aber kaum bei der geringen Gewichts-differenz der Öl- und Stearinsäurereste eine so ausgeprägte Rechtsdrehung zeigen könnte. Im Laufe der Unters. hofft Vf. den Beweis zu erbringen, daß die Chlorkadmiumlecithinverb. ein Gemisch verschiedener Lecithine ist, die in ihrem Moleküle 2 Radikale gleicher Fettsäuren enthalten. Zunächst berichtet Vf. im Anschluß an die Verss. von BERGELL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2584; C. 1900. II. 891), daß, auch bei k. Extraktion des Eigelbs mit A., man beim Lösen der Lecithin-Chlorkadmiumverb. mit Ä. im Äther-rückstand ein Lecithin erhält, das fast nur Ölsäure enthält, während man durch Behandlung mit A. und mit CS_2 anscheinend weitere, in ihrer Zus. verschiedene Lecithine gewinnt. Mit dieser Auffassung, daß es sich um Gemische verschiedener Lecithine handelt, steht im Einklang, daß die Chlorkadmiumlecithinverb. nur in einem Gemisch von A. + CS_2 klar gel. werden kann. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. I. 421—25. 19/5.)

ROTH.

Zd. H. Skraup u. R. Kremann, *Über Acetochlorglucose, -galaktose und -milchzucker*. Vff. haben die Unterss. v. ARLT's über die Acetochlorglucose (Monatshefte f. Chemie **22**. 144; C. 1901. I. 1041) fortgesetzt und auf Galaktose u. Milchzucker ausgedehnt.

Acetochlorglucose. Bei Einw. von PCl_5 und AlCl_3 auf die Chloroformlg. der α -Pentacetylglucose (F. 131°) entsteht eine *Acetochlorglucose* (F. 74°, dreht in CHCl_3 -Lsg. nach rechts), die jedenfalls mit der von v. ARLT aus der γ -Pentacetylglucose (F. 112°) auf gleiche Weise dargestellten Acetochlorglucose identisch ist. Bei der Reduktion der Acetochlorglucose mit Zn und Eisessig erhielt v. ARLT das α -Pentacetat, und dieser Autor nimmt deshalb an, daß durch Einw. von Zinkacetat das Chloratom durch die Acetoxylgruppe ersetzt wird. Vff. fanden, daß durch Kochen der Acetochlorglucose mit Silberacetat und Eisessig und sogar mit Eisessig allein dasselbe α -Pentacetat gebildet wird. Im letzteren Falle entweicht HCl gasförmig. Verss., aus der Acetochlorglucose durch Einw. von AgNO_3 eine Acetonitroglucose darzustellen, führten nicht zu dem gewünschten Resultate.

Acetochlorgalaktose. Löst man auf die Lsg. von 10 g Galaktosepentacetat, F. 142°, (dargestellt nach KÖNIGS und ERWIG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2207) in 20 g CHCl_3 , 6,25 g PCl_5 und 2,5 g AlCl_3 einwirken, so entsteht *Acetochlorgalaktose*. Weiße Nadeln (aus Ä.). F. 82°. Ll. in Ä., Chlf., A., Bzl. $[\alpha]_D = +212,25$ in Chlf. $c = 1$, $t = 20$. Durch Behandlung mit Silberacetat in eisessigsaurer Lsg. wird mit dem Ausgangsmaterial identisches Galaktosepentacetat zurückgebildet, Pentacetylgalaktose (F. 142°) verhält sich also bei diesen Rkk. analog der α -Pentacetylglucose. Vff. empfehlen deshalb, erstere auch als α -Verb. zu bezeichnen. Die nach E. FISCHER und ARMSTRONG (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1901**. VII. 123; C. 1901. I. 680) durch Einw. von Acetylchlorid auf Galaktose dargestellte sirupöse Acetochlorgalaktose konnte durch Impfen mit der beschriebenen Verb. nicht zum Kristallisieren gebracht werden.

Aus den Produkten der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetochlorglucose und auf Acetochlorgalaktose konnte nur Acetylphenylhydrazin (F. 128°) isoliert werden.

Über Acetochlormilchzucker soll später von Bodart berichtet werden. Derselbe entsteht beim Einleiten von HCl -Gas in eine Suspension von getrocknetem Milchzucker in gekühltem Essigsäureanhydrid. Feine Nadeln, die unscharf schmelzen und in den meisten organischen Lösungsmitteln unl. sind. Scheint sich gegen Silberacetat und gegen Phenylhydrazin analog den beschriebenen Acetochlorverbindungen zu verhalten.

Acetochlorsaccharose konnte nicht krystallisiert erhalten werden. (Monatshefte f. Chemie 22. 375—84. 31/5. [21/3.*] Graz. Univ.-Lab.) ALEXANDER.

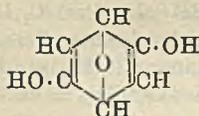
L. Maquenne u. E. Roux, *Über eine sich von der Glucose ableitende, neue Base, das Glucamin.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 586—91. — C. 1901. I. 1196.)

DÜSTERBEHN.

H. Euler, *Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers.* Mit Bezug auf die Einwände von v. LIPPMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3560; C. 1901. I. 310) weist der Vf. zunächst auf seine inzwischen erschienene, die fraglichen Punkte behandelnde Abhandlung (Z. physik. Ch. 36. 405; C. 1901. I. 870) hin. Die Frage nach den Dissociationsprodd. z. B. des Rohrzuckers ist dahin zu beantworten, dafs es nach HELMHOLTZ keine absoluten Nichtleiter giebt. Bei schlechten Leitern, wie W., versagt die Methode der Leitfähigkeitsmessung zur Bestimmung der Dissociation. So liegen schon Beweise vor für die Wasserstoffdissociation von Rohrzucker, Dextrose u. Lävulose. Auch der Einwand, dafs die Ionen des Rohrzuckers zwei organische Stoffe seien, ist nach den von BREDIG (Z. f. Elektrochemie 6. 33; C. 99. II. 355) beobachteten verschiedenartigen Dissociationsverhältnissen eines und desselben Stoffes zu widerlegen.

Im übrigen geht der Vf. noch auf die Frage ein, wie die katalytische Wirkung des Wasserstoffs auf Grund seiner Vorstellungen zu erklären ist, und auf den Einfluss von Temperatur und Druck, woraus sich ergibt, dafs sich das Gleichgewicht zwischen Rohrzucker + W. = Dextrose + Lävulose mit steigender Temperatur zu Gunsten der ersteren, mit steigendem Druck zu Gunsten der letzteren verschiebt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1568—72. 8/6. [Mai] Stockholms Högskola.) BÖTTGER.

W. Feuerstein, *Über das Vorkommen des Maltols in den Nadeln der Weifstanne (Abies alba Mill.).* Beim Rösten des Malzes bildet sich eine $C_6H_6O_3$ zusammengesetzte Verb., welcher BRAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 806) den Namen „Maltol“ u. (vermutungsweise) die nebenstehende Strukturformel beigelegt hat; letztere dürfte



nach KILIANI u. BAZLEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 3115) jedoch nicht zutreffend sein. — Der Vf. beobachtete, dafs das Maltol bis zu 0,5% in den Nadeln der überall verbreiteten Weifstanne vorkommt. Er trocknete im April u. Mai gesammelte Tannennadeln bei 30—40°, pulverte sie möglichst fein und übergofs

das Pulver mit der 4—5-fachen Menge W. Nach 24-stündigem Stehen wurde koliert, der Filtrückstand ausgepresst, das rotbraune Filtrat 3—4 Male mit Chlf. ausgeschüttelt u. der Rückstand der Chlf.-Lsg. wiederholt aus wenig absol. A. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Kompakte, anscheinend prismatische Krystalle aus absol. A., seidenglänzende Nadeln aus verd. A., F. 159°; riecht angenehm karamelartig; Jod u. Natronlauge scheiden momentan Jodoform ab; mit $FeCl_3$ entsteht eine rotviolette, auf Zusatz von A. nicht verschwindende Färbung; die alkal. Lsg. bräunt sich rasch. — Mit Benzoylchlorid in Pyridin bildet sich eine *Monobenzoylverbindung*, $C_{13}H_{10}O_4$; Nadeln aus verd. A., F. 114—115°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1804—6. 22/6. [1/6.] Chemieschule. Mülhausen i. E.) STELZNER.

Rudolf Hefelmann, *Über den Pentosengehalt des Gummi arabicum.* Die Abhandlung von FROMM (Z. anal. Ch. 40. 143; C. 1901. I. 1248) veranlaßt den Vf. zur Mitteilung der Ergebnisse, welche er vor 3 Jahren bei Bestimmung des Pentosengehaltes von 25 wichtigeren Handelssorten des Gummi arabicum erhalten hat. Das durch Dest. mit HCl entwickelte, mit Phloroglucin gefällte Furfurol wurde nach dem Vorschlage von TOLLENS (Z. f. angew. Ch. 1896. 195; C. 96. I. 1032) durch Multiplikation mit 1,84 auf Pentosan, „im allgemeinen“ berechnet, da durch die

mögliche Ggw. von Methylpentosanen die Umrechnung auf Araban nicht mehr angängig erscheint. Der Pentosangehalt der Gummien ging von 20,65% beim Australgummi bis 51,21% beim argentinischen Gummi. Die Bestimmung des Pentosangehaltes liefert daher keinen Anhaltspunkt für etwaige Verfälschung der Gummien durch Kirschgummi. Auch war eine Beziehung zwischen Pentosangehalt und Handelswert der Gummien nicht feststellbar. In Übereinstimmung mit FROMM hält Vf. das Viskosimeter für das wichtigste praktische Prüfungsmittel, um schnell ein Urteil über die Klebfähigkeit eines Gummis zu erhalten. (Z. öffent. Ch. 7. 195—98. 15/6. [29/5.] Öffentliches chemisches Laboratorium von Dr. HEFELMANN-Dresden-A.) Woy.

C. O'Sullivan, *Tragantgummi*. Vf. beschreibt die von ihm isolierten Bestandteile des Gummis.

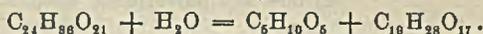
Cellulose. Der in h. W. u. in k. verd. S. oder Alkali unl. Celluloserückstand lieferte beim Kochen mit verd. H_2SO_4 Arabinose u. einen Rückstand von Cellulosenatur, welcher sich bei Behandlung mit Ammoniak und Brom völlig löste.

Löslicher Gummi. Es wurden eine Anzahl Gummisäuren von der Natur der Geddahsäuren dargestellt, welche eine fast ebenso starke Linksdrehung zeigten, wie Geddahsäuren Rechtsdrehung, und sich als *Polyarabinantrigalaktangeddahsäuren* erwiesen. Die wichtigste besitzt die Zus. $11C_{10}H_{16}O_8 \cdot 3C_2H_2O_{10} \cdot C_{23}H_{38}O_{20} \cdot H_2O$ und $[\alpha]_D = -88^\circ$. Sie liefert ein Ba-Salz u. giebt bei der Spaltung Arabinose.

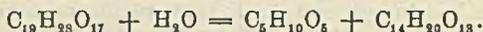
Stärkekörner und eine stickstoffhaltige Substanz wurden ebenfalls isoliert. Letztere, welche nicht rein erhalten wurde, gleicht dem bei der Unters. des Geddahgummis beschriebenen stickstoffhaltigen Körper, liefert aber nicht die gleiche Proteinfk.

Bassorin. Das *Bassorin* wurde nicht ganz rein erhalten, erwies sich aber als eine S., welche $[\alpha]_D = +98^\circ$ zeigte und ein Ba-Salz lieferte. Durch Einw. von überschüssigem Alkali zerfällt es unter B. von zwei SS., der α - und β -Tragantanxylanbassorinsäure, deren Darst. u. Reinigung beschrieben wird.

α -Tragantanxylanbassorinsäure, $C_{24}H_{34}O_{20} + H_2O$, besitzt $[\alpha]_D = +138,6$ bis $138,2^\circ$ u. ist l. in k. W. Ca-Salz ist am leichtesten, das Ba-Salz, $BaO \cdot C_{24}H_{34}O_{20}$, schwerer, das Ag-Salz am wenigsten l. Letzteres konnte infolge leichter Zers. nicht rein erhalten werden. Digeriert man die S. 20 Minuten lang mit 5%iger H_2SO_4 bei 98° , so liefert sie eine linksdrehende Pentose, die *Tragantose*, ($[\alpha]_D = ca. -30^\circ$), und *Xylanbassorinsäure* nach der Gleichung:



Xylanbassorinsäure ist unl. in W. $[\alpha]_D = +200^\circ$. Ihre Alkalisalze sind ll., die Salze der alkal. Erden u. der meisten Schwermetalle unl. Ba-Salz, $BaO \cdot C_{19}H_{26}O_{16}$. Bei der Spaltung mit 5%iger H_2SO_4 entsteht *Xylose* und *Bassorinsäure*, $C_{14}H_{20}O_{13}$:



Bassorinsäure ist unl. in k. W., $[\alpha]_D$ in alkal. Lsg. = $+255^\circ$. Ba-Salz, $BaO \cdot C_{14}H_{18}O_{13}$.

β -Tragantanxylanbassorinsäure bleibt beim Lösen der α -Säure in k. W. als krümelige M. zurück, $[\alpha]_D = +163-164^\circ$. Bei der Spaltung mit H_2SO_4 liefert sie dieselben Prodd. wie die α -Säure. Ihr Ca- und Ba-Salz, sowie die Salze mit Schwermetallen sind swl.

Vf. wird demnächst eine vollständigere Unters. des Bassorins und seiner Spaltungsprodukte veröffentlichen. (Proceedings Chem. Soc. 17. 156—57. 17/6. [15/6.])

FAHRENHORST.

R. W. Bauer, *Das Pektin aus Apfelsinenschalen-Essigsäure-Inversion*. Vf. berichtet über verschiedene Verss., getrocknete Apfelsinenschalen mittels 50% ig. Essigsäure und W. zu invertieren. Nach erfolgter Inversion fällte A. im Filtrat ein

braunes voluminöses *Pektin*, ähnlich dem Pflaumenpektin, das etwa 6% der Trocken- substanz ausmachte. Dieses Pektin, zu einer braunen M. von Tragantbhärte ein- trocknend, verlor den Essigsäuregeruch erst nach 8 Monate langem Stehen im Ex- sikkator über H_2SO_4 . — Mit SO_3 -Inversion liefs sich aus Apfelsinenschalen auch das Osazon eines rechtsdrehenden *Zuckers*, F. 194—204°, gewinnen; auch andere Zucker- arten, wie *Dextrose*, *l-Xylose*, *Galaktose*, scheinen bei der Inversion aus Apfelsin- schalen zu entstehen. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1900. II. 1. Hälfte. 99—100. Aachen. [18/9.* 1900.])

ROTH.

L. Hugouneq, *Über die Herstellung des Harnstoffes durch Oxydation von Eiweiß mittels Ammoniumpersulfat*. Im Verlauf seiner Unterss. über die oxydie- renden Wirkungen des Ammoniumpersulfats (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 91; C. 1901. I. 404) prüfte Vf. das Verhalten dieses Salzes zu Eiereiweiß. Letzteres wurde in W. gel., das etwas NH_3 enthielt, u. bei 90° mit kleinen Anteilen des Salzes nach u. nach behandelt. Aus der Lsg. erhält man, nach Beseitigung des gebildeten $(NH_4)_2SO_4$, mittels A.-Ä. Harnstoff. Aus 100 g Eiweiß erzielt man je nach den ein- gehaltenen Versuchsbedingungen im Mittel 5 g Harnstoff.

Die B. von Harnstoff durch Oxydation von Eiweiß mittels $KMnO_4$ ist bereits von HOFMEISTER ausgeführt worden, u. so kann man es als Thatsache ansehen, daß der Harnstoff ein Oxydationsprod. der Eiweißkörper ist, und daß sein V. im Harn wohl zum Teil auch auf diese Ursache zurückgeführt werden kann. (J. Pharm. Chim. [6] 13. 560—62. 15/6.)

PROSKAUER.

Hugo Schiff, *Methylenmalonamid und Methylenbiuret*. Die Asparagine u. ihre Methylderivate verlieren, wie Vf. früher nachwies (LIEBIG's Ann. 310. 25; C. 1900. I. 172), bei Einführung von Methylen in allen Fällen die Fähigkeit, die Biuretrk. zu geben. Will man nun die bei den Methylenasparaginen gemachten Erfahrungen auf die durch geringe Mengen von Formaldehyd entstehende, noch die Biuretreaktion zeigende Modifikation des gel. Albumins anwenden, so muß man annehmen, daß entweder Methylen in NH_2 -Gruppen eintritt, und dann sind diese Gruppen nicht diejenigen, welchen das Albumin die Biuretrk. verdankt, oder daß der Formaldehyd mit den bei der Biuretrk. nicht beteiligten NH_2 -Gruppen reagiert, daß er zugleich aber auch in anderer Weise substituierend, wenn nicht nur in letzterer Form allein, wirkt. Beispiele dieser letzteren Art der Einw. finden sich bei zwei für die Biuretrk. typischen Verbb., dem Malonamid und Biuret.

Methylenmalonamid, $[CH_2(CO \cdot NH_2)_2 + 3CH_2O - H_2O] = CH_2(O \cdot CH_2)_2$: $C(CONH_2)_2$ (?). B. beim Eindunsten eine Lsg. von Malonamid in w. Formaldehyd- lsg.; farblose, hygroskopische, geruch- und geschmacklose, glasartige M., die mit W. befeuchtet aufquillt und sich dann unter Zurücklassung von etwas Trioxymethylen löst. Erweicht beim Erwärmen allmählich und zers. sich erst bei hoher Temperatur; entwickelt mit HOK auch in der Kälte NH_3 . Versetzt man die wss. Lösung des Methylenmalonamids mit neutralem Merkurinitrat, so fallen je nach Verd. oder Ggw. von Alkalinitrat weisse Merkuride, $(C_6H_5O_4N_2)_2Hg$, $C_6H_5O_4N_2Hg$ u. $(C_6H_7O_4N_2)_2Hg_3$, aus, von denen letzteres am leichtesten ungemischt zu erhalten ist.

Methylenbiuret, $2C_2H_5O_2N_3 + 3CH_2O - H_2O = (NH_2CO)_2N \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot N(CONH_2)_2$ (?). Beim Eindunsten einer Lsg. von Biuret in 40%ig. Formalde- hyd bleibt eine farblose, terpeninartige M. zurück, die weder bei längerem Stehen, noch nach Behandlung mit A. fest zu erhalten ist. Aus einer auf etwa 50° erwärmt- en, übersättigten alkoh. Lsg. von Biuret fällt Formaldehyd eine weisse, kompakte M., die nach der Reinigung durch Lösen in A. beim Trocknen im Vakuum ebenfalls honigartig wird. Das Methylenbiuret giebt noch intensive Biuretrk.; mit Merkur- initrat bilden sich je nach Verd. oder Ggw. freier Säuren verschiedene Merkuride,

($C_7H_{11}O_6N_6Hg_3$, $C_7H_9O_6N_6Hg_3$ und $C_7H_{10}O_6N_6Hg_2$), die sich zum Unterschiede von den Merkuriden des Methylmalonamids schon in lauw. W. grau färben und bei Ggw. sehr geringer Mengen Alkali leicht metallisches Hg abscheiden.

In einem Anhauge: Zur Bestimmung des Quecksilbers in seinen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, teilt Vf. mit, daß bei der Ermittlung des Hg-Gehaltes der beschriebenen Merkuride keine der bekannten Methoden richtige Werte geliefert hätte, wenn nicht vorher die organische Substanz so vollständig zerstört wurde, daß die Lsg. frei von N-Verbb. war; erreicht wurde das durch Eindampfen mit Königswasser event. unter Zugabe einiger Körnchen $KClO_3$. (LIEBIG's Ann. 316. 242—49. 22/5.) HELLE.

Henry L. Wheeler, *Über Thiocarbamidamide: eine Berichtigung.* Vf. hat gemeinschaftlich mit Sanders (Journ. Americ. Soc. Chem. 22. 365; C. 1900. II. 530) seiner Zeit mitgeteilt, daß die von ihm dargestellten *Acythiocarbamidamide*, z. B. $C_6H_5C \begin{matrix} \text{NCSNH} \\ \text{OC}_6H_5 \end{matrix} C_6H_5$, mit Anilin die entsprechenden *Amidine*, also z. B. $C_6H_5C \begin{matrix} \text{NCSNH} \\ \text{NHC}_6H_5 \end{matrix} C_6H_5$, bilden. Da die analytischen Daten aber besser auf die entsprechenden *Thiocarbamidderivate* passen und sich beim Vergleich mit diesen, welche synthetisch dargestellt wurden, identisch erwiesen, so sind folgende Namensänderungen in der früheren Arbeit nötig:

Benzenylphenylthiocarbamid-p-anisylamidin in *Phenyl-p-anisylthiocarbamid*. — *Benzenylphenylthiocarbamidphenylamidin* in *Diphenylthiocarbamid*. — *Benzenylphenylthiocarbamid-β-naphtylamidin* in *Phenyl-β-naphtylthiocarbamid*. — *Benzenylbenzoylthiocarbamidphenylamidin* in *Benzoylphenylthiocarbamid*. — *Benzenylbenzoylthiocarbamid-o-tolylamidin* in *Benzoyl-o-tolylthiocarbamid*.

Die wirklichen *Thiocarbamidamide* sind von diesen Verbb. wesentlich verschieden. Vf. erhielt sie aus Benzenylphenylamidin mit Phenylsenföf, resp. Phenylisocyanat. — *Benzenylphenylcarbamidphenylamidin*, $C_6H_5C(NHC_6H_5) = NCONHC_6H_5$. Nadeln. F. 179—180°, wl. in A., l. in Bzl. — *Benzenylphenylthiocarbamidphenylamidin*, $C_6H_5C(NHC_6H_5) = NCSNH C_6H_5$. Nadeln oder Prismen. F. 138°, aus Bzl. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 223—27. 9/2. [April.] Yale University. New-Haven Conn.) RUFF.

W. N. Hartley, J. J. Dobbie und A. Lauder, *Die Absorptionsspektren von Cyanverbindungen.* Vff. beschreiben die Resultate ihrer Unterss. der Absorptionsspektren von Cyanursäure, Melanin und ihren Estern.

Cyanursäure und ihr Methylester werden als Ringverbindungen betrachtet, in welchen die abwechselnden Kohlenstoff- und Stickstoffatome der geschlossenen Kette abwechselnd doppelt u. einfach gebunden sind, während der Ring des Isocyanursäuremethylesters drei Ketogruppen und einfache Bindungen enthält. Da nun Pyridin, Dimethylpyrazin und andere Substanzen, welche, wie die Cyanursäure, Ringe mit abwechselnd doppelter u. einfacher Bindung besitzen, starke Absorptionsbänder liefern, so war dasselbe auch von der Cyanursäure und ihren Estern zu erwarten. Ebenso sollten sich die Ester der Isocyanursäure verhalten wie Piperidin und andere Substanzen mit einem Ring aus einfach gebundenen Kohlenstoff- u. Stickstoffatomen.

Vff. fanden nun, daß die geprüften Cyanverbb. keine Absorptionsbänder zeigten. Es erscheint daher zweifelhaft, ob man der Cyanursäure eine der des Pyridins und Dimethylhydrazins so ähnliche Konstitution zuschreiben darf.

Die Unterss. zeigen, daß Cyanursäure und Methylcyanurat analog konstituiert sind, und daß die Beziehungen zwischen Melamin und Triäthylmelamin durch die gebräuchlichen Formeln richtig dargestellt werden. (Proceedings Chem. Soc. 17. 125—26. 3/6. [31/5.]) FAHRENHORST.

Arthur Rosenheim und Robert Cohn, *Über Metalldoppelrhodanide und die Eisenrhodanreaktion*. (Kurzes Referat nach Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1111; C. 1900. I. 1124.) Nachzutragen sind an neu dargestellten u. analysierten Verb. *Quecksilbertrirrhodanide*: $\text{NH}_2\text{Hg}(\text{SCN})_3$, Nadelchen, wl. in W. — *Quecksilbertettrrhodanide*: $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$, Nadeln, ll. in W., l. in A.; $\text{Na}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$, hygroskopisch; $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$, durch doppelte Umsetzung aus den vorigen, gelbgrüner Nd. oder grüne Täfelchen, fast unl. in k. W. u. A.

Dafs diese Tri- u. Tettrrhodanide Salze der komplexen Anionen $\text{Hg}(\text{SCN})_3^-$ u. $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ sind, haben die Vf. durch Überführungsbestimmungen nach NERNST bewiesen — alles Quecksilber wandert als Anion zusammen mit den Rhodanionen. *Kobaltdoppelrhodanide*: $\text{Ag}_2\text{Co}(\text{SCN})_4$, kleine, dunkelblaue Nadeln, fast immer durch Silberrhodanid verunreinigt, fast unl. in W. u. A., durch Kochen mit W. zers. in Rhodansilber u. Kobaltrhodanid. — Vers., Doppelrhodanide des dreiwertigen Kobalts darzustellen, verliefen ergebnislos. *Chromdoppelrhodanide*: Doppelverb. anderer Zus. als $\text{R}_3^1\text{Cr}(\text{SCN})_6 + x\text{H}_2\text{O}$ konnten nicht erhalten werden. *Eisendoppelrhodanide*: Nach KRÜSS u. MORAHT (LIEBIG'S ANN. 260. 202; C. 90. II. 989) sollten zwei verschiedene Reihen von Eisendoppelrhodaniden existieren, deren Zus. durch die Formeln $\text{R}_3^1\text{Fe}(\text{SCN})_{12} + aq$ u. $\text{R}_3\text{Fe}(\text{SCN})_6$ wiedergegeben wird. Vf. haben diese Angaben nachgeprüft u. festgestellt, dafs die als *Dodekarhodanide* gekennzeichneten Ferridoppelrhodanide *Ferrihexarhodanide* der Zus. $\text{R}_3\text{Fe}(\text{SCN})_6$ sind — entsprechend den schon bekannten Chromdoppelrhodaniden u. den in der vorläufigen Mitteilung beschriebenen Aluminiumdoppelrhodaniden. Sie sind Salze eines in alkoh. Lsg. beständigen violetten Kations $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{III}$, das in wss. Lsg. in rotes Eisenrhodanid, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, u. Rhodan gespalten wird. Die von KRÜSS u. MORAHT als *Ferrihexarhodanide* angesprochenen Verb. sind *Ferrohexarhodanide* der Zus. $\text{R}_4\text{Fe}(\text{SCN})_6$. Die Ferri- u. Ferrohexarhodanide entsprechen also in ihrer Zus. den Blutlaugensalzen.

Das Natriumdodekarhodanid, $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SCN})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, von KRÜSS u. MORAHT besitzt nach den Vf. stets die Zus. $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SCN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, dunkle Krystalle mit intensiv grünem Reflex, l. in absolutem A. mit violetter Farbe, in W. mit tief blutroter Farbe unter teilweiser Zers. — Kaliumsalz, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SCN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. — Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Das Natriumferrihexarhodanid von KRÜSS u. MORAHT liefs sich nach deren Vorschrift nicht erhalten, wohl aber aus Rhodanwasserstoffsäure, Ferrocyanat und Rhodannatrium; seine Zus. ist aber diejenige eines *Ferrohexarhodanids*, $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{SCN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. — *Kaliumsalz*, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, hellrot, äufserst hygroskopisch, wie das *Ammoniumsalz*.

Die *Eisenrhodanreaktion* beruht, der Annahme MANGANIN'S entsprechend (Z. physik. Ch. 8. 4; C. 91. II. 613), auf der Entstehung von Eisenrhodanid, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Diese Verb. wird in neutraler Lsg. hydrolytisch in kolloidales Eisenhydrat u. Rhodanwasserstoffsäure gespalten u. dabei entfärbt, so dafs für die Ausführung der Eisenrhodanreaktion die Anwendung schwach saurer Lsgg. geboten ist. (Z. anorg. Ch. 27. 280—304. 21/5. [20/3.] Wissensch. chem. Lab. Berlin.) RUFF.

A. Goldberg, *Zur Kenntnis des Schwefelcyans, des sogen. Pseudoschwefelcyans und des aus Rhodansalzen erhaltenen gelben Farbstoffs*. (Vorläufige Mitteilung s. J. pr. Chem. [2] 63. 41; C. 1901. I. 563.) Vf. giebt einen historischen Überblick über die Prodd., die aus Lsgg. von Rhodansalzen durch Halogene und andere Oxydationsmittel gewonnen worden sind. Das Ergebnis ist: Ein eigentliches *Schwefelcyan*, $(\text{CNS})_x$, ist bisher nicht in reinem Zustande erhalten worden. Das auf nassem Wege gewonnene „*Pseudoschwefelcyan*“ wechselt je nach der Darst. in seiner Zus.; es enthält immer Wasserstoff u. nach den meisten Analysen auch Sauerstoff. Über die Einheitlichkeit dieser Prod. gehen die Meinungen auseinander. Aus seiner alkal.

Lsg. fällen Mineralsäuren einen schleimigen, beim Eintrocknen ein gelbes Pulver liefernden Nd. Sd. W. spaltet Spuren H_2S ab, sd. Kalilaugen Schwefel. Beim Kochen mit Kaliumsulfhydrat entsteht dithiomelanaurensaures Kalium. Durch Salzsäure u. durch Ammoniak unter Druck erhält man Schwefel, H_2S , Cyanursäure u. Derivate derselben. Die Alkalischmelze liefert Rhodankalium u. Kaliumcyanat; durch PCl_5 entstehen Chloreyan, Chlorschwefel, Phosphorsulfochlorid u. Phosphortrichlorid. Die Farbstoffeigenschaften des Pseudoschwefelcyans hat schon LIEBIG erkannt; das Färbevermögen der alkal. Lsg. für vegetabilische Fasern wurde bereits 1849 beobachtet. Ein daraus als Kaliumsalz isolierter *Farbstoff* (MILLER, DRP. 32356) wurde *Kanarin* genannt u. einerseits für identisch, andererseits für verschieden von Pseudoschwefelcyan gehalten. Vf. hat die Verschiedenheit beider Substanzen dargethan u. die Darst. des Kanarins, eines substantiven Baumwollfarbstoffs, wesentlich verbessert (vgl. DRP. 101804; C. 99. I. 1170).

II. Kanarin nach H. O. MILLER und seine Beziehungen zum ersten unl. Reaktionsprod. (Pseudoschwefelcyan). Rhodankalium giebt mit $KClO_3$ und HCl 35—40% eines orangefarbenen, amorphen Prod. Das daraus durch A. isolierbare Kaliumsalz, der eigentliche Farbstoff, macht aber immer nur wenige Procente aus. Man kann den Farbstoff auch aus der Kalilsg. durch Natronlauge oder Natriumsalze als wl. Natriumsalz fällen. Das *Kanarin*, $C_8H_8ON_8S_7$, entsteht erst durch die Einw. des Alkalis aus einem Gemengteil des ersten Reaktionsprod.

III. Gelber Farbstoff (Kanarin), aus Pseudoschwefelcyanprodd., welche durch Einw. von Halogenen, Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd oder Persulfaten aus was. Rhodansalzlsgg. dargestellt werden. Die durch verschiedene Oxydationsmittel gewonnenen Pseudoschwefelcyanprodd. und die daraus zu erhaltenden Farbstoffe wurden einer vergleichenden Unters. unterworfen. Dabei fand Vf., dafs $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ und CrO_3 in saurer Lsg. keine erheblichen Mengen Pseudoschwefelcyan liefern. Überhaupt gar kein derartiges Prod. entsteht aus Rhodansalzen durch nascierende salpetrige S. und durch Oxydation in alkal. Lsg. Durch Halogene oder Salpetersäure erhält man 30—59% von Rhodankalium an „Pseudoschwefelcyan“, aus dem 2—4% Kanarin zu erhalten sind. Aus den Mutterlaugen des Kanarins scheiden SS. neben Schwefel eine gelbe Verb., $C_8H_8ON_8S_7$, ab, u. den Filtraten entzieht Ä. Spuren krystallinischer Substanz (*Persulfocyanensäure*). (Schluß folgt.) (J. pr. Chem. [2] 63. 465—95. 3/6. Chemnitz. Chem. Lab. d. Techn. Staatslehranstalten.)

RASSOW.

Wilhelm Traube, *Über den Aufbau von Xanthinbasen und Harnsäuren aus der Cyanessigsäure*. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. und Ärzte 1900. II. 1. Hälfte. 89—91. — C. 1900. II. 1204.)

ROTH.

A. Rossolimo, *Über die Einwirkung von Jodäthyl auf Caffeïn. Äthylcaffeïn-bromid*. (Fortsetzung von C. 1901. I. 401.) *Äthylcaffeïn-bromid*, $C_8H_{11}O_2N_4 \cdot C_2H_5Br$, wird durch Einw. von $AgBr$ auf Äthylcaffeïnjodid erhalten. Man arbeitet in absolutem A. unter sorgfältiger Vermeidung von Feuchtigkeit; durch Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Rk. beschleunigt. Nach Beendigung derselben wird abgedampft, bei 110° getrocknet, in A. oder $Chlf.$ gel. und mit Ä. bis zur Trübung versetzt. Die gewonnenen Krystalle müssen noch einige Male umkrystallisiert u. vor der Analyse bei 160° getrocknet werden, da sie hartnäckig Feuchtigkeit zurückhalten. Farblose, aus kurzen Prismen zusammengesetzte Drusen vom F. $170—171^\circ$ (unter Gasentw.). Die Verb. ist in trockenem Zustande sehr beständig. In bezug auf die Zers. durch W. steht sie zwischen dem Chlor- u. Jodderivat. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 247—49. 13/5. [17/2.] Moskau. Univ.-Lab.)

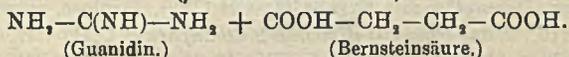
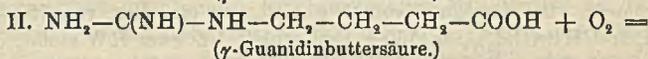
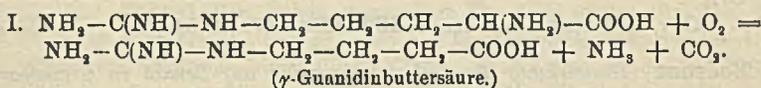
LUTZ.

Fr. Kutscher, *Die Oxydationsprodukte des Arginins*. II. Mitteilung. Neben

dem Guanidin, über dessen B. bei der Oxydation von Arginincarbonat mit Bariumpermanganat Vf. kürzlich (Ztschr. physiol. Ch. 32. 278; C. 1901. I. 1205) berichtet hat, entsteht hierbei auch γ -Guanidinbuttersäure und Bernsteinsäure.

γ -Guanidinbuttersäure, $\text{NH}_2\text{-C(NH)-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$. Zur Darst. derselben wird die Oxydationsfl. mit H_2SO_4 angesäuert und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der Nd. wird mit Baryt zersetzt, der Ba-Überschufs durch CO_2 entfernt, das Filtrat eingeeengt und mit H_2SO_4 neutralisiert. Hierauf wird das Guanidin als Pikrat entfernt. Das Filtrat vom Guanidin wird abermals mit Phosphorwolframsäure (+ H_2SO_4) gefällt und wiederum der Nd. mit Baryt zersetzt und der überschüssige Baryt durch CO_2 beseitigt. Beim Eindampfen krystallisiert die (durch Umkrystallisieren aus W. zu reinigende) Substanz in Krystalldrusen, die an der Luft den Glanz verlieren und im Exsikkator über H_2SO_4 in weißes Pulver zerfallen. Ll. in h., wl. in k. W., unl. in A. — Das Chlorhydrat, welches beim Lösen der Substanz in h. konz. HCl entsteht und beim Erkalten auskrystallisiert, ist ll. in W. und h. HCl, wl. in k. HCl, unl. in A. F. 184°.

Aus dem Filtrate des ursprünglichen (Guanidin und Guanidinbuttersäure enthaltenden) Phosphorwolframnd. krystallisiert nach Entfernung der Phosphorwolframsäure und der H_2SO_4 durch Baryt und Einengen Bernsteinsäure aus. — Die B. von Guanidin, Guanidinbuttersäure und Bernsteinsäure bei der Oxydation des Arginins läßt sich auf Grund der SCHULTZE'schen Argininformel durch folgende Gleichungen in zwei Phasen veranschaulichen:



(Ztschr. physiol. Ch. 32. 413—18. 4/6. [8/4.] Marburg. Physiol. Inst.) BURIAN.

Paul Sabatier und J. B. Senderens, *Hydrierung verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe*. Bei genauer Unters. der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 210. 566; C. 1901. I. 501. 817) beschriebenen hydrierenden Wirkung des Ni haben Vf. gefunden, dafs bei 250° beim *Benzol* und seinen Homologen mit Methylseitenketten die Hydrierung ohne Komplikation unter B. der betreffenden Cyklohexane verläuft. Enthalten die aromatischen KW-stoffe aber längere Seitenketten (Äthyl, Propyl, Methoäthyl etc.), so bilden sich neben dem entsprechenden Cyklohexan-KW-stoff stets geringere Mengen anderer KW-stoffe, welche durch Spaltung der Seitenkette entstehen. So giebt Äthylbenzol bei der Hydrierung mittels Ni stets neben Äthylcyklohexan auch Methylcyklohexan. Propylbenzol liefert etwas Methyl- und Äthylcyklohexan. p-Cymol giebt nur $\frac{2}{3}$, p-Methylmethoäthylcyklohexan, der Rest besteht aus gleichen Teilen p-Dimethylcyklohexan, Kp. 120°, und p-Methyläthylcyklohexan, Kp. 150°.

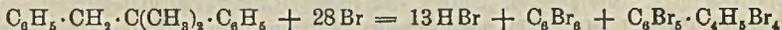
Die neue glatte Darstellungsmethode gestattet, einige Hexane in grösster Reinheit darzustellen u. von diesen die Eigenschaften zu bestimmen: *Cyklohexan*, C_6H_{12} , ist eine farblose, nach Chlf. und Rosenöl riechende Fl., F. 6,5°, Kp.₇₆₀, 81,0°, D^{18,7}, 0,7808. — *Methylcyklohexan*, Kp. (korr.) 100,1°, D₄, 0,7859. — *o-Dimethylcyklohexan*, campherartig riechende Fl., Kp. (korr.) 126°, D₄, 0,8008. — *m-Dimethylcyklohexan*, Kp. (korr.) 121°, D₄, 0,7847. — *p-Dimethylcyklohexan*, fenchelartig riechende Fl. Kp. (korr.) 120°, D₄, 0,7866. — *Äthylcyklohexan*, Kp. (korr.) 130°, D₄, 0,8025. — *1,3,5-Trimethylcyklohexan*, Kp. (korr.) 137—139°, D₄, 0,7884. — *1,3,4-Trimethylcyklohexan*,

Kp. (korr.) 143—144°, D₄⁰. 0,8052. — *p*-Methyläthylcyklohexan, fenchelartig riechende Fl., Kp. (korr.) 150°, D₄⁰. 0,8041. — Propylcyklohexan, Kp. (korr.) 153—154°, D₄⁰. 0,8091. — *p*-Methylmethoxyäthylcyklohexan, fenchelartig riechende Fl., Kp. (korr.) 169—171°, D₄⁰. 0,8132. — Styrol giebt bei der Reduktion mittels Ni Äthylcyklohexan neben einer geringen Menge Methylcyklohexan. Bei der Reduktion mittels Cu (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1761; C. 1900. II. 240) entsteht Äthylbenzol.

Terpene. Die Terpene addieren je nach ihrer Natur zwei oder vier Atome H. Limonen, Sylvestren u. Terpinen geben bei der Reduktion in Ggw. von Ni dasselbe *p*-Methylmethoxyäthylcyklohexan, Kp. 169—170°. Ebenso addiert Menthen zwei Atome H unter B. derselben Verb. Pinen fixiert dagegen nur zwei Atome H unter B. des Kohlenwasserstoffes C₁₀H₁₈, campherartig riechende Fl., Kp. (korr.) 166°, D₄⁰. 0,862, identisch mit dem von BERTHELOT durch Behandeln von Pinen mit HJ erhaltenen KW-stoff. Der KW-stoff verhält sich gesättigt wie Pinenchlorhydrat, ist aber infolge der Ggw. der inneren Bindungen leicht oxydierbar durch k. HNO₃ und wird an der Luft braun. — Camphen liefert bei der Reduktion in Ggw. von Ni unter Addition von zwei H einen mit obigem KW-stoff isomeren Kohlenwasserstoff, C₁₀H₁₈, Kp. 164 bis 165°, D₄⁰. 0,849.

Naphtalin giebt bei der Reduktion mittels Ni bei 200° das Tetrahydronaphtalin, C₁₀H₁₂, naphtalinartig riechende Fl., Kp. (korr.) 205°, D₄⁰. 0,9825. — Acenaphten, C₁₀H₈ < $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$, addiert vier Atome H unter B. von Tetrahydroacenaphten, C₁₂H₁₄, Kp. 254°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1254—57. [28/5.*]) HESSE.

F. Bodroux, Einwirkung des Isobutylenbromids auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Bei der Einw. von 20 g AlCl₃ auf eine Lsg. von 75 g Isobutylenbromid, CH₃Br·CHBr(CH₃)₂, in 150 g Bzl. erhielt Vf. zwei KW-stoffe, das Phenyl-1-methyl-2-propan (Isobutylbenzol), C₆H₅·CH₂·CH(CH₃)₂, farblose, angenehm riechende Fl., Kp₇₆₀. 171—173°, u. das Phenyl-1-dimethyl-2-äthanphenyl, C₆H₅·CH₂·C(CH₃)₂·C₆H₅, leicht gelb gefärbte, blau fluoreszierende Fl., Kp₇₆₀. 284—287°, D₁₆⁰. 0,984. Durch Einw. von Brom in Ggw. von AlBr₃ geht das Phenyl-1-methyl-2-propan in Nonabromisobutylbenzol, C₆Br₉·C₄H₈Br₁, farblose, kurze Prismen aus Chlf., F. 216—217° unter Zers., und das Phenyl-1-dimethyl-2-äthanphenyl gemäfs der Gleichung:



in ein Gemisch von Hexabrombenzol u. Nonabromisobutylbenzol über. — Die Einw. des Isobutylenbromids auf Bzl. in Ggw. von AlCl₃ verläuft also im gleichen Sinne, wie die vom Vf. früher untersuchte Einw. von Propylenbromid auf Bzl.; der mit dem tertiären, bzw. quaternären C-Atom verbundene Benzolkern wird durch das AlCl₃ zum Teil abgesprengt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1333—36. [3/6.*])

DÜSTERBEHN.

C. A. Lobry de Bruyn, Übersicht der Resultate eines vergleichenden Studiums der drei Dinitrobenzole. Vf. giebt eine Zusammenstellung der von ihm und seinen Mitarbeitern ausgeführten Unters. über das Verhalten der drei Dinitrobenzole gegen wss. Alkali, alkoh. Alkali, alkoh. (wss.) NH₃, gegen Halogene, Halogenwasserstoffsäuren, Natriummono- und -disulfide, Ammoniumsulfide, sowie gegen KCN in wss. u. alkoh. Lsg. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 2. 205. 236. 238. 13. 101. 14. 96. 15. 85. 18. 9. 13. 19. 79. 20. 107. 111. 115. 121. 146; C. 1900. II. 43. 1901. I. 1289. 1290. 1363. 1365.) Ein analoges Verhalten zeigen die drei Isomere nur gegen HCl und die Halogene. Aber während das o-Prod. leicht beide NO₂-Gruppen gegen Halogen ersetzt, beschränkt sich bei der *p*-Verb. die Substitution nur auf eine NO₂-Gruppe. Bei der *m*-Verb. entstehen das Dichlor- und das Nitrochlorprod. Im übrigen unterscheidet sich das *m*-Isomere in seinem Verhalten immer vom o-Prod.,

meist auch vom p-Isomeren, und auch diese beiden letzteren Isomeren verhalten sich nicht immer identisch oder analog. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1900. II. 1. Hälfte. 82—86. Aachen. [18/9.* 1900.])
ROTH.

F. Bodroux, *Einwirkung des Isobutylbromids auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 625—28. — C. 1901. II. 202.)
DÜSTERBEHN.

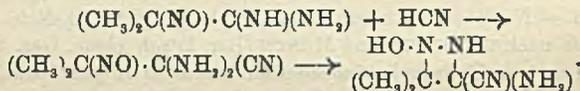
F. Bodroux, *Konstitution eines Bromderivats des Isobutylbenzols.* Der bei der Bromierung des Isobutylbenzols und Phenyl-1-dimethyl-2-äthanphenyls in Ggw. von $AlBr_3$ entstehenden Verb. $C_9Br_2 \cdot C_4H_5Br_2$ (S. 202) teilt Vf. auf Grund der von MOUNEYRAT (Diss. S. 70—85) bei der Bromierung von Propylbromid u. Isobutylbromid in Ggw. von $AlBr_3$ beobachteten Thatsachen die Konstitution $C_9Br_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3)$ ($CHBr_2$) und dementsprechend den Namen *Pentabromphenyl-1-dibrommethyl-2-dibrom-1,2-propan* zu. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 628—29. 20/6. Poitiers. Fakultät der Wissensch.)
DÜSTERBEHN.

O. Piloty und **B. Graf Schwerin**, *Über das Nitril der Nitrosoisobuttersäure und seine Derivate.* Im Gegensatz zu den bisher bekannten Nitrosoverb. zeichnen sich die neudargestellten durch die Leichtigkeit ihrer Gewinnung, vor allem aber durch ihre große Stabilität aus. Das *Nitril der Nitrosoisobuttersäure* (vergl. PILOTY Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1878; C. 98. II. 474) entsteht beim Einleiten von Chlor im Überschuss in eine Lsg. des *Hydroxylaminisobuttersäurenitrils* (vergl. v. MILLER und PLÖCHL Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2070) in der 10fachen Menge W. bei 0° unter Eiskühlung. Die Fl. setzt ein krystallinisch erstarrendes Öl ab, das bei tüchtigem Schütteln himmelblaue, feste, zu Knollen vereinigte Krystalle giebt. (Ausbeute fast quantitativ.) Höchst flüchtige M., die bei ca. 53° zu einer sich rasch zers. Fl. schm., völlig unl. in W., zwl. in A.; schon beim Stehen, zumal in feuchtem Zustande, verwandelt sie sich in eine blaue Fl., die unter Entw. von Stickoxyden farblos wird und nach einiger Zeit Krystalle von der Form rhombischer Tafeln absetzt. Das Nitrosoisobuttersäurenitril erleidet dabei, vergleichbar dem Kaliumchlorat bei höherer Temperatur, eine Art Autoxydation unter B. von *Nitrosoisobuttersäurenitril* und von dem bereits früher (l. c.) erhaltenen, aber noch nicht aufgeklärten Körper $C_{12}H_{18}ON_4$. Mit ganz konz. HCl giebt das Nitronitril quantitativ in der Eiskälte *Nitrosoisobuttersäureamid*, F. 158°, mit konz. HNO_3 das entsprechende *Nitronitril*, wobei gleichzeitig auch wieder der Körper $C_{12}H_{18}ON_4$ auftritt. — *Nitrosoisobuttersäureamid*, $(CH_3)_2C(NO_2)CO \cdot NH_2$. B. Man schüttelt das Nitronitril mit bei 0° gesättigter HCl. (Ausbeute 75% der Theorie.) Aus Ä. glänzende Blättchen, F. 117—118° zl. in W. und A., wl. in Ä. Verss., das Amid mittels verd. H_2SO_4 zur entsprechenden S. zu verseifen, ergaben nur Spaltungsprodd. der S.: CO_2 , Aceton und Stickoxydul. — *Nitrosoisobuttersäureamid*, $(CH_3)_2C \cdot (NO) \cdot CO \cdot NH_2$. Dasselbe entsteht glatter, als nach v. MILLER und MÜNCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1552) beim Sättigen einer Lsg. von Hydroxylaminisobuttersäurenitril in der 10fachen Menge W. mit HCl-Gas bei 0° in Form seines Chlorhydrats, F. ca. 210° unter Zers. Das Nitrosoamid selbst bildet sich beim Einleiten von Chlor bei 0° in die Lsg. von 10 g Hydroxylaminverb. in 40 ccm W. (Ausbeute quantitativ.) Aus sd. W. derbe prismatische Krystalle, F. ca. 158° unter Zers., swl. in A., zll., aber unter teilweiser Zers., in w. Eg. — *Hydroxylaminisobuttersäureäthylimidoätherdichlorhydrat*, $(CH_3)_2C(NHOH) \cdot C(NH)OC_2H_5 \cdot 2HCl$. B. Beim Sättigen von 100 g Hydroxylaminisobuttersäurenitril in 900 ccm 100% ig. A. mit durch Chlorcalcium sorgfältig getrockneter HCl bei 0°. F. ca. 108° unter Zers. Von Lösungsmitteln wird diese Verb. nur unter Salmiakabscheidung aufgenommen, z. B. verwandelt sie sich in W. in den *Hydroxylaminisobuttersäureäthylester*, ein in W. l., grünliches Öl, das beim Erwärmen blau wird und an der Luft in den Nitrososäureester überzugehen scheint. —

Nitrosoisobuttersäureäthylester, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO})\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$. B. Beim Einleiten von Chlor in die Lsg. von 10 g des eben beschriebenen Dichlorhydrats in 30 ccm W. bei 0° . (Ausbeute quantitativ.) Schneeweiße Krystalle, die bei 89° zu einem blauen Öle schm., aber bereits wenige Grade über den F. sich zers., unl. in k. W., in h. W. nur wl. unter teilweiser Zers., zll. in Ä., l. in A. Den von GOMBERG (Liebig's Ann. 300. 80; C. 98. I. 660) als Nitrosoisobuttersäureäthylester angesprochenen Körper halten Vff. für den oben beschriebenen Hydroxylaminoisobuttersäureester. — *Hydroxylaminoisobutyramidinchlorhydrat*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NHOH})\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$. B. Man leitet in eine Suspension von 300 g Hydroxylaminoisobuttersäureimidoätherdichlorhydrat in 2 l 100% ig. A. unter häufigem Schütteln einen langsamen Strom von sorgfältig getrocknetem NH_3 -Gas ein, läßt nach beendeter Rk. noch einige Stunden stehen, resp. rührt das Gemisch mittels einer Turbine durch, dampft die vom NH_4Cl befreite Fl. im Vakuum ein, digeriert den Rückstand mit wenig k. A. und filtriert ab. (Ausbeute ca. 50% vom Ausgangsmaterial.) In den Mutterlaugen, aus denen mittels Ä. noch Amidinsalz gewonnen, fand sich neben *Hydroxylaminoisobuttersäureester* noch ein durch Einw. von NH_3 auf das Amidin gebildetes *Prod.*, F. 221° unter Zers., dessen wss. Lsg. unter NH_3 -Entw. einen neuen Körper, F. 245° , liefert. Das Amidinchlorhydrat, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_3\text{OCl}$, F. ca. 154° unter Zers., ll. in W., l. in A., wird durch Chlor in das entsprechende Nitrosoamidin, durch andere Oxydationsmittel, z. B. KMnO_4 , in tiefviolette Nadelchen verwandelt. Seine Lsg. wird an der Luft durch Mangansalzlg. und NaOH tief violett, durch Ferrosulfat + NH_3 , sowie durch Bleidioxid + NaOH tiefblau gefärbt. — *Nitrosoisobutyramidinchlorhydrat*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}_3\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, in fast quantitativer Ausbeute aus dem Hydroxylaminoisobutyrdiamin erhältlich, schm. bei ca. 161° unter Zers., nachdem es sich bei ca. 110° unter Wasserverlust gelb gefärbt hat. Aus W. kurze, derbe Prismen, unl. in Ä., swl. in A. Selbst sehr verdd. Lsgg. geben mit verd. H_2SO_4 das entsprechende Sulfat, swl. in k. W. Die alkal. Lsg. des Chlorhydrats giebt mit FeSO_4 etc. dieselben Farbenrkk. wie das Hydroxylaminoamidin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1863—70. 22/6. [6/6.] München. Chem. Lab. Akad. der Wissenschaften.)

ROTH.

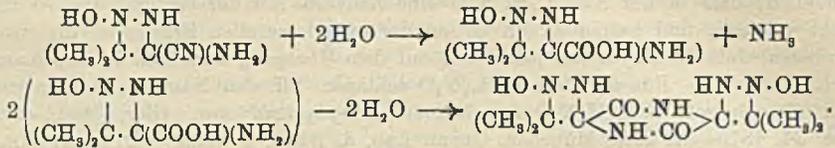
O. Piloty und B. Graf Schwerin, *Über die Existenz von Derivaten des vierwertigen Stickstoffs. (I. Mitteilung)*. Trägt man in die 30° w. Lsg. von 50 g KCN in 125 g W. 60 g *Nitrosoisobutyramidinchlorhydrat*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO})\cdot\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2\cdot\text{HCl})$, so schnell ein, daß höchstens eine schwache Gasentw. bemerkbar wird, und andererseits die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht unter 50° sinkt, so bildet sich in einer Ausbeute von 80% die Base $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$. Wahrscheinlich addiert sich 1 Mol. HCN an die Imidogruppe, u. gleichzeitig vollzieht sich eine aldolartige Kondensation an den beiden anderen benachbarten N-Atomen:



Die Base krystallisiert aus W. mit 3 Mol. H_2O in kurzen, dicken Prismen, aus A. mit 1 Mol. A. in feinen, verfilzten Nadeln, sl. in W., swl. in k., leichter in sd. A., unl. in Ä., Bzl., Lg., wird bei 130° ohne Zers. wasserfrei und ist dann sehr hygroskopisch, F. $248\text{--}250^\circ$ unter Zers. — Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}\cdot\text{HCl}$, rhombische Täfelchen, F. 272° unter Zers., ll. in W., swl. in h. A. — Oxalat, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, rhombische Prismen, F. 254° unter Zers., zll. in W., zwl. in A., unl. in Ä., krystallisiert aus W. mit 2 Mol. H_2O . — Neutrales Sulfat, F. 289° .

Wird die wss. oder alkoh., bei 0° mit HCl gesättigte Lsg. der Base $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ im Rohr auf 100° erhitzt, so entsteht weder ein Imidoäther, noch eine Amidosäure, sondern in beiden Fällen das gleiche Produkt, wahrscheinlich das Chlorhydrat des

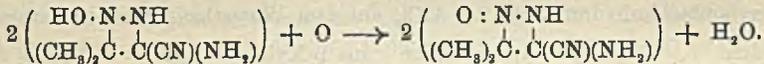
Anhydrids einer α -Amidosäure, $C_{10}H_{20}N_6O_4Cl_2$, dessen Entstehung durch folgendes Formelbild veranschaulicht wird:



Prismatische Säulchen, F. 192° (unscharf), sll. in W. und A., unl. in Ä., liefert eine amorphe, äußerst lichtempfindliche, in NH_3 und HNO_3 l. Silberverb. — Die Einw. von H_2S auf die Base $C_5H_{10}N_4O$ tritt erst bei höherer Temperatur (im Rohr) ein, jedoch entsteht nicht das erwartete Thioamid, sondern ein Analogon des oben beschriebenen Verseifungsprod., in dem der Carbonylsauerstoff durch S ersetzt ist. Derbe, rhombische, schwach gelb gefärbte, stark lichtbrechende Krystalle von der Zus. $C_{10}H_{18}N_6O_2S_2$, F. 231° unter Zers., swl. in A., etwas leichter in h. W., unl. in Ä., Bzl., Eg. u. Phenol. HgO und HgCl_2 wirken auf die wss. Lsg. nicht ein, Bleiacetat ruft schwache Bräunung hervor, AgNO_3 fällt dagegen beim Erwärmen unter intermediärer B. einer amorphen Silberverb. Ag_2S . Gasförmiges Cl färbt die Substanz bei Ggw. von Natronlauge tief dunkelrotbraun.

Durch saure Reduktionsmittel, wie Zn oder Sn u. HCl , wird die Base $C_5H_{10}N_4O$ nicht reduziert, sondern lediglich zu dem oben erwähnten Chlorhydrat $C_{10}H_{20}N_6O_4Cl_2$ verseift, dagegen tritt eine Reduktion sehr leicht durch Na-Amalgam ein. Das Reduktionsprod. ist eine starke Base, deren Chlorhydrat als farbloser, nicht krystallisierbarer Sirup erhalten wurde. — PCl_5 scheint selbst bei höherer Temperatur die Base $C_5H_{10}N_4O$ nicht anzugreifen.

KMnO_4 , noch besser Kaliumferricyanid in Ggw. von Natronlauge wirken auf die Base $C_5H_{10}N_4O$ in der Weise ein, daß durch 1 O-Atom aus 2 Mol. der Base 2 H-Atome eliminiert werden und ein pro Molekül um 1 H-Atom ärmeres Prod. entsteht, ohne daß weiterer O in das Molekül eintritt:



Kurze, prismatische, hoch ziegelrote Tafeln von der Zus. $C_5H_9N_4O$, F. 157° unter Zers., swl. in k. W. u. Ä., zll. unter Zers. in h. Methyl- u. Äthylalkohol, unl. in Bzl., Lg. etc. Die Verb. reagiert als energisches Oxydationsmittel; sie zers. H_2S augenblicklich unter Abscheidung von S, wird durch SO_2 rasch entfärbt, macht aus konz. HCl Cl, aus angesäuertem KJ-Lsg. J frei. Das Prod. dieser Rkk. scheint ausnahmslos die Ausgangsbasis $C_5H_{10}N_4O$ zu sein. Das Oxydationsprod. ist gleichzeitig S. u. Base; es bildet mit SS. zitronengelbe, mit Basen tief violett gefärbte Salze. — Nitrat, $C_5H_9N_4O\cdot\text{HNO}_3$, zitronengelbe Blättchen, F. 127° unter Zers., ll. in h., schwerer in k. W., noch schwerer in sd. A., in letzterem Fall unter sofortiger Entfärbung der Lsg. — Na-Salz, $C_5H_9N_4ONa\cdot\text{H}_2\text{O}$, sechsseitige, violette Blättchen, F. ca. 100° unter Zers., sll. in W. u. A. mit tief violetter Farbe, zieht aus der Luft begierig CO_2 an.

Das Oxydationsprod. $C_5H_9N_4O$ gehört, ebenso wie die Base $C_5H_{10}N_4O$ selbst, einer neuen Körperklasse an, und ihre Eigenschaften sind so merkwürdig und aus dem Rahmen des bisher Bekannten herausfallend, daß Vf. glauben, zu ihrer einfachen Erklärung in dem Molekül ein vierwertiges N-Atom annehmen u. sie selbst als Abkömmlinge des Stickstoffdioxids auffassen zu sollen. — An den experimentellen Teil schliesen Vf. eine Reihe theoretischer Betrachtungen an, in denen sie die Frage der Blausäureanlagerung an Amidine und der Mitwirkung von HCN bei der B. der neuen Körper streifen und auf die Analogien zwischen der S. $C_5H_9N_4O$

und dem oxysulfazotinsauren Kalium RASCHIG's, $(\text{KSO}_3)_2\text{NO}$, und gewissen von CURTIUS entdeckten Derivaten der Diazoessigsäure hinweisen. Sie betonen ausdrücklich, daß in der Base $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ eine Azoverb. mit der Gruppierung $\cdot\text{N}:\text{N}\cdot$ nicht vorliege, und halten es auf Grund der experimentellen Ergebnisse für ausgeschlossen, daß die Oxydation jener Base auf dem Übergang derselben in eine Azoxyverb. beruhe. — Für die Base $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ schlagen Vf. den Namen „*Porphyreazin*“ und für die rote S. $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_4\text{O}$ den Namen „*Porphyreazid*“ vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1870—87. 22/6. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

G. D. Lander, *Alkylierung von Acylarylaminen*. (J. Chem. Soc. London 79. 690—700. 3/6. Nottingham. University College; C. 1901. I. 1043.) FAHRENHORST.

C. Graebe, *Über eine direkte Bildungsweise aromatischer Amine aus den Kohlenwasserstoffen* (vgl. JAUBERT, C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 841; C. 1901. I. 1003). Erwärmt man feingepulvertes salzsaures *Hydroxylamin* mit AlCl_3 (oder FeCl_3) und *Benzol*, so bilden sich sehr geringe Mengen *Anilin*; aus *Toluol* ließen sich in gleicher Weise kleine Quantitäten einer Base erzielen, die zu 90% aus *p-Toluidin* u. zu 10% aus *o-Toluidin* bestand. Die Trennung der Isomeren gelang in letzterem Falle durch Oxalsäure in äth. Lsg.; das Oxalat des *p-Toluidins* ist in Ä. unl. — *o-Xylol* lieferte nach 5—6-stündiger Einw. bei Wasserbadtemperatur etwas größere Mengen *4-Amino-1,2-xylol*, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, dem nur wenig des 3-Aminoderivats beigemischt war. — Aus *m-Xylol* wurde etwas *4-Amino-1,3-xylol*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$, aus *p-Xylol* nur sehr wenig *2-Amino-1,4-xylol* gewonnen. — Beim *Mesitylen* war die Ausbeute an Amin [*Mesidin*, $(\text{CH}_3)_3^{1,3,6}\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)^1$] etwas besser, beim *Naphtalin* bildeten sich dagegen wieder nur sehr kleine Mengen Base (α - + β -*Naphtylamin*). — Die neue Bildungsweise der aromatischen Amine scheint zunächst nur ein theoretisches Interesse zu besitzen. Der Eintritt der NH_2 -Gruppe in den aromatischen Kern wird durch die Ggw. von Methylgruppen begünstigt u. erfolgt dann relativ am glattesten, wenn die *p*-Stellung zu einem Methyl unbesetzt ist. — In der folgenden Tabelle sind die Ausbeuten angegeben, welche durch 5—6-stündiges Erwärmen von 50 g KW-stoff mit 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und 12 g AlCl_3 auf dem Wasserbade erhalten wurden:

aus Toluol	1—1,1 g Amine	aus <i>p-Xylol</i>	0,5 g Amine
„ <i>o-Xylol</i>	3—3,5 „ „	„ <i>Mesitylen</i>	1,2 „ „
„ <i>m-Xylol</i>	1,1—1,2 „ „	„ <i>Naphtalin</i>	0,75 „ „

Durch Erwärmen von *Arylhydroxylaminen*, $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$, mit Bzl. und AlCl_3 wurden nicht (bezw. nur in äußerst geringer Menge) die erwarteten Diarylamine, $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{R}'$, erhalten: an deren Stelle entstanden *Axokörper*, $\text{R}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{R}$; aus *Phenylhydroxylamin*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$, z. B. *Axobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. — Bei der Einw. von Bzl. + AlCl_3 auf *Benzophenonoxim*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{N}\cdot\text{OH}$, hätte sich Benzophenonphenylimid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, bilden können; das Oxim erlitt jedoch unter den Bedingungen der Rk. lediglich die BECKMANN'sche Umlagerung u. ging in *Benzamitid*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1778—81. 22/6. [1/6.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

W. J. Pope und A. W. Harvey, *Optisch aktive Stickstoffverbindungen und ihre Beziehung zur Wertigkeit des Stickstoffs; d- und l- α -Benzylphenylallylmethylammoniumsalse*. Vf. haben eine Anzahl von Substanzen in reinem Zustand dargestellt, deren optische Aktivität auf die Gegenwart eines asymmetrischen fünfwertigen Stickstoffatoms zurückzuführen ist. Das äußerlich kompensierte α -Benzylphenylallylmethylammoniumjodid liefert bei Behandlung mit Silber-d-camphersulfonat *d-Benzylphenylallylmethylammonium-d-camphersulfonat* vom F. 171—173°. $[\text{M}]_D = +218,1^\circ$ in wss. Lsg., enthaltend $\frac{1}{6}$ eines Grammoleküls im Liter. Hieraus berechnet sich der

Wert von $[M]_D$ für das d-Benzylphenylallylmethylammoniumion zu $+166,4^\circ$. Aus dem Rückstand von der Darst. des α -Salzes erhält man durch Einw. von KJ in wss. Lsg. l-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid, aus diesem durch Behandlung mit Silber-l-campfersulfonat das *l-Benzylphenylallylmethylammonium-l-campfersulfonat*. F. 171—173°, $[M]_D = -210,6^\circ$ in wss. Lsg., erhaltend $\frac{1}{4}$ eines Grammoleküls im Liter. Daraus folgt für das Ion der l-Base $[M]_D = -159,0^\circ$.

Behandelt man diese Salze mit KJ in wss. Lsg., so erhält man die entsprechenden Jodide. Das der d-Verb. zeigt $[\alpha]_D = +55,2^\circ$, das der l-Verb. $[\alpha]_D = -53,4^\circ$ in Chlflsg. Erwärmt man die Lsgg. der Jodide in Chlf., oder läßt man sie drei Tage stehen, so verschwindet die Drehung völlig; beim Abdampfen erhält man das äusserlich kompensierte Jodid in reinem Zustand, so daß die Inversion zurückzuführen ist auf eine Spaltung in tertiäre Base und Benzyljodid. Aus A. kristallisieren die Verbb., ohne Inversion zu erleiden. Ebenso verhalten sich die entsprechenden Bromide, und geht ihre Inversion in Chlflsg. weniger schnell vor sich. Für sie beträgt $[\alpha]_D = +64,1^\circ$, resp. $-65,0^\circ$ in Chlf.

d-Benzylphenylallylmethylammoniumnitrat, $C_7H_7 \cdot N(C_6H_5)(C_6H_5)(CH_3)NO_3$, bildet farblose Krystalle vom F. 164—165°. $[M]_D = +165,3^\circ$ in wss. Lsg.

d-Benzylphenylallylmethylammoniumquecksilberjodid, $C_7H_7 \cdot N(C_6H_5)(C_6H_5)(CH_3) \cdot J \cdot HgJ_2$, entsteht beim Erhitzen von d-Jodid mit Merkurijodid in Äthylacetatlsg. Hellgelbe Krystalle vom F. 125—127°. $[\alpha]_D = +24,4^\circ$ in Äthylacetatlsg. Das enantiomorphe Salz schm. ebenfalls bei 125—127° und zeigt $[\alpha]_D = -23,0^\circ$.

Bemerkenswert ist die Beständigkeit der optischen Aktivität dieser asymmetrischen Stickstoffverbb., abgesehen von den Bedingungen, welche Inversion bewirken. Diese Substanzen sind von asymmetrischen Kohlenstoffverbb. gänzlich unterschieden dadurch, daß sie Elektrolyte sind und als solche in wss. Lsg. elektrolytische Dissociation erleiden unter B. eines optisch aktiven Ions, dessen getrennte Wertigkeit an das asymmetrische Atom gebunden ist; sogar unter diesen Bedingungen tritt keine Inversion ein. (Proceedings Chem. Soc. 17. 120—23. 3/6. [31/5.]) FAHRENHORST.

F. D. Chattaway und K. J. P. Orton, *Die symmetrischen Trichlorbromaniline und Chlor- und Bromaminoderivate der Chlorbromacetanilide*. Zwischen den beiden analog konstituierten sym. Chlordibromanilinen wie auch ihren Acetylderivaten und ebenso zwischen den beiden sym. Dichlorbromanilinen besteht eine sehr große Ähnlichkeit. Die Acetylchloraminoderivate sind zur Unterscheidung der isomeren Aniline geeignet, da ihre Schmelzpunkte um mehrere Grade auseinander liegen. Vff. haben eine große Anzahl neuer Verbb. dargestellt.

4-Chlor-2,6-dibromacetanilid $C_6H_2ClBr_2 \cdot NHC_2H_5O$, flache Prismen oder Nadeln. F. 226—227°. Acetylchloramino-4-chlor-2,6-dibrombenzol, $C_6H_2ClBr_2 \cdot NCIC_2H_5O$, kurze vierseitige Prismen v. F. 110—111°. 2-Chlor-4,6-dibromacetanilid, $C_6H_2ClBr_2 \cdot NHC_2H_5O$, flache Prismen oder Nadeln. F. 227°. Acetylchloramino-2-chlor-4,6-dibrombenzol, $C_6H_2ClBr_2 \cdot NCIC_2H_5O$, vierseitige Prismen. F. 99—100°. 2,6-Dichlor-4-bromacetanilid, $C_6H_2Cl_2Br \cdot NHC_2H_5O$, flache Prismen oder Nadeln. F. 214°. Acetylchloramino-2,6-dichlor-4-brombenzol, $C_6H_2Cl_2Br \cdot NCIC_2H_5O$. Prismen vom F. 81°. 2,4-Dichlor-6-bromanilin, $C_6H_2Cl_2Br \cdot NH_2$, Nadeln vom F. 83,5°. 2,4-Dichlor-6-bromacetanilid, $C_6H_2Cl_2Br \cdot NH \cdot C_2H_5O$, flache Prismen oder Nadeln. F. 218°. Acetylchloramino-2,4-dichlor-6-brombenzol, $C_6H_2Cl_2Br \cdot NCIC_2H_5O$, vierseitige Prismen. F. 91—92°. 2,6-Dibromacetanilid, $C_6H_2Br_2 \cdot NHC_2H_5O$. Prismen, F. 208—209°. Acetylchloramino-2,6-dibrombenzol, $C_6H_2Br_2 \cdot NCIC_2H_5O$, kurze Prismen, F. 88°. Acetylbromamino-4-chlorbenzol, $C_6H_3Cl \cdot NBrC_2H_5O$, gelbe Platten. F. 91°. Acetylchloramino-4-brombenzol, $C_6H_3Br \cdot NCIC_2H_5O$, Rhomben. F. 108—109°. Acetylbromamino-2,4-dichlorbenzol, $C_6H_3Cl_2 \cdot NBrC_2H_5O$, gelbe Platten oder Prismen. F. 95—96°. Acetylchloramino-4-chlor-2-brombenzol, $C_6H_3ClBr \cdot NCIC_2H_5O$, vierseitige Prismen vom F. 74—75°. Acetyl-

bromamino-4-chlor-2-brombenzol, $C_6H_3ClBr \cdot NBrC_2H_5O$, gelbe Rhomben vom F. 85—86°. *Acetylchloramino-2-chlor-4-brombenzol*, $C_6H_3ClBr \cdot NClC_2H_5O$, Rhomben oder Prismen. F. 88—89°. *Acetylbromamino-2-chlor-4-brombenzol*, $C_6H_3ClBr \cdot NBrC_2H_5O$, gelbe vierseitige Prismen vom F. 110—111°. *Acetylchloramino-2,4-dibrombenzol*, $C_6H_3Br_2 \cdot NClC_2H_5O$, Rhomben oder Platten. F. 56—57°. *Acetylchloramino-2,4,6-tribrombenzol*, $C_6H_2Br_3 \cdot NClC_2H_5O$, Prismen vom F. 109—110°. Von schon bekannten Verbb. wurden näher unters. *4-Chlor-2,6-dibromanilin*, $C_6H_3ClBr_2 \cdot NH_2$, Nadeln vom F. 97°. *2-Chlor-4,6-dibromanilin*, $C_6H_3ClBr_2 \cdot NH_2$, Nadeln vom F. 95°. *2,6-Dichlor-4-bromanilin*, $C_6H_3Cl_2Br \cdot NH_2$, Nadeln vom F. 92°. (Proceedings Chem. Soc. 17. 124—25. 3/6. [31/5.])

FAHRENHORST.

F. D. Chattaway u. K. J. P. Orton. *Ersatz von Brom durch Chlor in Anilinen*. Bei der Einw. von Tribromanilin ($NH_2 : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6$) auf Acetylchloramino-2,4-dichloracetanilid in Chlflsg. entwickelt sich Br, und es entsteht neben einem Azoderivat und einer gefärbten Substanz 4-Chlor-2,6-dibromanilin. Vf. fanden nun bei der Unters. sym. Chlorbromaniline, daß ein Ersatz des Br durch Cl nur in den Fällen möglich war, wenn das Brom sich ursprünglich in p-Stellung zur Aminogruppe befand. So konnte 2,4-Dichlor-6-bromanilin wohl aus 2-Chlor-4,6-dibromanilin, nicht aber aus 4-Chlor-2,6-dibromanilin erhalten werden.

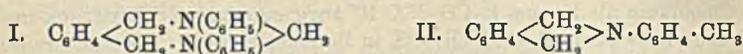
Beim Erhitzen mit Essigsäure im verschlossenen Rohr geben Acetylchloramino-2,4,6-tribrombenzol und ähnliche Derivate der Chlorbrombenzole Brom ab. Reines Chlorbromacetanilid konnte nicht isoliert werden. (Proceedings Chem. Soc. 17. 125. 3/6. [31/5.])

FAHRENHORST.

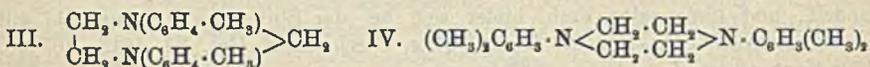
M. Scholtz u. K. Jaross, *Über die Einwirkung von Aldehyden und von Carbonylchlorid auf Diamine*. Wie SCHOLTZ nachgewiesen hat, verläuft die Rk. zwischen 1,4-Dibromiden und primären Aminen je nach der Konstitution der Basen in zwei verschiedenen Richtungen: Ist die Base in o-Stellung zur NH_2 -Gruppe substituiert, so wirken 2 Mol. derselben auf 1 Mol. des Dibromids ein unter B. eines 1,4-Diamins, fehlt der o-Substituent, so entstehen aus je 1 Mol. der Reagenzien cyclische Verbb., z. B. Dihydroisindolderivate. — Ganz ähnlich ist der Verlauf der Rk. zwischen 1,4-Diaminen und Formaldehyd, bezw. dessen Homologen. Aus Diphenyl- und Dip-tolylo-o-xylylendiamin, sowie Äthylendiphenyl-, Äthylendi-m- und -p-tolyldiamin ferner aus Äthylendi-as-m-xylyldiamin (bei welchen Basen das zur NH_2 -Gruppe o-ständige H-Atom nicht substituiert ist) ließen sich mit Formaldehyd leicht cyclische Diaminderivate erhalten, während die Umsetzung bei den entsprechenden o-Tolylverbb. teils nicht eintrat, teils in anderer Richtung erfolgte. — Die mit Acet- u. Propionaldehyd entstehenden Derivate sind schwerer rein zu erhalten und leichter zers. als die mit Formaldehyd sich bildenden. — Von den 1,3-Diaminen reagiert das Trimethylendiphenyldiamin mit Formaldehyd unter B. des N-N-Diphenylhexahydropyrimidins (SCHOLTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2253; C. 99. II. 708); dagegen blieb eine Rk. zwischen Trimethylendi-o- u. merkwürdigerweise auch zwischen Trimethylendi-p-tolyldiamin (BISCHOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 3257; C. 99. I. 428) u. Formaldehyd aus. Im Gegensatz hierzu reagierte jedoch das Trimethylendi-p-tolyldiamin genau so wie Trimethylendiphenyldiamin bei Anwendung von (Acet- und) Propionaldehyd; es entstanden aus äquimolekularen Mengen der Reagenzien je zwei verschiedene cyclische Amine, von welchen das eine ein doppelt so großes Mol.-Gew. als das andere besaß. — Bei der Einw. des Phosgens auf Äthylendiaminderivate entstanden cyclische Harnstoffe und Dichloride von Carbaminsäuren teils ausschließlich, teils neben einander, ohne daß die Ggw. von o-Substituenten sich in einheitlicher Weise geltend gemacht hätte.

Einwirkung von Aldehyden auf Diamine. *Methylendiphenyl-o-xylylendiamin* (I.) wird gewonnen, wenn man eine alkoh. Lsg. des Diphenyl-o-xylylendiamins

mit 40%iger wss. Formaldehydsg. bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann zum Sieden erhitzt; Nadeln aus viel A.; F. 196°. — *Di-p-tolyl-o-xylylendiamin*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2$, läßt sich, neben viel *p-Tolyldihydroisoindol* (II.), durch



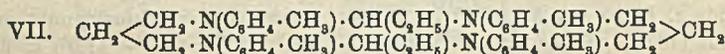
einstündiges Kochen von 5 g o-Xylylenbromid mit 20 g p-Toluidin in A. bereiten; Blättchen aus A.; F. 112°. — Liefert mit Formaldehyd *Methylendi-p-tolyl-o-xylylendiamin*, $C_{28}H_{34}N_2$; Blättchen aus A.; F. 159—160°. — Das Di-o-tolyl-o-xylylendiamin war mit Formaldehyd nicht in Rk. zu bringen. — Die drei Äthylenditolyldiamine wurden nach der von SCHILTOW für die o-Verb. angegebenen Methode durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. des betreffenden Toluidins mit je 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid und trockener Soda auf 140° dargestellt. — *Di-p-tolyltetrahydroglyoxalin* (III.) aus Äthylendi-p-tolyldiamin und Formaldehyd in A.; Tafeln aus A.; F. 176°; wl. in Ä., k. A.; ll. in h. A., Bzl., Aceton, Eg. — *Di-m-tolyltetrahydroglyoxalin*, $C_{17}H_{20}N_2$. Prismen; F. 100—101°; ll. in h. A., Bzl., Aceton. — Aus Äthylendi-o-tolyldiamin und Formaldehyd bildete sich ein in A. unl., dunkles Öl, aus welchem keine charakterisierbare Substanz zu isolieren war. — Durch Erhitzen von *as-m-Xylidin* mit Äthylenbromid und Soda auf 140° entstand, neben geringen Mengen *Di-as-m-xylylpiperazin* (IV.); Blättchen; F. 150°; zwl. in A.), das *Äthylendi-as-m-xylyldiamin*, $(CH_2)_2C_6H_3 \cdot$



$NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$; Nadeln; F. 71°; vgl. SENIER, GOODWIN, Proceedings Chem. Soc. 16. 228; C. 1901. I. 384. — Letzteres gab mit Formaldehyd wie die o-Tolylverb. ein nicht charakterisierbares Prod. — *2-Methyl-1,3-di-m-tolyltetrahydroglyoxalin* (V.) aus Äthylendi-m-tolyldiamin und Acetaldehyd; Nadeln; F. 83°; wenig beständig; wird von Salzsäure unter Abspaltung von Acetaldehyd zers. — *2-Äthyl-1,3-p-tolyhexahydropyrimidin* (VI.) scheidet sich, neben der in Ä. wl. Verb. VII. ab,



wenn eine mit Propionaldehyd versetzte, alkoh. Lsg. von Trimethylendi-p-tolyldiamin mehrere Stunden sich selbst überlassen bleibt; weißes Pulver aus Ä. + A.; F. 98°; ll. in Ä., Bzl.; swl. in A. — *Verbindung* $(C_{20}H_{28}N_2)_2$ (VII.). Kurze Prismen aus



Bzl.; F. 268°, nachdem bei 230° Bräunung eingetreten ist; wl. in Ä. — Auch mit Trimethylendiphenyldiamin liefert Propionaldehyd zwei durch ihre verschiedene Löslichkeit in Ä. trennbare Substanzen, die jedoch nicht völlig rein zu erhalten waren: Amorphes Pulver, F. ca. 90°, ll. in Ä. u. mkr., in Ä. wl. Prismen aus Bzl., F. 250°.

II. Einwirkung von Carbonylchlorid auf Diamine (vgl. SCHOLTZ, l. c.). *Di-o-tolyläthylendicarbaminsäurechlorid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot Cl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot Cl) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus Äthylendi-o-tolyldiamin und Phosgen in Bzl.-Toluol; Nadeln aus A.; F. 163°. — Giebt mit Na-Äthylat in A. das *Di-o-tolyläthylendiurethan*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(COOC_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; Krystallpulver aus A. + W.; F. 79°; sll. in A. — Aus Äthylendi-m-tolyldiamin bildet sich, neben dem in A. sll.

Chlorid, der *Äthylendi-m-tolylharnstoff*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; glänzende Blättchen; F. 146°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1504—13. 8/6. [9/5.] Chem. Inst. der Univ. Breslau.)

STELZNER.

Julius Stieglitz u. E. E. Slosson, Zur Konstitution der Acylhalogenalkylamide. Für die bei der Einw. der Halogene, bezw. der unterchlorigen und unterbromigen S. auf Acylalkylamine, $R \cdot CO \cdot NH \cdot R'$, entstehenden Acylhalogenalkylamide wird von den meisten Chemikern die Formel $R \cdot CO \cdot NX \cdot R'$ angenommen, nur COMSTOCK hat bisher auch die tautomere Form $R \cdot C(N \cdot R) \cdot OX$ in Betracht gezogen. Eine sichere Entscheidung darüber, ob hier in der That Stickstoffhalogenverb. oder Analoge der Imidoäther vorliegen, schien u. a. mit Rücksicht auf eine eventuelle Aufklärung der BECKMANN'schen Umlagerung, bei welcher derartige Körper als Zwischenprodd. auftreten können, von Wichtigkeit. — Es zeigte sich, daß die Acylhalogenaminobenzole, $R \cdot CO \cdot NX \cdot C_6H_5$, deren Halogenatom bekanntlich so leicht in den Benzolkern wandert, mit KCN keine Cyanide, sondern unter Ersatz des Halogens durch Wasserstoff, Acylanilide, $R \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, liefern. Bei der Einw. von Zinkalkylen tritt ebenfalls Reduktion ein, während man eine Alkylierung erwarten durfte. — Bei Alkylierungsverss. der Acylhalogenamide, $R \cdot CO \cdot NH \cdot X$, mit Diazomethan wurden keine Acylhalogenalkylamide erhalten; *Benzoylchloramid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot Cl$, gab mit Diazomethan *Chlorimido-benzoesäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot C(N \cdot Cl) \cdot OCH_3$. — Daß die Konstitution der Arylhalogenalkylamide trotzdem der meist gebräuchlichen Formel $R \cdot CO \cdot NCl \cdot R'$ entspricht, schliesen die Vff. aus Folgendem: *Acetylamylamin*, $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_{11}$, wird von unterchloriger S. in *Acetylchloramylamin*, $CH_3CO \cdot NCl \cdot C_6H_{11}$ (scharf riechendes, nicht unzers. destillierbares, gegen Eg. und k. W. ziemlich beständiges Öl), umgewandelt, und diese selbe Verb. bildet sich bei der Einw. von Acetanhydrid auf *Amylchloramin*, $C_5H_{11} \cdot NH \cdot Cl$, in Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1613—16. 8/6. [2/5.] Kent. Chem. Lab. Univ. of Chicago.)

STELZNER.

P. Gordan u. L. Limpach, Über einige Beziehungen zwischen physikalischen Konstanten und Konstitution bei Aminverbindungen des Benzols. Bei der Substitution des Benzolwasserstoffs in Form- u. Acetaniliden durch Methylgruppen können 38 Verb. erhalten werden. Diese kann man anordnen nach der Zahl ρ der substituierenden Gruppen und ebenso nach ihren relativen Stellungen, die Art der Abhängigkeit ihrer Schmelzpunkte durch Vergleichung der experimentell bestimmten Werte erkennen und das Mittel D der Schmelzpunkte einer isomeren Reihe aus ρ berechnen. Dann findet sich in jeder isomeren Reihe wenigstens ein Glied, dessen F. ganz oder nahezu identisch ist mit dem mittleren Wert, während die Schmelzpunkte der anderen Glieder nach oben und unten differieren, und zwar derart, daß, wenn eine Verb. einen beträchtlich über D liegenden Schmelzpunkt hat, derjenige einer anderen Verb. derselben Reihe ebensoweit unter D liegt. In der Reihe der Acettoluide z. B. ist das Mittel $D = 106,5^\circ$. Dieses ist der Schmelzpunkt des 1:2-Acettoluids (107°), während die 1:3-Verb. bei $65,5^\circ$ (Differenz $- 41,0^\circ$) u. die 1:4-Verb. bei 147° (Differenz $+ 40,5^\circ$) schm. Die Schmelzpunkte sind höher, wenn beide o-Stellungen, und niedriger, wenn m- oder m- und p-Stellungen besetzt sind. Sie scheinen hauptsächlich durch die o- oder Nachbarstellung bestimmt zu werden, eine Ansicht, welche durch die Theorie der „Invarianten“ vertreten wird. (Proceedings Chem. Soc. 17. 154—55. 17/6. [15/6.]

FAHRENHORST.

A. Mouneyrat, Verwandlung der α -Aminosäure in Phenylhydantoine. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 556—59. 20/5. — C. 1900. II. 857. 1208.) HESSE.

R. H. Pickard u. W. Carter, Reaktionen der Hydroxyoxamide. Hydroxyoxamid und seine Monophenyl-, p-Tolyl-, α - und β -Naphthyldeivate, $RNH \cdot CO \cdot CONHOH$, reagieren wie Hydroxamsäuren und liefern wie diese bei entsprechender Behandlung in quantitativer Ausbeute substituierte Biurete, Carbonyldicarbamide u. Allophanate. Vff. beschreiben die monosubstituierten Phenyl-, p-Tolyl-, α - und β -Naphthylbiurete, die analog substituierten Allophansäureäthylester u. die sym. disubstituierten Carbonyldicarbamide $CO(NHCONHR)_2$.

Das von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 801; C. 34. I. 865) beschriebene Acetat der Oxaldihydroxamsäure ist jedenfalls ein Diacetat. Es zeigt Säureeigenschaften; seine Lsg. in Na_2CO_3 enthält nach dem Erwärmen kleine Mengen Hydrazin. (Proceedings Chem. Soc. 17. 123. 3/6. [31/5.]) FAHRENHORST.

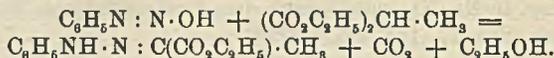
R. E. Doran, *Die Einwirkung von Bleithiocyanat auf die Chlorkohlensäureester. Teil II. Carboxymethyl- und Carboxyamylthiocarbamide und ihre Derivate.* Nachdem Vf. früher (J. Chem. Soc. London 69. 324; C. 96. I. 1226) das Carboxyäthylthiocarbamid und seine Derivate beschrieben hat, beschäftigt er sich nun mit dessen Methyl- u. Amylhomologen. Versuche, die Muttersubstanzen zu isolieren, wurden nicht gemacht, sondern hauptsächlich die Thiocarbamide, Thioharnstoffe und Thiocarbamate dargestellt. *ab-Carboxymethylphenylthiocarbamid*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, weiße Nadeln, F. 158°. *ab-Carboxymethylbenzylthiocarbamid*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, Nadeln vom F. 134°. *ab-Carboxymethyl-o-tolylthiocarbamid*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, Nadeln F. 172°. *ab-Carboxymethyl-p-tolylthiocarbamid*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, kurze Prismen, F. 158°. *ab-Carboxymethyl- α -naphthylthiocarbamid*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$, Nadeln vom F. 193°. *ab-Carboxymethyl- β -naphthylthiocarbamid*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$, kleine Nadeln, F. 184°. *ab-Carboxymethylmethylthiocarbamid*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$, Nadeln, F. 146°. *ab-Carboxymethyläthylthiocarbamid*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, Nadeln, F. 86°. *ab-Carboxymethylisobutylthiocarbamid*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_9$, lange Prismen, F. 83°. *Carboxymethylthioharnstoff*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{NH}_2)\text{SH}$, kurze Prismen, F. 166°. *Carboxymethylpiperidylthioharnstoff*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{SH})\cdot\text{N}:\text{C}_6\text{H}_{10}$, Nadeln vom F. 97°. *Carboxymethylphenylsemithiocarbamid*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{SH})\cdot\text{N}:\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, glänzende Platten, F. 180°. *Carboxymethylthiocarbaminsäuremethyl-ester*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{OCH}_3$, Nadeln vom F. 46°. *Carboxymethylthiocarbaminsäureäthylester*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, Nadeln, F. 83°. *Carboxymethylthiocarbaminsäurebenzylester*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{OCH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, weiße Nadeln, F. 103°.

Derivate des Carboxyamylthiocarbamids: *ab-Carboxyamylphenylthiocarbamid*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, weiße Nadeln, F. 97—98°. *ab-Carboxyamyl-o-tolylthiocarbamid*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, weiße Nadeln vom F. 96—97°. Carboxyamylthioharnstoff wurde in zu geringer Menge erhalten, um ihn genügend zu identifizieren. (Proceedings Chem. Soc. 17. 130. 3/6. [31/5.]) FAHRENHORST.

H. Défournel, *Einwirkung des Saccharins auf Phenylhydrazinharnstoff.* Saccharin reagiert nicht mit Harnstoff, wohl aber mit Phenylhydrazinharnstoff (CAZENEUVE, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 280; C. 1901. I. 687), wenn man zur kalt gesättigten Lsg. eines Mol. Saccharin in Holzgeist 1 Mol. Phenylhydrazinharnstoff giebt und erwärmt, bis Lsg. erfolgt; beim Erkalten krystallisiert eine schwach rosa gefärbte Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_5\text{S}$ (Formel nebenstehend), die man beim Umkrystallisieren aus Holzgeist in weißen, spröden, nicht süß schmeckenden Nadeln erhält, welche bei 98° ohne Zers. schmelzen u. sich leicht an der Luft unter Rosafärbung oxydieren. Versetzt man die wss. Lsg. der Verb. mit H_2SO_4 oder kocht sie längere Zeit, so spaltet sich o-Sulfaminbenzoesäure ab. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 604—6. 5/6. Lyon. Organ. chem. Lab. d. med. Fakultät.) HELLE.

G. Favrel, *Wirkung der Alkylmalonsäureester auf die Diazochloride.* Eine alkoh. Lsg. von Methylmalonsäureester reagiert bei 0° auf eine wss. essigsäure Diazobenzolsg. unter Abscheidung eines gelben Öles, welches bei der Behandlung mit verd. Natronlauge zum Teil erstarrt. Beim Umkrystallisieren des fest gewordenen Anteils aus sd. A. schieden sich gelbe Nadeln von Phenylhydraxon- α -brentraubensäureäthyl-

ester (*Phenyl- α -axopropionsäureäthylester*) vom F. 117—118° ab. Die Rk. läßt sich durch folgende Gleichung erklären:



Ersetzt man das Diazobenzol durch Diazo-p-toluol, so entsteht der *p-Toluyldiazoxon- α -brenztraubensäureäthylester* (*p-Toluyldiazoxopropionsäureäthylester*) vom F. 106—107°. Aus Diazobenzol und Äthylmalonsäureester erhält man unter den gleichen Versuchsbedingungen *Phenylhydrazon- α -buttersäure* (*Phenyl- α -axobuttersäure*) vom F. 151—152°, aus Diazo-o-toluol die *o-Toluyldiazoxon- α -buttersäure* vom F. 148 bis 149°. — Die Alkylmalonsäureester reagieren also mit den Diazochloriden in gleicher Weise, wie die substituierten Cyanessigsäureester, wobei an Stelle der Nitrile die entsprechenden SS. oder Ester entstehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1336—38. [3/6.*]) DÜSTERBEHN.

Richard Möhlau und Ernst Kegel, *Zur Charakteristik der Oxyazokörper*. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1900. II. 1. Hälfte. 74—76. — C. 1900. II. 1104.)

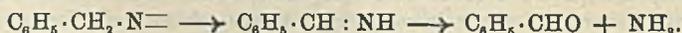
ROTH.

Richard Möhlau und Max Heinze, *Zur Charakteristik der Amidoazokörper*. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1900. II. 1. Hälfte. 76—79. — C. 1901. I. 1044.)

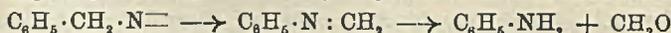
ROTH.

Th. Curtius u. A. Darapsky, *Über Benzylazid*. *Benzylazid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$, gewonnen aus Nitrosobenzylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{NH}_2$, durch Wasserabspaltung (vergl. CURTIUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2562; C. 1900. II. 896; WOHL und OESTERLIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2741; C. 1900. II. 895) wird durch Alkalien nicht angegriffen; dafs es trotzdem die Konstitution eines Esters der Stickstoffwasserstoffsäure hat, erhellt aus seiner B. aus Stickstoffsilber u. Benzyljodid. Durch verd. Mineralsäuren wird 1 Mol. Stickstoff abgespalten und der Rest $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \equiv$ in verschiedener Weise verändert. Es erfolgt:

1. Umlagerung zu Iminobenzaldehyd und Hydrolyse desselben zu Benzaldehyd und Ammoniak:

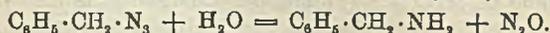


2. Umlagerung zu Methylanilin u. Hydrolyse desselben zu Anilin u. Formaldehyd:



(indirekte Umwandlung von Toluol in Anilin). Formaldehyd u. Anilin kondensieren sich dann gröfstenteils zu einer gelben Base (s. u. a. RAIKOW, Chem.-Ztg. 20. 306; C. 96. I. 1104).

3. Bildung von Benzylamin, wahrscheinlich durch Hydrolyse:



4. Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure, eine Hydrolyse, die durch Alkalien nicht eintritt.

Experimentelles. Darst. des *Benzylazids*. A. Aus Benzylhydrazin. *Benzaldazin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wird zu Benzylbenzalhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, reduziert, das mit Salzsäure gespalten wird in Benzaldehyd und Benzylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ (vgl. J. pr. Chem. [2] 62. 90; C. 1900. II. 668). Dichlorhydrat, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$. B. bei der Spaltung des Hydrazons mit überschüssiger Salzsäure; dicke, kurze Prismen aus A.; Zers. bei 145°; in A. zwl. Zur Gewinnung des *Nitrosobenzylhydrazins* wird reines Benzylhydrazinmonochlorhydrat in überschüss. w. Natriumnitritlg. eingetragen. Krystalle aus W. Ausbeute 76%. Giebt mit FeCl_3 eine Violettfärbung. Liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure *Benzylazid*,

das mit Wasserdampf abgeblasen wird. Ausbeute 82%. — B. Aus Stickstoffsilber u. Benzyljodid; die B. erfolgt in k. Ä. momentan unter Abscheidung von AgJ. Ausbeute 80,9%. Leicht bewegliches, farbloses Öl, Kp_{11} . 74°. Ist mit Ätherdämpfen flüchtig. Wird beim Kochen mit W., A. u. alkoh. Kali nicht angegriffen (Benzylchlorid giebt damit glatt Benzyläthyläther); auch Bleinitrat ist ohne Einw. Konz. Schwefelsäure reagiert explosionsartig; mit dem gleichen Volum W. verd. S. entwickelt bei gelindem Erwärmen genau 1 Mol. Stickstoff; daneben zeigt sich Formaldehyd, Benzaldehyd, Ammoniak, Anilin, Benzylanilin (getrennt durch das Carbonat) und eine gelbe, amorphe Base; verkohlt gegen 250° ohne F.; löst sich in Mineralsäuren mit roter Farbe; läßt sich diazotieren u. kuppeln. Dieselbe Base wurde aus Anilin u. Paraformaldehyd mit Schwefelsäure gewonnen. Benzalazid ist gegen konz. Salzsäure viel beständiger, giebt aber bei längerem Kochen damit dieselben Produkte, wie mit Schwefelsäure. (J. pr. Chem. [2] 63. 428—44. 3/6. [April.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

RASSOW.

Berthold Rassow, *Studien über Hydrazoverbindungen. I.* Georg Friedel und Berthold Rassow, *Die Reduktionsprodukte von o- und p-Nitrobiphenyl und die Produkte der Umlagerung der Hydrazobiphenyle.* Das von J. ZIMMERMANN beschriebene *p-Hydrazobiphenyl* (F. 247°) nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als es gegen w. Salzsäure beständig sein soll, während alle anderen aromatischen Hydrazoverb. sich damit entweder umlagern oder (wie das *p-Dichlorhydrazobenzol*) in Amin und Azoverb. spalten. Die Neuunters. klärte diese Anomalie dahin auf, daß *p-Hydrazobiphenyl* eine äußerst leicht oxydierbare Verb. vom F. 167—168° ist, die durch w. Salzsäure zu *p-Azobiphenyl* (F. 249°) und *p-Aminobiphenyl* gespalten wird. Das von ZIMMERMANN untersuchte Prod. war demnach hauptsächlich *p-Azobiphenyl*, dessen Beständigkeit gegen Salzsäure einleuchtet. Das ganz gleichartige Verhalten von *p,p'*-Dichlorhydrazobenzol u. *p,p'*-Diphenylhydrazobenzol (*p-Hydrazobiphenyl*) ist ein neuer Beweis für die negative Natur der Phenylreste.

o-Nitrobiphenyl wird durch alkoh. Kali zu *o-Azobiphenyl* (F. 157—158°) reduziert, dieses liefert mit Schwefelammonium glatt *o-Hydrazobiphenyl*, F. 182°, eine ziemlich beständige Verb., die durch Eisenchlorid zu *o-Azobiphenyl* oxydiert u. durch Salzsäure zu *Diphenylbenzidin* umgelagert wird.

Experimentelles. I. Darst. von *p*- und *o*-Nitrobiphenyl. Darst. von *Biphenyl*, $C_6H_5 \cdot C_6H_5$, am besten nach GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1226) aus Benzoldiazoniumsulfat durch Kupfervitriol u. Zinkstaub. Die Nitrierung in Eg. liefert glatt *p-Nitrobiphenyl*, während *o-Nitrobiphenyl* leicht ölig ausfällt und erst nach Vertreibung unveränderten Biphenyls durch Wasserdampf gut krystallisiert; F. 37°.

II. Derivate des *p*-Nitrobiphenyls. *p-Hydrazobiphenyl*, $C_{12}H_{11}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. B. Aus *p*-Nitrobiphenyl durch Zinkstaub und alkoh. Kali; Filtration und Umlösen aus Ä. in Kohlensäureatmosphäre. Aus *p*-Azobiphenyl durch alkoh. Schwefelammonium bei 115—125°. Farblose, atlasglänzende Blättchen, F. 167—169°. In W. unl., in A. u. Eg. wl., in Ä. u. Bzl. ll. Oxydiert sich, besonders in feuchtem Zustande, an der Luft momentan zu *p*-Azobiphenyl. Wird durch konz. Salzsäure bei 100° gespalten in *p*-Azobiphenyl u. *p*-Aminobiphenyl. *p-Aminobiphenyl*, $C_{12}H_{11}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. B. Aus *p*-Azobiphenyl durch 1 Mol. Zinnchlorür in sd. alkoh.-salzsaurer Lsg. Farblose, silberglänzende Blättchen aus W., F. 53°. In h. W. und k. organischen Mitteln ll. $C_{12}H_{11}N \cdot HCl$; farblose Blättchen; in konz. Salzsäure unl. $(C_{12}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$; goldgelbe, silberglänzende Blättchen. $(C_{12}H_{11}N)_2 \cdot H_2SO_4$; farblose, glänzende Nadelchen, in k. W. wl. — *p-Oxybiphenyl*, $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus *p*-Aminobiphenyl durch Diazotieren u. Kochen mit W. (nebenher entstehen gelbe Nadeln, F. 60—65°). Farblose Nadeln, sublimiert; F. 164—165°. — *Benzoxat des p-Oxybiphenyls*, $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$.

B. Durch Benzoylchlorid und Natronlauge. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 147 bis 148°. — *p*-Aminobiphenyl liefert mit sd. Essigsäureanhydrid ein Gemisch verschiedener Verb., das durch Lg. und verd. Methylalkohol getrennt wird. *Diacetyl-p-aminobiphenyl*, $C_{16}H_{16}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. Farblose Nadeln aus Lg., F. 120°. In Lg. ll. — *Acetyl-p-aminobiphenyl*, $C_{14}H_{14}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Farblose Krystalle aus verd. Holzgeist, F. 170–171°. In Aceton und Holzgeist sl. Außerdem entsteht eine Verb. F. 148° (Acetat?). — *Dibiphenylthioharnstoff*, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2OS$. B. Durch CS_2 und Natronlauge. Kleine, glänzende Blättchen aus Amylalkohol, F. 227,5°. In W. u. Bzl. unl., in Eg. wl.

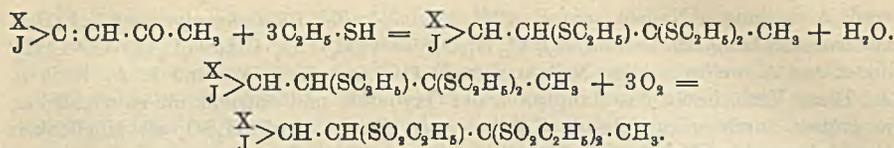
III. Derivate des *o*-Nitrobiphenyls. *o*-Azoxybiphenyl, $C_{14}H_{10}ON_2 = (C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 - N^+ - N^- - C_6H_4 \cdot (C_6H_5)_2$. Darst. Aus *o*-Nitrobiphenyl durch über-

schüssiges alkoh. Kali neben einem braunen, amorphen Körper; Ausbeute 55,8% der Theorie. GroÙe, gelbe Krystalle aus Aceton, F. 157–158°. In A., Ä., Essigester, Chlf., PAe. ll. — *o*-Hydrazobiphenyl, $C_{14}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. B. Aus *o*-Azoxybiphenyl durch alkoh. Schwefelammonium bei 110–125°. Farblose Nadeln aus A., F. 182°. In k. A. wl. Färbt sich an der Luft allmählich rosa. — *m,m'*-Diphenylbenzidin, $H_2N \cdot C_6H_3(C_6H_5) \cdot C_6H_3(C_6H_5) \cdot NH_2$. B. Aus *o*-Hydrazobiphenyl durch Salzsäure bei 100°. GroÙe, glänzende Blätter aus A. durch W., F. 151°. In organischen Mitteln ll. (Darst. auch aus *o*-Azoxybiphenyl durch Zinnchlorür in sd. A.). $C_{24}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$; groÙe, sternförmig gruppierte Nadeln aus Salzsäure; in W. wl. ($C_{24}H_{20}N_2 \cdot HCl$), $PtCl_4$; gelbe Blättchen. — *Diacetyldiphenylbenzidin*, $C_{28}H_{24}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(C_6H_5) \cdot C_6H_3(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Nicht durch Kochen mit Acetylchlorid (dabei entstehen Acetate?, F. 224–227°), aber durch Thioessigsäure bei 100°. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 245–246°. — Die Darst. des Diphenylbiphenyls gelang nicht. Mit CS_2 entsteht aus Diphenylbenzidin ein *cyklischer Thioharnstoff*, gelbe Krystallm., F. 195–196°, in allen Mitteln unl. — *o*-Azobiphenyl, $C_{14}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. B. Aus der Hydrazoverb. durch Eisenchlorid in sd. A. Purpurrote Nadeln aus A., F. 144,5°. (J. pr. Chem. [2] 63. 444 bis 465. 3/6. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.)

RASSOW.

Th. Posner, *Zur Kenntnis der Disulfone. VI. Über Sulfonylderivate ungesättigter Ketone*. Vf. hat im Anschluss an seine früheren Arbeiten (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1239. 2749. 2801. 33. 2983; C. 99. I. 1274. II. 999. 1055. 1900. II. 1208). Die Einw. vom Merkaptan auf ungesättigte Ketone studiert, um den Einfluss einer oder mehrerer doppelten Bindungen im Molekül auf die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe u. das Verhalten zweier doppelt gebundener Kohlenstoffatome gegen Merkaptan zu untersuchen. In den Kreis der Unters. wurden von aliphatischen Ketonen Mesityloxyd, $(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH_3$, und Phoron, $(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2$, von aromatischem Benzylidenacetone, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, Dibenzylidenacetone, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, Benzylidenacetophenone, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, u. Dypnone, $(C_6H_5)_2C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, gezogen. Es zeigte sich, dass das Verhalten der Ketogruppe durch die Anwesenheit doppelter Bindungen nicht beeinflusst wird. Sie reagierte in allen Fällen mit Merkaptan in gewohnter Weise unter B. von Merkaptole, welche sich leicht zu Disulfonen oxydieren ließen. Nur bei dem Benzalacetophenon wurde eine Rückbildung der Ketogruppe bei der Oxydation des Merkaptols beobachtet.

Ganz anders dagegen ist das Verhalten doppelt gebundener Kohlenstoffatome gegen Merkaptan. In den einfach ungesättigten Ketonen reagiert die doppelte Bindung analog den Beobachtungen, welche Vf. früher bei doppelten Bindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gemacht hat, addierend unter B. von Trisulfonen nach der Gleichung:



In den doppelt ungesättigten Ketonen dagegen bleiben die Doppelbindungen bei der Einw. von Merkaptan völlig intakt, und es reagiert die Ketogruppe in normaler Weise unter B. von zweifach ungesättigten Disulfonen. Ein Unterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Ketonen trat bei diesen Rkk. nicht hervor. Die erhaltenen ungesättigten Disulfone reagieren bei längerer Einw. von Brom unter B. von Substitutionsprodd., welche wahrscheinlich durch Addition von zwei Atomen Br u. darauf folgende Abspaltung eines Moleküls HBr entstanden sind. Die Additionsfähigkeit doppelter Bindungen scheint durch die Nachbarschaft von Sulfongruppen zwar nicht aufgehoben, aber doch geschwächt zu werden.

Mesityloxyd. Durch Einw. von gasförmiger HCl auf ein Gemisch von Mesityloxyd und Äthylmerkaptan entsteht *3,4,4-Trithioäthyl-2-methylpentan* (*Mesityloxydesquimerkaptol*), ein leichtes Öl, das durch KMnO_4 zu *3,4,4-Triäthylsulfon-2-methylpentan* (*Mesityloxydtrisulfon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, oxydiert wird. Letzteres krystallisiert aus h. W. in rhombischen, stark doppelbrechenden Krystallen, F. 100° . Zl. in A., wl. in k. W. Brom wirkt auf das Trisulfon auch bei langem Stehen in Eg.-Lsg. nicht ein. Phoron. Aus *4-Dithioäthyl-2,6-dimethylhepta-2,5-dien* (*Phoronmerkaptol*), $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$, einem schwach gefärbten Öl, entsteht bei der Oxydation *4-Diäthylsulfon-2,6-dimethylhepta-2,5-dien* (*Phorondisulfon*), $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$, Krystalle aus A. vom F. 101° , ll. in h. A., swl. in W. Diese Verb. reagiert bei mehrträglichem Stehen mit Br in Eg.-Lsg. unter B. von *Dibromphorondiäthylsulfon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2 \cdot \text{Br}_2$, dessen Entstehung wahrscheinlich auf die Addition von 4 Atomen Br u. darauf folgende Abspaltung von 2 Molekülen HBr zurückzuführen ist. Unter dieser Annahme besitzt es die Konstitution $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CBr} \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$. Es bildet Krystalle aus absolutem A. vom F. $139-140^\circ$.

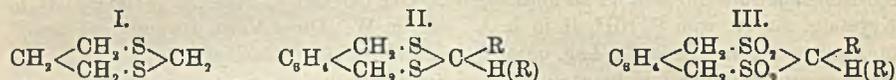
Monobenzylidenacetone. Diese Verb. kondensiert sich mit Merkaptan in Eg.-Lsg. unter Einw. von Chlorzink zu *2,2,3-Trithioäthyl-4-phenylbutan* (*Benzylidenacetonesquimerkaptol*), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welches oxydierbar ist zu *2,2,3-Triäthylsulfon-4-phenylketon* (*Benzylidenacetontrisulfon*), $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{S}_3\text{O}_6 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Nadeln aus A. vom F. 154° , zwl. in k. A., unl. in W., welche von Br nicht angegriffen werden. Dibenzylidenacetone. *3-Dithioäthyl-1,5-diphenylpenta-1,4-dien* (*Dibenzylidenacetonemerkaptol*), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wird durch KMnO_4 oxydiert zu *3-Diäthylsulfon-1,5-diphenylpenta-1,4-dien* (*Dibenzylidenacetondisulfon*), $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, einem mikrokrystallinischen Pulver aus A. vom F. 142° , sl. in h. A., swl. in W. Lässt man auf diese Verb. Brom wirken, so reagiert nur eine Doppelbindung unter B. von *Monobromdibenzylidenacetondiäthylsulfon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{S}_2\text{Br}$, welches aus A. in weißen Nadelchen vom F. 173° krystallisiert.

Benzylidenacetophenone. Das auf gewöhnlichem Wege dargestellte, *1,1,2-Trithioäthyl-1,3-diphenylpropan* (*Benzylidenacetophenonesquimerkaptol*), $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{S}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, zeigt bei der Oxydation ein besonderes Verhalten, indem ein Teil zum normalen Trisulfon oxydiert wird, ein anderer dagegen unter Rückbildung der Ketogruppe in ein Monosulfon übergeht. Beide Verbb. lassen sich durch Krystallisation und A. trennen, worin das Monosulfon schwer, das Trisulfon ll. ist. *1,1,2-Triäthylsulfon-1,3-diphenylpropan* (*Benzylidenacetophenontrisulfon*), $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{S}_3\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, krystallisiert aus wenig

verd. A. in langen Nadeln vom F. 125°. *2-Äthylsulfon-1,3-diphenylpropan-1-al* (*Benzylidenacetophenonketomonosulfon*), $C_{17}H_{18}O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, bildet aus A. weisse, seidige Nadeln vom F. 156°, zwl. in k. W. und k. A., ll. in h. A. Diese Verb. bildet das Hauptprod. der Oxydation und entsteht um so reichlicher, je grösser durch unzureichende Kühlung und Zusatz verd. H_2SO_4 die Möglichkeit hydrolysirender Wirkung der $KMnO_4$ -Lsg. gemacht wird.

Dypnon. Die Verb. kondensiert sich mit Merktan nur unter Einw. von Chlorzink. *1,1,2-Trithioäthyl-1,3-diphenylbutan* (*Dyppnonesquimerkaptol*), $C_{22}H_{30}S_3 = (C_6H_5)CH(CH_3) \cdot CH(SC_2H_5) \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$, bildet ein Öl, welches durch $KMnO_4$ oxydiert wird zu *1,1,2-Triäthylsulfon-1,3-diphenylbutan* (*Dyppnontrisulfon*), $C_{22}H_{30} \cdot S_3O_6 = (C_6H_5)CH(CH_3) \cdot CH(SO_2C_2H_5) \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$. Die Verb. bildet farblose Nadeln aus A. vom F. 120—120,5°, welche in k. W. unl. sind. Ein Nebenprod. konnte hier nicht isoliert werden. Vf. beabsichtigt, die Unteras. fortzusetzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1395—1405. 8/6. [26/4]. Greifswald. Univ.-Lab.) FAHRENHORST.

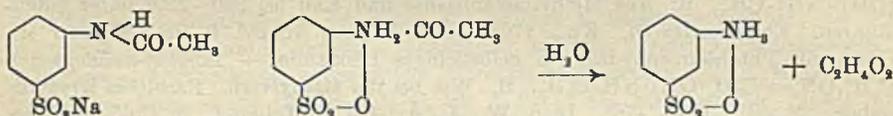
W. Autenrieth u. R. Hennings, *Über schwefelhaltige cyclische Verbindungen*. Nachdem von AUTENRIETH u. WOLFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1368. 1375; C. 99. II. 33. 34) eine Reihe sechsgliedriger, cyclischer Verbb. beschrieben worden sind, welche Derivate des Tetramethylen-1,3-disulfids (I.) darstellen, haben die Vf. jetzt Verbb. mit einem siebengliedrigen, schwefelhaltigen Ringsystem erhalten, indem sie zwischen o-Xylylsulfhydrat, $C_6H_4(CH_2 \cdot SH)_2$, und Aldehyden, bezw. Ketonen vermittelt HCl-Gas eine Kondensation herbeiführten. Diese Xylylenmerkaptale, bezw. Merkaptole sind entsprechend der Formel II. konstituiert und können mittels Permanganat u. Schwefelsäure zu den entsprechenden Disulfonen (Formel III.) oxydiert werden. Letztere sind gegen kochende Kalilauge beständig.



o-Xylylsulfhydrat, $C_6H_4(CH_2 \cdot SH)_2$, besitzt entgegen der Angabe von KÖTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 729) einen aromatischen Geruch. Es ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Das Pb-Salz, $C_6H_4S_2 \cdot Pb$, bildet ein gelbes, amorphes, unl. Pulver. — *Cyko-o-xylylen-1,3-dithio-2-dimethylmethylen* (*o-Xylylenmerkaptol des Acetons*), $C_6H_4(CH_2 \cdot S)_2 : C(CH_3)_2$. B. Man löst 1 Mol.-Gew. o-Xylylsulfhydrat in etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Aceton und leitet durch die Lsg. kurze Zeit HCl-Gas. Auf Zusatz von W. scheidet sich das Kondensationsprod. in festem Zustande ab. Aus A. krystallisiert, bildet es eine weiche aus Blättern bestehende Krystallmasse, die in A., Ä., Chlf. und Bzl. leicht, in PAe. schwerer l. ist. — *Cyko-o-xylylen-1,3-disulfon-2-dimethylmethylen*, $C_6H_4(CH_2 \cdot SO_2)_2 : C(CH_3)_2$. Weisses Krystallpulver. F. über 300°. Swl. — *Cyko-o-xylylen-1,3-dithio-2-phenylmethylen* (*o-Xylylenmerkaptal des Benzaldehyds*), $C_6H_4(CH_2 \cdot S)_2 : CH \cdot C_6H_5$. Weisse Nadeln aus A. F. 170°; zll. in Aceton, Bzl., Chlf., Ä. und h. A. — *Cyko-o-xylylen-2-phenylmethylen-1,3-disulfon*, $C_6H_4(CH_2 \cdot SO_2)_2 : CH \cdot C_6H_5$. Weisse Prismen und Nadelchen aus A. F. weit über 300° (unter Zers.); l. in siedendem Aceton, wl. in A., sonst fast unl. Sehr beständig gegen konz. Schwefelsäure und gegen siedende Kalilauge. Beim Kochen mit gesättigtem Bromwasserstoff entsteht *Cyko-o-xylylen-2-brom-2-phenylmethylen-1,3-disulfon*, $C_6H_4(CH_2 \cdot SO_2)_2 : CBr \cdot C_6H_5$. Blättchen aus Aceton, die bei 268° unter Zers. schm., l. in A., Chlf., Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1772—78. 22/6. [25/5.] Freiburg i. B. Med. Abteil. d. Univ.-Lab.) PRAGER.

A. Piutti, *Über die Derivate von Aminophenolen mit Anhydriden und zwei-basischen Säuren*. Vf. wünscht sich durch die Ankündigung ausgedehnter Arbeiten, welche demnächst erscheinen sollen, dies Gebiet zu reservieren. (Gaz. chim. ital. 31. I. 375—76. Neapel. Chem. Pharm. Univ.-Inst.) FROMM.

R. Gnehm u. Th. Schentz, *Über alkylierte Amidobenzolsulfosäuren und Metaamidphenole*. Während Dialkylmetanilsäuren vielfach als Ausgangsmaterialien für Rhodamine untersucht worden sind, ist über *Monoalkylmetanilsäuren* u. *Alkylbenzylmetanilsäuren* wenig bekannt. Vf. haben diese Verb. durch Alkylierung von Metanilsäure und Sulfonierung von Alkylanilin hergestellt, haben sie sodann benzyliert, u. durch Kalischmelze die zugehörigen Phenole dargestellt. Diese geben mit Phtal säureanhydrid Dialkylrhodamine. I. *Über Alkylierung der Metanilsäure*. Freie Metanilsäure wird von CH_3J und sd. Holzgeist nicht verändert. Aus dem Natriumsalz entsteht durch dieselben Reagenzien ein nicht genauer untersuchtes Alkylderivat. — *Acetmetanilsäure*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{NS}$. B. In Form der Salze aus metanilsauren Salzen durch Acetanhydrid, am besten unter Druck bei 140° . Die freie S. zerfällt unter B. von Essigsäure. Der Unterschied im Verhalten der S. und der Salze bestätigt die Annahme verschiedener Konstitution für die Amidosulfosäuren und ihre Salze:



Acetmetanilsaures Natrium, $\text{Na}\cdot\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{NS} + 2\text{H}_2\text{O}$. Lange, farblose Nadeln aus W. F. $184\text{--}185^\circ$. In h. W. sl., in A. wl., in Ä. unl. — $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{NS})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Glänzende, farblose Nadeln aus W. Zers. über 300° . Löslichkeit wie beim Na-Salz. Die Alkylierung des Natriumsalzes geschieht nur unter Druck und gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppe.

II. *Über das Sulfieren der Monoalkylaniline*. Über die Konstitution der von SMYTH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 1237) und MUNDELIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 1350) hergestellten Methylanilinsulfosäuren ist nichts bekannt. Vf. fand, daß Alkylaniline mit stark überschüssiger hochprozentiger Schwefelsäure bei niedriger Temperatur hauptsächlich m-Säure bilden, daneben entsteht eine isomere p(?) - Säure, die bei höherer Temperatur das einzige Prod. bildet. — *Monomethylanilin* wird erst mit 2 Tln. Oleum (25% ig.), dann mit 3 Tln. Oleum (75%) versetzt, wobei die Temperatur unter 50° bleiben muß, und dann Tage lang stehen gelassen. Die durch das Ba-Salz isolierten Sulfosäuren werden durch fraktionierte Abscheidung aus W. in Nadeln der m-Verb. und ll. Tafeln der isomeren Verb. getrennt. *Monomethylmetanilsäure*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_7(\text{SO}_3\text{H})^1\cdot\text{N}^2\text{HCH}_3$. Lange, weiße Nadeln aus W. Zers. bei $285\text{--}290^\circ$. In A. und Ä. unl., 100 Tle. W. von 15° lösen 7,63 Tle. S. Reagiert nicht mit Lignin. $\text{Na}\cdot\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$. Weißes Krystallpulver; in W. ll., in A. und Ä. unl. $\text{Ba}\cdot(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{NS})_2$. Weißes, krystallinisches Pulver; in W. ll. — *Tafelförmige (p?) -Methylanilinsulfosäure*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$. Farblose, ziemlich große Tafeln, ähnlich der Sulfanilsäure. Zers. bei 244° . In A. und Ä. unl.; 100 Tle. W. lösen bei 13° 28,4 Tle. S. $\text{Na}\cdot\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{NS} + 3\text{H}_2\text{O}$. Farblose Tafeln; in W. zl. $\text{Ba}\cdot(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{NS})_2 + \text{H}_2\text{O}$. Weiße Krystalle. In W. weniger l. als das Na-Salz.

Monoäthylanilin liefert bei der Sulfonierung 45–50% der Theorie Monosulfosäuren. *Monoäthylmetanilsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})^3\text{N}^1\text{H}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Schneeweisse, schöne Nadeln aus W. Zers. bei 294° . 100 Tle. W. von 13° lösen 2,03 Tle. S. $\text{K} = 0,0158$. $\text{Na}\cdot\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS} + 2\text{H}_2\text{O}$; silberglänzende, weiße Blättchen aus W. durch A. und Ä. In W. zll. $\text{Ba}\cdot(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS})_2$; krystallinische M. In W. sl. — *Tafelförmige p(?) -Äthylanilinsulfosäure*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$. Tafeln aus W. Zers. bei 258° . $\text{K} = 0,0126$. 100 Tle. W. lösen bei 13° 10,4 Tle. S. $\text{Na}\cdot\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS} + 3\text{H}_2\text{O}$; gut ausgebildete Tafeln oder Prismen aus W. In W. ll. $\text{Ba}\cdot(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS})_2 + \text{H}_2\text{O}$; wasserhelle Tafeln. $\text{Ag}\cdot\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS} + \text{H}_2\text{O}$; graue, glänzende Tafeln. In Wasser wenig löslich.

III. *Über Alkylbenzylmetanilsäuren und deren Salze*. Die Benzylierung der

monoalkylmetanilsäuren Salze erfolgt in h. wss. Lsg. durch Benzylchlorid u. NaOH oder Ba(OH)₂; die Natriumsalze müssen event. durch Kochsalz abgeschieden werden, die Bariumsalze krystallisieren gut. *Methylbenzylmetanilsäure*, C₁₄H₁₅O₃NS + H₂O = C₆H₄(SO₃H)³.N(CH₃).CH₂.C₆H₅ + H₂O. Farblose Nadeln. 100 Tle. W. von 98,5° lösen 32,55 Tle. S. Na.C₁₄H₁₄O₃NS + 2H₂O. Blättchen oder Nadeln aus W., Krystallkörner aus A. In W. und organischen Mitteln l. Ba.(C₁₄H₁₄O₃NS)₂ + 3H₂O; glänzende, weisse Schuppen aus W. — *Äthylbenzylmetanilsäure*, C₁₆H₁₇O₃NS = C₆H₄(SO₃H).N(C₂H₅).CH₂.C₆H₅. Öl. Na.C₁₆H₁₆O₃NS. Krystalle aus A. In W., A. etc. l. Ba(C₁₆H₁₆O₃NS)₂ + 3H₂O; nadelförmige Prismen aus W. 100 Tle. W. von 98,5° lösen 0,285 Tle.

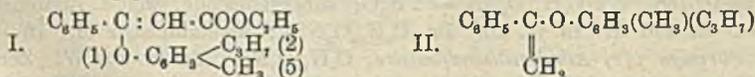
IV. *Über alkylierte m-Amidophenole*. Die Darst. der Alkylamidophenole durch Kalischmelze soll bei möglichst niederer Temperatur ausgeführt werden; sie verläuft langsamer als bei der Metanilsäure selbst. *Methyl-m-amidophenol*, C₇H₉ON = C₆H₄.(OH)¹.N²H.CH₃. B. Aus Methylmetanilsäure und Kali bei 200—220° unter gutem Rühren. Erstarrendes Öl. Kp₁₂. 170°. In h. W., A., Ä., Bzl. ll., in Essigester sil. Gibt mit Phtalsäureanhydrid ein gelbstichiges Rhodamin. — *Äthyl-m-amidophenol*, C₉H₁₁ON = C₆H₄(OH).NH.C₂H₅. B. Wie bei der Methylverb. Farbloses Krystallpulver. F. 62°. Kp₁₂. 176°. In h. W., A., Ä., Bzl. u. Toluol l., in Chlf. u. Essigester ll., in Lg. wl. — *Äthylbenzyl-m-amidophenol*, C₁₅H₁₇ON = C₆H₄(OH).N(C₂H₅).CH₂.C₆H₅. B. Aus äthylbenzylmetanilsaurem Natrium durch schmelzendes Kali bei 240—260°; Ausbeute 60% der Theorie. Allmählich erstarrendes braunes Öl. In A., Ä., Bzl. l., in Essigester und Chlf. ll., in W. fl.

V. *Über Äthyl- und Äthylbenzylrhodamin*. *Phtalein des Äthyl-m-amidophenols*, C₂₃H₂₄O₃N₂. B. Durch Phtalsäureanhydrid bei 180°; Ausziehen der Schmelze mit sd. 1% Salzsäure. Farblose, in W. und Bzl. wl., in A. ll., Chlorid, grünglänzende, prächtig schimmernde Nadeln, in W. mit roter Farbe und orange Fluoreszenz löslich. Der Carboxylester ist der Hauptbestandteil des Rhodamins G. — *Phtalein des Äthylbenzyl-m-amidophenols*, C₃₃H₃₄O₃N₂. B. Aus Äthylbenzyl-m-amidophenol u. Phtalsäureanhydrid bei 170—180°; Extraktion der mit Ammoncarbonat vermischten Schmelze mit Toluol. In Bzl. und Toluol fast farblos l. Salzsäures Salz braunrotes, grünglänzendes Pulver; in W. wl., in A. ll. mit karmoisinroter Farbe u. gelber Fluoreszenz.

VI. *Über Nitrierung des Äthylbenzylanilins*. Salpetersäure liefert mit Alkylanilinen m- und p-Nitroderivate mit Benzylidenanilin nur p-Nitroderivat; wie letzteres verhält sich das Äthylbenzylanilin. *p-Nitroäthylbenzylanilin*, C₁₅H₁₅O₂N₂ = C₆H₄.(NO₂).N(C₂H₅).CH₂.C₆H₅. B. In konz. Schwefelsäure durch 1 Mol. HNO₃ bei 0—+5°. Grosse, warzenförmige, rote Krystalle aus Ä. In W. wl., in organischen Mitteln ll. Gibt mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid einen blauen Farbstoff. (J. pr. Chem. [2] 63. 405—27. 3/6. [25/3.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechnikums.)

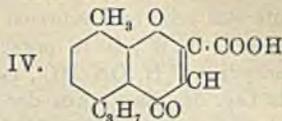
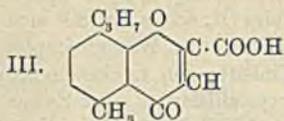
RASSOW.

S. Ruhemann, *Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe V. Homologe der Benzo-γ-pyrone*. Vf. hat in Fortsetzung seiner Unterss. das Verhalten der Chlorfumar- und Phenylpropionsäureester zu Thymol und Carvakrol studiert. Von neuen Verb. stellte er dar *β-Thymoxyzimmtsäureäthylester* (I.), die entsprechende *Säure* (Zersetzungspunkt 138°) und *β-Thymoxyzystrol* (II.). Bei der Einw. von Thymol



auf Chlorfumarsäureäthylester entsteht *Thymoxyzimmtsäureäthylester*. Die bei der Verseifung erhaltene entsprechende *Säure* schm. bei 215° unter Gasentwicklung und kondensiert sich unter der Einw. von konz. H₂SO₄ zu *5-Methyl-8-propyl-1:4-benzopyron-2-carbonsäure* (III.) Aus Carvakrol und Chlorfumarsäureäthylester entsteht analog der

Carvakroxyfumarsäureäthylester. Die daraus erhaltene *Carvakroxyfumarsäure* geht durch konz. H_2SO_4 über in *5-Propyl-8-methyl-1:4-benzopyron-2-carbonsäure* (IV.).



Die letztere Verb. schm. bei 237—238° unter Zers. und liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von CO_2 *Propylmethyl-1:4-benzopyron* vom F. 59—60°. (Proceedings Chem. Soc. 17. 155—56. 17/6. [15/6.])
FAHRENHORST.

P. Cazeneuve, *Über die Konstitution der gemischten Kohlensäureester der Alkohole und Phenole*. Die beiden OH-Gruppen der Kohlensäure $CO(OH)_2$ sind nicht identisch, die eine (a) hat alkoh., die andere (b) sauren Charakter. Im neutralen Äthylcarbonat, $CO(OC_2H_5)_2$, ist daher die Gruppe b leichter verseifbar, als die Gruppe a. — Piperidin reagiert bekanntlich auf das neutrale Phenylcarbonat, $CO(OC_6H_5)_2$, augenblicklich unter B. von Phenolpiperidinuethan, $CO(OC_6H_5)(NC_5H_{10})$ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 80; C. 98. I. 257). Da nun bei der Einw. von Piperidin auf alle untersuchten gemischten Kohlensäureester, wie Vf. fand, stets die aromatische Gruppe abgespalten wurde, und das aliphatische Urethan entstand, so ist der aromatische Rest des gemischten Esters mit der OH-Gruppe (b) der Kohlensäure, als der am leichtesten verseifbaren, verbunden. — Bei der Einw. von $COCl_2$ auf A. in der Kälte entsteht zunächst $C_6H_5O \cdot CO \cdot Cl$. Es muß aus dem vorher erwähnten Grunde das in der b-Stellung befindliche Cl mit dem A. in Rk. getreten sein. Läßt man nun auf das Chlorocarbonat Phenolnatrium einwirken, so entsteht der gemischte Ester $CO(OC_6H_5)(OC_2H_5)$, in dem der aliphatische Rest der Darst. gemäß die saure (b) Gruppe vorstellen müßte. Da jedoch bei der Einw. des Piperidins das aliphatische Urethan entsteht, so muß bei der B. des gemischten Esters eine Wanderung der beiden Gruppen im Mol. eingetreten sein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 632—36. 20/6.)
DÜSTERBEHN.

P. Brenans, *Über einige Jodderivate des Phenols*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 629—32. — C. 1901. I. 1004.)
DÜSTERBEHN.

L. Spiegel und S. Sabbath, *Über einige Äther des p-Aminophenols und deren Harnstoffderivate*. Die von den Vff. neu dargestellten Homologen des *Phenetidins* erwiesen sich sämtlich als stark giftig, und auch die Harnstoffderivate ließen sich nicht therapeutisch verwerten, da sie nicht den süßen Geschmack des p-Phenetol- und p-Anisoharnstoffs besaßen. — Zur Darst. der p-Aminophenoläther bereiteten Vff., meist nach dem Verf. von RIESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 3. 780), die entsprechenden Äther des p-Nitrophenols und reduzierten dieselben zumeist durch Zinn und Salzsäure. Die Harnstoffderivate gewannen Vff. nach DRP. 76596, wobei allerdings meist mono- und disubstituierte Harnstoffe neben einander entstehen, doch läßt sich durch Regelung der Temperatur die Rk. so leiten, daß eines der beiden Prodd. überwiegt, zudem ist die Trennung beider Prodd. leicht zu bewerkstelligen.

Experimenteller Teil. *p-Nitrophenolpropyläther*, $NO_2 \cdot C_6H_4O \cdot C_3H_7$. B. Beim 6-stündigen Erhitzen von 25 g Propylbromid, 30 g p-Nitrophenolkalium (zuvor bei 130° getrocknet) und 25 g 16%ig. A. im Autoklaven auf 170—180°. Nach dem Erkalten und Verjagen des A. extrahiert man mit Ä., schüttelt die äth. Lsg. wiederholt mit schwach alkal. W. aus, trocknet über Chlorcalcium und destilliert den Ätherückstand schließlicly mit Wasserdampf. Schwach rötlich gefärbtes Öl von angenehm äth. Geruch, E. unter -20° , Kp. 285—287° unter geringer Zers., fast unl. in W., ll. in den üblichen organischen Solvenzien. Liefert bei der Reduktion in

alkoh. Lsg. durch Zinn und Salzsäure zunächst unter Kühlung, alsdann unter Erwärmen im Wasserbade, den *p*-Aminophenolpropyläther, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, farbloses, an der Luft sich sehr bald schwach rötlich färbendes Öl, schon bei 80° sich teilweise zers., fast unl. in W., ll. in organischen Solvenzien, mit Wasserdämpfen flüchtig. Sein Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_9\text{ON} \cdot \text{HCl}$, entsteht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die äth. Lsg. der Base. Aus der alkoh. Lsg. krystallisiert es nach Zusatz von viel Ä. in konzentrisch gruppierten Nadeln, F. 171° , schon beim Erhitzen auf 100° teilweise dissociierend, ll. in W. und A., unl. in Ä. u. Bzl. Chloroplatinat, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{ON} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. B. Auf Zusatz von PtCl_4 zur konz. Lsg. des Chlorhydrats. Mikroskopische Nadelchen, die sich beim Erhitzen mit W. oder A. zers. Pikrat, aus h. W. goldgelbe Nadeln, die bei 162° sich schwärzen, aber erst bei 176° klar geschm. sind; zwl. in h. W., ll. in A. und Ä. — *p*-Propyloxyphenylcarbamid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$. B. Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 g salzsaurem *p*-Aminophenolpropyläther, 0,7 g Harnstoff und 25 ccm W. auf dem Wasserbade. Aus der h. filtrierten Lsg. farblose Blättchen, die von etwas nebenbei gebildetem Diarylharnstoff durch wiederholtes Umkrystallisieren aus W. befreit werden. F. 147° ; fast unl. in k. W., Lg. und SS., l. in sd. W., ll. in organischen Solvenzien. — *Di-p-propyloxydiphenylcarbamid*, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$. B. Beim Erwärmen von 5 g salzsaurem *p*-Aminophenolpropyläther, 3 g Harnstoff und 20 ccm W. in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen auf 120 — 125° im Ölbad, wobei ein zu langes Erhitzen zu vermeiden, da leicht Zers. eintreten kann, erkenntlich an der Abscheidung eines weißen Pulvers. Zur Beseitigung des Monoarylharnstoffs kocht man die Schmelze wiederholt mit h. W. aus. Aus 70% ig. A. unter Zusatz von Tierkohle farblose, seidenglänzende Nadeln F. 201° , unl. in W., swl. in k. A., ll. in anderen organischen Solvenzien. — *p*-Propyloxyphenylthiocarbamid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$. B. Beim Abdampfen einer wss. Lsg. äquimolekularer Mengen des salzsauren *p*-Aminophenolpropyläthers u. von Ammoniumrhodanat auf dem Wasserbade bis zur Trockene. Das mit wenig k. W. gewaschene, aus 80% ig. A. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisierte Rk.-Prod. bildet farblose Nadeln, F. 158° , zwl. in W., ll. in A., Ä. und Bzl. — *p*-Nitrophenolallyläther, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$. B. Analog der des Propyläthers. Zur Befreiung vom unveränderten Allyljodid verwirft man das zuerst mit H_2O -Dampf übergelende Destillat, oder bringt das ölige Rohprod. durch Abkühlen zum Erstarren. Nadel-förmige Krystalle von eigentümlich lauchartigem Geruch, F. 36° , ll. in organischen Solvenzien. Liefert durch Reduktion den *p*-Aminophenolallyläther, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$, schwach rötlichgelb gefärbtes Öl. Sein Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_9\text{ON} \cdot \text{HCl}$, wurde durch Versetzen der Base mit der entsprechenden Menge konz. HCl erhalten und aus der alkoh. Lsg. durch Ä. gefällt. Farblose, krystallinische M., F. 205° , dissociiert aber teilweise schon bei 80° . Chloroplatinat, schwach gelb gefärbter, nicht krystallinischer Nd.; Pikrat, aus h. W. dunkelgelbe Nadelchen, F. 164° . — *p*-Allyloxyphenylcarbamid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$. B. Analog der Propylverb. Aus W. farblose feine Nadelchen, F. 154° , fast unlöslich in kaltem Wasser, ll. in heissem Wasser u. in A.; Ä., Bzl. u. Aceton. *Di-p-allyloxyphenylcarbamid*, F. 211° , unl. in heissem W. — *p*-Allyloxyphenylthiocarbamid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_3\text{H}_5$, aus W. farblose Nadelchen, F. 148° , ll. in A., Ä., u. Bzl. — *Di-p-allyloxydiphenylthiocarbamid*, $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_3\text{H}_5)_2$. B. Aus einer Lsg. von *p*-Aminophenolallyläther in überschüssigem CS_2 . Aus A. farblose Nadeln, F. 161° , fast unl. in W., zll. in organischen Solvenzien. — *p*-Nitrophenolamyläther, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$. B. Aus Nitrophenolalkalien u. Amylbromid bei Ggw. von Amylalkohol. Schwach rötlich gefärbtes Öl von angenehmem ätherartigem Geruch, Kp. 309 — 310° unter teilweiser Zers., mit H_2O -Dämpfen ziemlich schwer flüchtig. — *p*-Aminophenolamyläther, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$, schwach gelbliches Öl, das, wie die meisten seiner Homologen, durch Behandlung mit Zinkstaub, für kurze Zeit wenigstens, ganz farblos erhalten werden kann. Zers. sich beim Erhitzen

schon bei 90°; ll. in organischen Solvenzien, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Chlorhydrat, $C_{11}H_{19}ONCl$. B. Aus der ätherischen Lsg. der Base durch Sättigen mit gasförmiger HCl. Aus der mit Ä. bis zur beginnenden Trübung versetzten alkoh. Lsg. weisse, an der Luft sich rötlich färbende Krystalle, F. 236°, sl. in W. und A. Chloroplatinat, $C_{22}H_{38}O_2N_2PtCl_6$. B. Auf Zusatz von $PtCl_4$ zu der konz. salzsauren Lsg. der Base. Gelbliche, mikroskopische, leicht zersetzliche Nadelchen. — *Acetyl-p-aminophenolamyläther*, $C_5H_9O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}$. B. Durch gelindes Erwärmen der Base mit überschüssigem Acetanhydrid und Eintragen des Rk.-Prod. in W. Aus sehr verd. A. farblose, glänzende Nadelchen, F. 97°, wl. in h. W. und verd. A., sl. in 96%igem A. u. Ä. — *p-Amyloxyphenylcarbamid*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}$, F. 133°, wl. auch in h. W.; ll. in A. und Ä. — *Di-p-amyloxydiphenylcarbamid*, $CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11})_2$. B. Beim Erhitzen von salzsaurem p-Aminophenolamyläther mit Harnstoff auf 120—125°. Aus 80%igem A. unter Zusatz von Tierkohle farblose, glänzende Nadeln, F. 170°, ll. in organischen Solvenzien. — *p-Amyloxyphenylthiocarbamid*, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}$, aus 30%igem A. farblose Blättchen, F. 157°. — *p-Nitrophenolbenzyläther*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus p-Nitrophenolalkalium, Benzylchlorid u. A. Durch Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° oder glatter noch durch Kochen im offenen Gefäß am Rückfluskkühler. Aus Ä. mikroskopische Nadelchen, aus A. lange verästelte Nadeln, F. 108°, unl. in W., wl. in A., ll. in anderen Solvenzien. Die Reduktion zum *p-Aminophenolbenzyläther*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, gelang nur bei 3stündigem gelindem Kochen von 5 g der Nitroverb. mit 5 g reinen Eisenspänen und 500 ccm 1%iger Essigsäure am Rückfluskkühler. Nach dem Erkalten filtriert man das Ungelöste ab, kocht nach dem Waschen mit k. W. mehrmals mit 90%igem A. aus und versetzt die filtrierte alkoh. Lsg. mit W. bis zur beginnenden Trübung. Aus W. oder verd. A. farblose Blättchen, F. 56°, sl. in konz. A., Ä. u. Bzl. Chlorhydrat, $C_{19}H_{21}ONCl$, F. 213°, krystallisiert beim Füllen seiner alkoh. Lsg. mittels Ä. Chloroplatinat, schwach gelblicher, krystallinischer Nd. Pikrat, aus verd. A. feine citronengelbe Nadelchen, F. 155° unter Zers. — *p-Benzylloxyphenylcarbamid*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Wegen der Zersetzlichkeit des Chlorhydrats in wss. Lsg. läßt es sich nicht wie die analogen Verb., wohl aber beim Eindampfen der Lsg. des eben beschriebenen Chlorhydrats mit Kaliumcyanat erhalten. Aus verd. A. farblose, zugespitzte Nadeln, F. 174°, fast unl. in k. W., ll. in A. u. Ä., bei längerem Kochen mit W. sich zers. — *p-Nitrophenolisobutyläther*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3)C_2H_5$, aus Nitrophenolalkalium, Isobutylbromid und Isobutylalkohol dargestellt, ist verschieden von dem von RIESS (l. c.) beschriebenen Prod. Bei starker Abkühlung lange, konzentrisch angeordnete Nadeln, F. 39°, Kp. 293—295° unter teilweiser Zers. — *p-Aminophenolisobutyläther*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Farbloses, an der Luft sich schwach gelblich färbendes Öl, ll. in A., Ä., Lg. und Bzl. Chlorhydrat $C_{10}H_{10}ONCl$. B. Gemich Verreiben der Base mit der entsprechenden Menge konz. HCl. Aus der mit Ä. bis zur bleibenden Trübung versetzten konz. alkoh. Lsg. lange, farblose Nadeln, F. 209°, ll. in w. W. und w. A. Platindoppelsalz, gelber krystallinischer, sehr zersetzlicher Nd., nach RIESS braunrote Prismen. Pikrat, aus sehr verd. A. hellgelbe Nadeln, F. 155°. — *p-Isobutylloxyphenylcarbamid*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$, aus W. farblose Prismen, F. 156°, fast unl. in k., ll. in h. W. u. in A. — *p-Isobutylloxyphenylthiocarbamid*, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. B. Durch mehrmaliges Eindampfen des salzsauren p-Aminophenolisobutyläthers mit Rhodanammonium u. Umkrystallisieren des mit wenig W. gewaschenen Rückstandes aus 30%igem A. unter Zusatz von Tierkohle, F. 158°. — Vers. durch Einw. von *Tertiärbutylchlorid*, resp. *Tertiäramylchlorid* auf Nitrophenolalkalium Äther mit tertiärem Alkoholradikal zu gewinnen, verliefen ergebnislos, da unter den verschiedensten Bedingungen Zers. zu Nitrophenol beobachtet wurde. (Ber. Dtsch. chem Ges. 34. 1935—47. 22/6. [12/6.]

ROTH.

Agrikulturehemie.

Th. Schloesing, *Die Bindungsform der Thonerde in Böden*. Die Frage, in welcher Form die beim Kochen der Böden mit HCl oder Königswasser in Lsg. gehende Thonerde im Boden vorhanden ist, suchte Vf. durch Behandlung der Böden mit verd. 0,35%iger Natronlauge zu lösen. In fettem und magerem Thon wurden stets, auch bei wiederholter Behandlung, annähernd gleiche Teile SiO_2 und Al_2O_3 gelöst, in einer Anzahl französischer Böden ging dagegen mit einer Ausnahme wesentlich mehr SiO_2 in Lsg. als Al_2O_3 , das Verhältnis variierte von 0,9—5,4, bei stark thonigen Böden wurde mehr Al_2O_3 (0,66—0,98%) gelöst als in schwach thonigen (0,32—0,64% des Bodens). Vf. gelangt zu dem Schluss, daß fast alle diese Böden freie Kieselsäure enthalten, daß die gelöste Thonerde teils an SiO_2 , teils an Humus-säuren gebunden war, und daß an freier Thonerde in den französischen Böden im allgemeinen nur wenig vorhanden sein dürfte. Ein anderes Verhalten zeigte eine Reihe von größtenteils sterilen Ockererden aus Madagaskar, bei denen zum Teil viel Al_2O_3 (8,1—11,7%) neben relativ geringen Mengen SiO_2 in Lsg. ging. Vf. vermutet, daß bei diesen die Thonerde in freiem Zustande oder als leichter l. Silikat vorhanden ist. Aus einigen weiteren Unterss., die auch auf andere fruchtbare madagassische Böden ausgedehnt wurden, geht hervor, daß diese freie Thonerde, bezw. das Silikat nicht in den thonigen, sondern vorzugsweise in den sandigen Fraktionen der physikalischen Analyse enthalten sein müssen, daß sie die Bindigkeit der Böden nicht verursachen und auch die Fruchtbarkeit nicht zu beeinflussen scheinen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1203—12. [20/5.*]) MACH.

W. Ackroyd, *Untersuchungen über Moorlandwässer. Teil II. Über den Ursprung des gebundenen Chlors*. (J. Chem. Soc. London 79. 673—74. 3/6. Halifax. Chem. Inst. — C. 1901. I. 1210.) FAHRENHORST.

A. Beddies, *Über Nitrifikation und Denitrifikation*. In einer früheren Arbeit über Nitronitrosodüngerbakterien in Dauerform (Chem.-Ztg. 23. 645; C. 99. II. 531) ist auf das Verhalten der nitrifizierenden Bakterien neben denitrifizierenden Bakterien nicht näher experimentell eingegangen. Vf. hat mit geglühtem Sand, Ammonsulfatlg., Strohinfus, konz. Humuslg. in Vegetationstöpfen diesbezügliche Verss. angestellt und gefunden, daß die Impfung mit nitrifizierendem Material ein wesentlicher Faktor ist, um beispielsweise mit Humus zusammen den Eintritt einer Denitrifikation zu verhindern. Ohne Humus genügte die künstliche Nitrifikation nicht, um Stickstoffverluste zu verhindern. Auch muß die schwach saure Rk. der Humuslg. mit CaCO_3 abgestumpft sein, sonst stagniert die Nitrifikation vollständig. Vf. hält es für dringend geboten, daß auch in der Praxis dem notorischen Stickstoffverluste in der Düngewirtschaft mehr Rechnung getragen wird, und empfiehlt größere Verss. mit Humus als Konservierungsmittel neben Anwendung von künstlich hergestellten nitrifizierenden Kulturen, beispielsweise Impferde aus Nitronitrosodüngerbakterien, eingebettet in Kieselguhr, nach den Verf., welche dem Chilinit-Syndikate Delft patentiert wurden. (Chem.-Ztg. 25. 524—35. 19/6.) WOY.

Fr. Guozdenović, *Verwendbarkeit des Meerwassers zur Bereitung der Kupferkalkbrühe*. In früheren Verss. hatte Vf. die große Schädlichkeit des reinen und des mit Süßwasser gemischten Meerwassers für die Reben festgestellt und von der Verwendung zur Brühebereitung entschieden abgeraten. Infolge eines von der Versuchstation Görz abgegebenen Gutachtens, nach dem das Meerwasser, wenn nicht rein, so doch zur Hälfte verdünnt, ohne Gefahr verwendet werden kann (in einem Fall hatte auch

das reine Meerwasser nicht nachteilig gewirkt), sieht sich Vf. zu einer eingehenden Erwiderng veranlaßt, erklärt die Wirkungsweise der auf den bespritzten Blättern entstehenden, infolge des $MgCl_2$ -Gehaltes stark hygroskopischen Salzkruste, weist auf die Schädigungen hin, welche in Strandgegenden gebaute Gewächse nach heftigen Seewinden erleiden, vermutet, daß die in Cherso beobachtete Unschädlichkeit des reinen Meerwassers auf eine an der Schöpfstelle durch Quellwasser eingetretene Verdünnung zurückzuführen ist, und gelangt auf Grund neuer, umfangreicher Versuche wieder zu dem Resultat, daß das Meerwasser, auch zur Hälfte verdünnt, starke Beschädigungen verursacht, daß die Pflanzen erst bei 4facher Verdünnung nicht so durchgreifend geschädigt wurden, und daß nach allem das Meerwasser zur Bereitung der Kupferbrühe durchaus ungeeignet ist, besonders da auch das Haftungsvermögen der Spritzflecke und daher die Wirksamkeit der Brühe wesentlich schwächer ist als bei Verwendung von Süßwasser. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 4. 553—61. 11/6. [Sept. 1900.] Spalato. Landw.-Chem. Vers.-Stat.) MACH.

Julius Stoklasa u. J. Pitra, *Wirkung der Kalisalze auf die Entwicklung der Gerste*. Vf. beleuchten die Bedeutung der Kalidüngung für den Gerstenbau. Die Ergebnisse der bisherigen Düngungsverss. lassen mit Bestimmtheit erkennen, daß Ertrag und Qualität sowohl durch rationelle Kultur u. Wahl des Saatguts, als auch durch angemessene Düngung, besonders Kalisalze, gehoben werden können. Vf. wenden sich gegen die Ansicht, daß die Qualität der böhmischen Gerste sich nicht verringert habe; wenn auch über diese Frage der Degeneration mangels eines systematischen Studiums nicht korrekt zu entscheiden ist, so ist doch auch nach dem schon vor 15 Jahren ausgesprochenen Gutachten BÉLOHOUBEK's und nach den vielfach von seiten der Konsumenten geäußerten Klagen eine Verschlechterung der böhmischen Gerste als begründet anzunehmen. In wie weit Ertrag und Qualität durch rationelle Düngung gesteigert werden, geht aus einer Anzahl von Vegetationsverss. hervor, bei denen neben Superphosphat und Chilesalpeter steigende Mengen von Chlorkalium angewendet wurden, und die ergaben, daß bei mäfsiger Kalidüngung der höchste Ertrag erzielt wurde, daß sich eine entschieden günstige Wirkung der Kalidüngung auf die Entw. der einzelnen Körner erkennen liefs, u. daß die gröfseren Körner ungewöhnlich reich an Stärke, relativ arm an Eiweifs, Spelzengehalt und Pentosen waren, während bei den kleineren Körnern sich diese Verhältnisse wesentlich ungünstiger stellten. Bezüglich des Einflusses der Kalidüngung auf den Charakter der für Brauereizwecke bestimmten Gerste läfst sich sagen, das Chlorkalium in mäfsiger Anwendung im Verein mit Superphosphat und Chilesalpeter auf Entw. u. Qualität sehr günstig eingewirkt hat.

Auch eine Reihe von Felddüngungsverss., über die später berichtet werden soll, läfst, soweit die Verss. einwandsfrei sind, erkennen, daß Ernte u. Entw. auf den mit KCl-Düngung versehenen Parzellen um vieles günstiger waren. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 4. 567—82. 11/6. Prag. Landw.-Physiol. Vers.-Stat.) MACH.

F. W. Dafert, *Düngungsversuche mit Rohphosphat*. Vf. berichtet über einige Feldverss., welche die durch Algierphosphat hervorgerufenen Ertragssteigerungen verdeutlichen sollten. Die tabellarisch wiedergegebenen Resultate, die nur kurz besprochen werden, lassen erkennen, daß das Phosphat für Klee ein brauchbarer P_2O_5 -Dünger ist. Die recht erheblichen Ertragssteigerungen haben indessen, da sich der Preis des Phosphats infolge ungünstiger Transport- und Marktverhältnisse noch ziemlich hoch stellt, nur die Anschaffungskosten gedeckt, doch ist eine starke Nachwirkung in den folgenden Jahren zu erhoffen. Ein endgültiges Urteil läfst sich vorläufig noch nicht fällen. Die Verss. sollen fortgesetzt und über die Ergebnisse soll regelmäfsig berichtet werden. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 4. 627—29. Wien. Landw.-Chem. Vers.-Stat.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. W. Richards, *Mohawkit*. KÖNIG bezeichnete als Mohawkit eine Domeykit-varietät von der Mohawkmine und gab derselben die Formel $(\text{Cu,Ni,Co})_2\text{As}$ (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 10. 439—48; Z. Krystall 34. 70; C. 1901. I. 196.) LEDOUX wollte den Namen auf das von ihm analysierte Mineral derselben Mine übertragen, das der Formel $(\text{Cu,Ni,Co})_4\text{As}$ entsprach (Engineering and Mining Journal 1900), KÖNIG behauptet dem gegenüber, ein Cu_4As -Mineral müsse einen anderen Namen bekommen. Vf. führte mit als Mohawkit bezeichnetem Material eine neue Analyse durch und fand:

Cu	Co	Ni	As_2O_5 (a. d. Diff.)
70,8	6,4	Sp.	22,8.

Diese Zahlen führen erneut auf die Formel $(\text{Cu,Ni,Co})_4\text{As}$, so daß Vf. diesem Mineral den besonderen Namen *Ledouxit* beilegt. Derselbe ist dem Algodonit ähnlich. D. nach LEDOUX 7,3, nach RICHARDS 8,07. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 11. 457—58. Lehigh University.) HAZARD.

F. Kovár u. F. Slavik, *Über Triplit von Wien und Cyrillhof in Mähren und seine Zersetzungserzeugnisse*. 1. Material von Wien. Der bereits von v. JOHN (Verh. geol. Reichsanst. Wien 1900. 335—41; C. 1901. I. 416—17) beschriebene Triplit liegt wie der Zwieselit von Bodenmais in bis 2 dm großen Nestern in einem Pegmatitlagergang und besitzt zwei nahezu aufeinander senkrechte Blätterbrüche. Härte $5\frac{1}{2}$, D. 3,901. Leicht schmelzbar, im Kolben sauer reagierendes W. Obwohl nach Analyse 1. und 2. bereits stark verwittert, erhält man nach Umrechnung des Fe_2O_3 in FeO doch die Triplitformel $(\text{Mn,Fe,Mg})_2\text{PO}_4(\text{Fe,OH})$. U. Mikr. einheitlich auslöschend. Doppelbrechung etwa die des Feldspats. Im konvergenten Licht deutlich zweiaxig. — 2. Das Material von Cyrillhof in Westmähren liegt ebenfalls in Pegmatit, ist frisch dem Wiener gleich, meist aber stark zersetzt und mit einem Dufrenitüberzug versehen. Stärker zersetzte Stücke sind dicht, grauschwarz mit dunkelrotbraunem Strich. Härte 4,5. Bei noch weiterer Verwitterung entsteht eine zellige gelblichgrüne M. von Dufrenit. In den dichten MM. findet sich ein farbloses, H_2O -haltiges Eisenphosphat. Analyse 3. ist thunlichst frischer Triplit (immerhin stärker umgewandelt als der von Wien). 4. stärkst verwitterte, mit HCl viel Cl entwickelnde Stücke, 5. von Hydroxyden möglichst befreiter Dufrenit $[\text{Fe}_2(\text{HO})_2\text{PO}_4]$, 6. Unterlage der zelligen Dufrenitmasse, Gemenge von Dufrenit, farblosem Phosphat, Triplitresten und Hydroxyden. Das Unlösliche besteht aus Quarz, Feldspat und etwas Muscovit. Nach alledem geht der Triplit zuerst in Triplitoid über, indem das F durch HO ersetzt wird. Die Oxydulsalze werden zu Oxydverbb., die Triplitoids-substanz zerfällt, indem sich auch Hydroxyde bilden.

	Fe_2O_3	FeO	Mn_2O_3	MnO	Al_2O_3	CaO	MgO	Alkalien	P_2O_5
1.	2,80	26,10	—	29,17	—	0,49	4,58	—	31,67
2.	4,26	24,31	—	29,85	—	0,56	4,74	—	30,89
3.	7,78	33,37	—	17,92	—	1,27	0,40	0,19	32,44
4.	37,08	—	16,24	—	0,35	1,68	0,56	0,63	17,56
5.	56,69	—	1,48	—	0,36	0,60	0,23	—	29,02
6.	5,56	41,80	—	2,87	0,13	0,47	0,12	—	31,31
	H_2O	F	SiO_2	Unl.	CO_2	Summe	ab O für F	Summe	
1.	4,16	1,11	0,84	—	Sp.	100,92	0,47	100,45	
2.	4,20	Sp.	0,35	—	0,59	99,75	—	—	
3.	4,48	0,88	—	2,37	—	101,10	0,37	100,73	

	H ₂ O	F	SiO ₂	Unl.	CO ₂	Summe
4.	13,68	—	—	13,35	—	101,13
5.	9,85	—	—	2,19	—	100,42
6.	11,36	—	—	7,26	—	100,88

(Verh. geol. Reichsanst. Wien 1900. 397—404; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. I. 354 bis 356. Ref. BAUER.) HAZARD.

G. T. Prior, *Hamlinit, Florenzit, Plumbogummit (Hitchcockit), Beudantit und Svanbergit als Glieder einer natürlichen Mineralgruppe*. Um eine Analogie mit der für Hamlinit aufgestellten Formel $2(\text{SrBa})\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten, schlägt Vf. statt der von HARTLEY berechneten folgende Formeln vor: für Hitchcockit $2\text{PbO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und für Beudantit $2\text{PbO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; die mit den Analysenresultaten auch ziemlich gut übereinstimmen. Zieht man in Betracht, daß im Svanbergit, wie chemisch erwiesen, die alkalischen Erden zumeist aus Strontian bestehen, so wird durch das höhere Molekulargewicht des letzteren die Svanbergitformel statt $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu $2\text{SrO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, entspricht also der des Hamlinits. Da nun auch die Krystallformen sehr ähnlich sind, so stellt Vf. folgende Gruppe auf (1. Hamlinit, 2. Svanbergit, 3. Plumbogummit [Hitchcockit] [derb], 4. Beudantit, 5. Florenzit):

Formel	Krystallsystem	Rhomboederwinkel	Axenverhältnis
1. $2\text{SrO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. . .	{ Hexagonal- rhomboedrisch }	87° 2'	1 : 1,1353
2. $2\text{SrO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. . .		do.	89° 25'
3. $2\text{PbO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. . .	„	—	—
4. $2\text{PbO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. . .	„	88° 42'	1 : 1,1842
5. $\text{Ca}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. . .	„	88° 56'	1 : 1,1901

(Mineralogical Magazine 12. 249—54; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. I. 360—61. Ref. BUSZ.) HAZARD.

P. Susterschinsky, *Mineralogische Beobachtungen in den Ilmenbergen und dem Bergwerksbezirke Kyschtim im Ural*. Der Aquamarin der Gruben in den Ilmenbergen hat die Zus. 1. — Der Zirkon des Miascits wies im allgemeinen pyramidalen, der des Gneißes und Granits dagegen prismatischen Habitus auf. — Granat im Hüttenwerk Miask von der Grenze des Granitgneißes mit dem Thonglimmerschiefer bildet schwarze Rhombendodekaeder in letzterem. Zus. 2. — Apatit in bis 3 cm großen Krystallen war auf dem 815. Werst der Samaro-Zlatoust-Eisenbahn in Feldspat und Hornblende eingewachsen. — Die Korundgrube bei dem See Tatkul trifft einen Gang von Korundpegmatit, bestehend aus gelbem Orthoklas u. großen, langpyramidalen Krystallen blauen, zuweilen sapphirblauen Korunds. Das Muttergestein ist ein feinkörniger Biotitgneiß. — Als Muttergestein der pyramidenförmigen Zirkone, die bisher nur aus Goldseifen bekannt waren, stellte sich der Miascit (Eläolithsyenit) heraus. Die Ausscheidungsfolge dieses Gesteins ist: schwarzer Biotit, grauer Eläolith, weißer Orthoklas. Die Zirkone erscheinen in den grobkörnigen Adern.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BeO	FeO	CaO	H ₂ O	Summe
1.	66,02	18,81	13,27	—	—	1,45	99,55
2.	35,34	19,51	—	40,20	4,91	—	99,96

(Trav. de la Soc. Imp. d. Natural. de St. Pétersbourg 29. Lief. 5; N. Jahrb. für Mineral. 1901. I. 361—63. Ref. BAUER.) HAZARD.

O. C. Farrington, *Neue Mineralvorkommnisse*. Inesit bildet in der San Caye-

tano-Mine bei Villa Corona, Durango, Mexico, Büschel radialstrahliger Krystalle in Hohlräumen einer M. von Kalkspat und fleischrotem, Mn-haltigem Kalkspat, oder mit diesen und anderen Mineralien verwachsene Krystalle in Gängen eines zersetzten Andesits (?). Fleischrot, giebt im geschlossenen Röhrrchen W., wird undurchsichtig und zerfällt zu Pulver. Lange, dünne Prismen mit (11·0·12) und (946) als neuen Flächen. Von den glatten glänzenden Flächen ist nur (010) vertikal gestreift. D. 2,965, Zus. 1., danach $\text{SiO}_2 : \text{RO} : \text{H}_2\text{O}$ nahezu gleich 1,5 : 1,5 : 1 und also $\text{H}_2(\text{Mn}, \text{Ca})_8\text{Si}_6\text{O}_{10} + 3\text{H}_2\text{O}$. 6% W. werden bei Rotglut, der Rest erst vor dem Gebläse ausgetrieben. Durch Erhitzen kann das W. nicht genau bestimmt werden, da das Mineral hierbei schwerer wird. — *Caledonit* von der STEVENSON-BENNETT-Mine, nahe Las Cruces, New-Mexico, bildete, begleitet von Weisbleierz, derbem Bleiglanz, Linarit und Wulfenit, auf Gangquarz Prismen, die mit tief bläulichgrüner Farbe durchscheinen. Im geschlossenen Röhrrchen dekrepitiert das Mineral, wird schwarz, opak und giebt W. Rhombisch. — *Gay-Lussit* findet sich im natürlichen Natriumcarbonat von Sweetwater Valley. — *Epsomit*. Dieses Bittersalz bildet in der Nähe von Willcox Station, Albany Co., Wyoming, ein 90 acres großes Lager. Im Frühjahr ist die Fläche mit W. bedeckt, das im Sommer verdunstet und ein Aggregat der schönsten, 8—15 mm langen Krystalle hinterläßt. — *Dolomit*, derb, wird, in roh cylinderische Stücke zerschnitten, von den Indianern bei Lakeport, Lake Co., Californien, als Geld benutzt. Frische Fläche rein weiß, wie unglasiertes Porzellan. Dicht, Bruch muschelrig, D. 2,878. Zus. 2.

	SiO ₂	MnO	FeO	CaO	MgO	H ₂ O	Summe
1.	44,89	36,53	2,48	8,24	Sp.	8,20	100,34
2.	—	—	1,18	28,27	22,46	—	—

(Field Columbian Museum. Geol. Series 1. 221—31; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. I. 364—67. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

Chr. Winter, *Über einige Mineralien aus dem Nephelinsyenit von Julianehaab in Grönland, gesammelt von Flink. Britholit*, so benannt nach der hohen D., von FLINK (N. Jahrb. f. Mineral 1900. I. 350) als capellenitähnlich bezeichnet, stammt von Naujakasik, wo er in dem aus Arfvedsonit, Eudialyt, Feldspat, Steinstrupin, Nephelin, Sodalith und Ägirin hauptsächlich bestehenden Pegmatit vorkommt und besonders als bis 1 cm lange Säulen im Arfvedsonit eingewachsen ist. Rhombische Viellinge, ähnlich denen des Aragonits von hexagonalem Typus, 0,620 : 1 : 0,423. Zwillingsenebene {110}. Braun, opak; Fett- bis Glasglanz. Geringe negative Doppelbrechung. Härte 5½, Bruch uneben, D. 4,446. Zus. nach CHRISTENSEN 1., danach die Formel: $3[4\text{SiO}_2 \cdot 2(\text{Ce}, \text{La}, \text{Di}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NaF}] \cdot 2[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ce}_2\text{O}_3]$. — *Schizolith* bildet blaßrote, neben Zinkblende, Ägirin und Steinstrupin in körnigen Albit eingewachsene Säulen. Monoklin, deutliche Krystalle fehlen. Säulige Gestalten mit 2 Blätterbrüchen, die unter 85° 32' gegen einander geneigt sind. 1,1496 : 1 : 1,0343, $\alpha c = 85^\circ 32'$ (pektolithähnlich). Positive Doppelbrechung, Härte 5—5½, D. 3,089. Nach CHRISTENSEN's Analyse 2. hält Vf. die Formel $15(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2 \cdot 10(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ce})\text{O} \cdot 4(\text{NaH})_2\text{O}$ für die wahrscheinlichste. Auf die allgemeine Pektolithformel $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{R}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{R}'\text{O}$ passen die Analysenergebnisse nicht gut, dasselbe gilt von den krystallographischen Verhältnissen. — Die von FLINK (N. Jahrb. f. Mineral 1900. I. 350) erwähnten würfelförmigen Krystalle aus Pegmatit von Naujakasik müssen als Schizolithvarietät bezeichnet werden. Gruppen kleiner würfelförmiger bis tafelförmiger, z. T. frei in Hohlräume ragender Krystalle. Braun, Fett- bis Glasglanz, nur in dünnen Platten durchsichtig. 2 Blätterbrüche unter etwa 85°. D. 3,084, Härte 5—5½. Zus. nach CHRISTENSEN 3. Die Zus. entspricht der eines Manganpektoliths, deutet aber nähere Verwandtschaft mit Schizolith an, vielleicht ein Umwandlungsprod. (vergl. den auffälligen Wassergehalt).

	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	Ce ₂ O ₃ (La,Di) ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	CaO
1.	16,77	—	6,48	60,54	0,43	—	11,28
2.	51,06	0,68	—	1,47	—	—	19,48
3.	51,44	—	—	—	—	2,40	20,53

	MgO	Na ₂ O	FeO	MnO	H ₂ O	F	Summe
1.	0,13	1,85	—	—	1,27	1,33	100,08
2.	—	10,71	2,79	12,90	1,36	—	100,45
3.	0,13	9,50	2,01	11,69	—	2,25	99,95.

(Meddelser om Grönland 24. 183; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. I. 373—77. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

O. Boeggild, Neue Beobachtungen am Steenstrupin. Neue Fundorte liegen am Tunugdliarfikfjord. FLINK bezeichnete das Material (N. Jahrb. f. Mineral. 1900. I. 350) schlechthin als braune Rhomboeder, es ist aber Steenstrupin von auffallend abweichender Krystallgestalt und tritt in pegmatitischen Gängen des Nephelinsyenitgebietes oder in körnigem Albit eingewachsen auf. Ausser dem von MOBERG (N. Jahrb. f. Mineral. 1900. II. 27; C. 1900. II. 208) beschriebenen Krystalltypus finden sich dicktafelige, sowie schliesslich solche Krystalle, bei denen Höhe und Breite annähernd gleich ist. Die letzteren hatten Härte über 5, D. 3,5122, undeutlichen Blätterbruch nach (0001), Glasglanz, schwarze Farbe, im Dünnschliff deutlichen Pleochroismus, farblosen Strich. Die anderen Krystalle zeigen keinen Blätterbruch, nahezu metallischen Glanz, glänzend- bis braunschwarze Farbe, zahlreiche Einschlüsse und Einwucherungen von fremder Substanz (Ägirin). Meist erscheint der Steenstrupin in Einzelkrystallen, doch finden sich auch 2—3 solche verwachsen, schliesslich kommen sogar derbe MM. vor. Meist gehört er zu den ältesten Ausscheidungen, nur Ägirin und Epistolit sind gelegentlich älter. Von den in Höhe und Breite gleichen Krystallen liegt folgende Analyse CHRISTENSEN's vor:

SiO ₂	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	ThO ₂	(Ce,La,Di) ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO
26,72	4,37	8,19	2,13	29,60	0,36	2,67	6,60
CaO	MgO	Na ₂ O	H ₂ O	F	Summe	ab O für F	Summe
2,33	0,31	11,23	3,45	1,24	99,20	0,52	98,68

Als annähernde Formel kann für den wenigst veränderten Steenstrupin (SiTh)₁₂ O₈₆(La,Di,Y,Fe)₂(Mn,Ca,Mg)₃(NaH)₁₂·4(PNb)₂O₄Ce·CaF₂·4H₂O angesehen werden. (Meddelser om Grönland 24. 183. 1900; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. I. 377—79. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

William Ackroyd, Über den Kreislauf des Salzes und seine Bedeutung für chemisch-geologische Probleme, insbesondere für das geologische Alter der Erde. Man hat das Alter der Erde unter der Annahme berechnet, daß alles Salz des Meeres der Zersetzung der Gesteine entstammt, und daß die Menge Salz, welche die Flüsse in jedem Jahre in das Meer schaffen, dividiert in den Salzgehalt des Meeres das Alter der Erde ergebe. Es ist aber dabei übersehen worden, welche große Mengen Salz aus dem Meere durch die Winde in Form eines Sprays von Salzwasser oder von Salzstaub landeinwärts gebracht werden. Der Vf. berichtet über Beobachtungen über den Salzgehalt des Regenwassers in Halifax und über den Salzgehalt eines Binnensees bei Halifax und von dessen Zuflüssen. Die Abnahme des Salzgehaltes des Kaspischen Meeres in früheren Perioden (während jetzt der Salzgehalt wieder zunimmt) kann nur durch Verstäubung von einem Teil des Salzes durch Winde erklärt werden. Das Verhältnis von Chlor: Brom im toten Meer stimmt im Durchschnitt mit dem Verhältnis im Mittelmeer überein; es wird dadurch

und durch andere Gründe wahrscheinlich, daß der Salzgehalt des to:en Meeres zum weitaus größeren Teile durch Aufspeicherung des vom Mittelmeer verstäubten Salzes zugenommen hat als durch die Zersetzungsarbeit der Zuflüsse des Jordans. Führt die Berücksichtigung der Verstäubung von Meersalz als Quelle des Salzgehaltes der Flüsse zu einer höheren Zahl für das Alter der Erde, so wird andererseits diese Zahl wieder erniedrigt, wenn man in Rechnung zieht, daß die zersetzende Wirkung des Regenwassers auf die Gesteine in früheren Epochen, als die Erde noch heißer war, eine intensivere gewesen sein muß. Eine Schätzung der Menge des durch Zers. der Gesteine in das Meer gelangenden Salzes basiert der Vf. auf den Salzgehalt des Kalksteins aus der Nähe von Halifax und auf den Kalk- und Salzgehalt des Wassers, das diesem Kalksteingebiet entströmt. Es ergibt sich, daß nur 0,2% des Salzgehaltes dem Gestein entspringen, der Rest dem Meere. Nimmt man an, daß durchschnittlich 1% des Salzgehaltes der Flüsse den Gesteinen entstammt, und daß diese Quelle immer in gleicher Stärke wirkte, so gelangt man zu einem Alter der Erde von 8000 Mill. Jahren. (Chem. News 83. 265—68. 7/6. Halifax.) BODLÄNDER.

H. Svoboda, *Der Staubfall am 10. und 11. März 1901*. Das auffallende, an genannten Tagen in Italien, dem Westen Österreichs und einem großen Teile Deutschlands beobachtete Phänomen veranlaßte zu einer näheren Unters. des bei Klagenfurt mit Schnee niedergegangenen Staubes. Der Staub war braungelb, von ziemlich hoher D. Das Gewicht des mit dem Schnee gesammelten Staubes betrug auf je 1 qm im Durchschnitt von 3 Bestimmungen 1,53 g, woraus sich für 1 qkm 1530 kg berechnen würden. Die Partikelchen waren teils farblos, teils gelb bis braunrot u. sehr klein. Die Hauptmasse besaß nur einen Durchmesser bis zu 4 μ , ein beträchtlicher Teil erreichte ein Ausmaß bis zu 14 μ , eine Größe über 30 μ war sehr selten. Der zu 32,2% in verd. HCl l. Staub enthielt neben Spuren von SO_3 , P_2O_5 und Cl, 1% CO_2 , 52,1% SiO_2 , 15,75% Fe_2O_3 , 10,25% Al_2O_3 , 4,0% CaO, 3,3% MgO u. ist demnach als ein eisenschüssiger, thonhaltiger Quarzsand zu bezeichnen, der mit etwas Ca- und Mg-Carbonat gemengt ist. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 4. 630—31. 11/6. Klagenfurt. Landw.-Chem. Vers.-Stat.) MACH.

W. H. Weed, *Anreicherung von Erzgängen durch jüngere Metallsulfide*. Unter der Oxydationszone werden Gänge geschwefelter Erze oft so reich, daß die angeereicherten Partien in Amerika „Bonanzas“ genannt werden. Dieselben gehen nach unten plötzlich in relativ arme Erze über. Die mineralische Beschaffenheit der Bonanzas ist manchmal dieselbe wie die des gesamten Ganges, manchmal aber auch total abweichend. Die Ausfüllungsmasse eines Ganges kann so in drei Zonen geteilt werden: 1. Oxydationszone (eiserner Hut) nahe der Oberfläche, wo die ursprünglichen Sulfide in Gemenge von Limonit, Carbonaten und anderen Oxydationsprod. umgewandelt sind. 2. Zone der Anreicherung unter der Oxydationszone und oberste Zone der ursprünglichen Sulfide und 3. Zone der primären Sulfide unterhalb des permanenten Grundwasserstandes. Die zweite volkswirtschaftlich höchst bedeutende Zone wird durch Anreicherung der primären Sulfide infolge von Wiederausscheidung von Material gebildet, das durch die Tagewasser aus dem Gang ausgelaugt war. Die unveränderten Sulfide bewirken die Wiederausscheidung des gelösten Materiales, und die neuen Ndd. sind oft krystallinisch. Die nach unten sickernenden Wässer enthalten Sulfate und verd. H_2SO_4 . Die letztere wirkt auf die unzersetzten unreinen Sulfide in der Anreicherungszone und entwickelt H_2S , der auf die Sulfate wirkt und Sulfide bildet, welche nun das ursprüngliche Erz anreichern. Praktisch darf man also bei Sulfidgängen den größten Reichtum nicht in Tiefen unterhalb der Anreicherungszone erwarten. (Bull. Geol. Soc. of Amer. 2. 179—206; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. I. 372—73. Ref. BAXLEY.) HAZARD.

P. Carles, *Baryt in sulfathaltigen Mineralwässern*. Vf. hatte bereits früher in den Mineralwässern von Nérès-les-Bains Pb, Cu, Ba, Li, Fluorsilikate u. Fluorborate gefunden. Da diese WW. stets Sulfate neben alkal. Dicarbonaten enthielten, so kann man an der Existenz von l. Bariumdicarbonat bei Ggw. von Alkalisulfaten nicht mehr zweifeln. Es entspricht diese Thatsache dem Gesetz von BERTHOLLET. Das Bestehen von l. Bariumdicarbonat neben Alkalisulfaten in überschüssige CO₂ enthaltenden Fl. konnte Vf. auch durch direkte Verss. beweisen. Vf. schließt sogar aus diesen Verss., daß Mineralww., welche Sulfate u. Dicarbonate neben freier CO₂ enthalten, fähig sind, Bariumsulfat zu zersetzen, und das gebildete Bariumdicarbonat dann in Lsg. zu halten. Unter den gleichen Bedingungen werden in den nämlichen WW. Blei, Strontium und Kalk als l. Dicarbonat existieren können. (J. Pharm. Chim. [6] 13. 562—64. 15/6.)

PROSKAUER.

Analytische Chemie.

F. Mollwo Perkin, *Eine einfache Methode zur Darstellung einer gesättigten Schwefelwasserstofflösung und eines konstanten Stromes des Gases*. Vf. hält die Verwendung von gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser an Stelle des Gases besonders bei quantitativen Bestimmungen für empfehlenswert u. beschreibt deshalb eine von ihm angewandte Modifikation des von DE KONINCK angegebenen H₂S-Entwicklungsapparates, die es gestattet, leicht eine grössere Menge (3—4 l) einer gesättigten, wässerigen H₂S-Lsg. darzustellen und vorrätig zu halten, u. gleichzeitig einen konstanten Strom des Gases liefert. Das Schwefelwasserstoffw. läßt sich in dem App. sehr lange unzers. aufbewahren, weil es unter ständigem Drucke von Schwefelwasserstoffgas steht u. vor dem Zutritte der Luft geschützt ist. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 438. 31/5. [6/5.*].)

ALEXANDER.

A. Samoiloff u. A. Judin, *Zur Methodik der Gasanalyse*. Der von den Vff. beschriebene Apparat ist eine Modifikation des von SCHATERNIKOW u. SETSCHENOW (Z. physik. Ch. 18. 563; C. 96. I. 389) angegebene Apparates. Wie bei letzterem sind auch hier (Fig. 13) A und B Eudiometerröhren, welche in den Boden eines (mit W. gefüllten) Zinkkastens eingesetzt sind und dort in zwei Stahlröhren übergehen, die sich an dem Dreiweghahn D vereinigen. Durch diesen Hahn können A und B entweder miteinander oder aber — jedes für sich oder beide zugleich — mit einer kurzen nach unten gehenden Stahlröhre verbunden werden, und dies letztere Rohr läßt sich durch den Dreiweghahn F entweder mit der Ausflußöffnung oder mit dem Druckgefäß G in Kommunikation bringen. Die Abweichungen von dem Apparat von SCHATERNIKOW und SETSCHENOW finden sich am oberen Ende der Röhren A und B. B geht oben in einen geschliffenen Hals (mit angesetztem Trichter) über, in welchen Glstöpsel M eingeschliffen ist. A trägt oben die Erweiterung C, die zwei Öffnungen besitzt: die eine führt wieder in einen geschliffenen Hals (mit Trichter P), in welchem Stöpsel H sitzt; die andere, seitlich angebrachte Öffnung führt durch einen Ansatz zur Kapillarröhre K, die mittels des Dreiweghahnes J entweder mit dem Innenraum des Holzkästchens L oder mit dem Gummischlauch N oder mit beiden gleichzeitig verbunden werden kann. Kästchen L ist mit Hg gefüllt, u. die Stöpsel H und M sind durch Hg gesichert.

Zur Aufbewahrung der Gase u. zur Absorption dient die in Fig. 14 abgebildete Gaspipette. Die eigentliche Pipette R kommuniziert mit der Füllkugel T, hat einen (für gewöhnlich verschlossenen) Seitenzweig S und geht nach oben in eine Kapillare über, deren oberer Teil durch den Dreiweghahn V von der Pipette abgesperrt u. mit dem Druckgefäß W verbunden werden kann. Um das zu analysierende Gas in die Pipette hineinzubringen und dann in das Eudiometer überzuführen, werden zunächst

sowohl der Mefsapparat (Fig. 13) als auch die Pipette (Fig. 14) vollständig mit Hg gefüllt. Hierauf wird V so gestellt, daß die beiden Teile der Pipettenkapillare kommunizieren, und W abgesperrt ist, und nunmehr durch Senken von T das Gas eingesaugt; darauf füllt man durch Verstellen von V den oberen Teil der Pipettenkapillare von W aus wieder mit Hg und dreht dann den Hahn V zu. Nun wird der obere Teil der Pipettenkapillare mit dem Gummischlauch N des (ganz mit Hg gefüllten) Mefsapparates (Fig. 13) verbunden, durch entsprechende Stellung der Hähne V , J , D und F eine Kommunikation von T , R , A und G hergestellt und durch gehörige Einstellung des Quecksilberniveaus in G und T die gewünschte Menge des Gases nach A übergeführt. Jetzt wird V so gestellt, daß die Pipette R abgesperrt ist, und N und K (Fig. 13) sich von W (Fig. 14) aus wieder mit Hg füllen. Dann wird Hahn J geschlossen u. die Pipette entfernt.

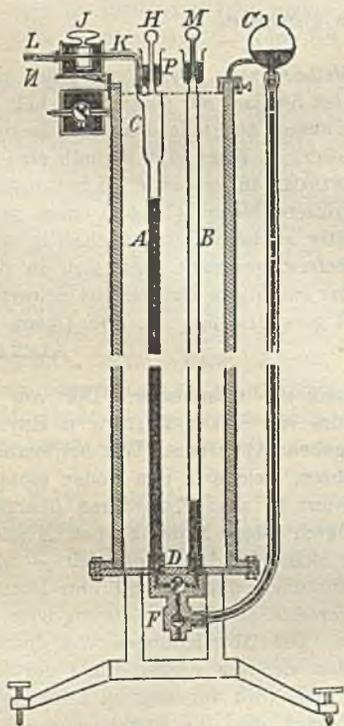


Fig. 13.

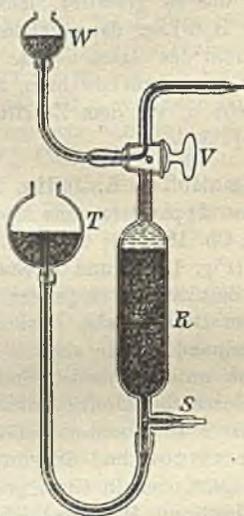


Fig. 14.

Zur Bestimmung der CO_2 in dem so gemessenen Gasvolum verfährt man folgendermaßen: In die Pipette R wird durch den Seitenzweig S etwas starke Lauge gebracht, die man genau bis zum Hahne V steigen läßt. (Fig. 14 stellt die Pipette mit dieser Füllung dar.) Dann wird durch ähnliche Manipulationen, wie sie bei der Überführung des Gases aus der Pipette ins Eudiometer beschrieben sind, das Gas umgekehrt aus dem Eudiometer A in die Pipette zurückgebracht. Aus der letzteren läßt man es dann wieder in die Röhre A treten und wiederholt dies 2–4mal. Hierauf wird das Volum des Gases nach der Absorption der CO_2 abgelesen. — Zur Bestimmung des O_2 wird in die Pipette durch den Seitenzweig S Wasserstoff gebracht und dann aus der Pipette ins Eudiometer übergeführt. Verbindet man dann den einen Pol eines

Induktoriums mit dem Quecksilber in *L*, den anderen mit dem Zinkkasten u. läßt hierauf gleichzeitig etwas Hg aus *L* in das Eudiometer *A* tropfen und den Hammer des Induktoriums spielen, so springen zwischen den Hg-Tropfen Funken über und bewirken die Verpuffung des Knallgases. Nach der Explosion wird wieder das Volum des Gases bestimmt. (Arch. f. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. 1901. 338—52. 13/6. Moskau. Physiol. Inst. d. Univ.) BURIAN.

P. Cazeneuve u. H. Défournel, *Über den Nachweis und die Bestimmung der Nitrate in den Trinkwässern durch Brucin und krystallisierbare Ameisensäure.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 427; C. 1901. I. 1148.) Um Spuren von Nitrat in einem W. nachzuweisen, verdampft man 1 l desselben, nimmt den Rückstand in 20 ccm destilliertem W. wieder auf, verdampft die Fl. mit 0,05 g Brucin in einer kleinen, flachen Schale, entfernt diese vom Wasserbade und giebt in das noch h. Gefäß einige Tropfen konz. Ameisensäure u. ein wenig dest. W. Es tritt eine gelbe Färbung auf, die in 12 Stunden, wenn etwas H₂O₂ zugesetzt wird, in $\frac{1}{4}$ Stunde in Rosa übergeht. Die Empfindlichkeit der Rk. kann unter diesen Versuchsbedingungen 1 : 100 000 erreichen. Mit Hilfe dieser Rk. kann man auf kolorimetrischem Wege leicht eine quantitative Bestimmung der in einem W. enthaltenen Nitratmenge vornehmen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 639—40.) 20/6.) DÜSTERBEHN.

P. Soltsien, *Über einen bedeutsamen Fehler bei der Bestimmung der organischen Substanzen in Trinkwasser nach dem Verfahren von Kubel-Tiemann.* In einer Notiz von DUYK in Nr. 48 der Apoth.-Ztg. war darauf aufmerksam gemacht worden, daß ein größerer Gehalt des W. an Chloriden bei der Bestimmung der oxydierbaren Substanz in saurer Lsg. mittels KMnO₄ bedeutende Fehler verursacht. Vf. weist darauf hin, daß die bekannte Einw. von HCl auf KMnO₄ längst berücksichtigt wird (vgl. J. KOENIG, Nahrungs- u. Genussmittel, 3. Auflage, S. 1174). Man oxydiert in solchen Fällen nicht nach KUBEL-TIEMANN in saurer, sondern nach SCHULZE-TROMMSDORF in alkal. Lsg. (Apoth.-Ztg. 16. 434. 22/6. Görlitz.) DÜSTERBEHN.

Rudolf Hefelmann, *Aus der Laboratoriumspraxis. — 1. Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL.* Zur Vermeidung von Siedeverzügen beim Kochen der Aufschlußfl. besichtigt Vf. den Kochkolben mit einer Glasperle von etwa 5 mm Durchmesser. — 2. Zur Verschärfung der Diphenylaminreaktion auf Salpetersäure. CIMMINO hat (Z. anal. Ch. 38. 429; C. 99. II. 791) durch sein Verf. die Empfindlichkeit der Diphenylaminrk. sehr gesteigert. Bei Milchunterss. hält man jedoch vorteilhaft an einer Zonenrk. fest, da durch Einw. der konz. Schwefelsäure auf Serumalbumin und Milchzucker beim Umschütteln Milsfärbungen entstehen. Nach SOXHLET (DINGL, Pol. J. 262. 48) koaguliert man 100 ccm Milch durch Aufkochen mit 1,5 ccm 20%iger CaCl₂-Lsg. und prüft entweder das Serum oder das nach Ansäuern mit konz. Schwefelsäure erhaltene Destillat des Serums auf Salpetersäure. Steht aber nur wenig Milch zur Verfügung, so empfiehlt Vf. folgende Arbeitsweise: In ein Likörglas giebt man 1 ccm Milchserum und unterschichtet vorsichtig mit einer Lsg. von einigen Körnchen Diphenylamin in konz. Schwefelsäure. Alsdann streut man einige kleine Körnchen salpetersäurefreies Kochsalz auf das aufschwimmende Milchserum. Die Salzkörnchen sinken unter bis auf das Niveau der konz. Schwefelsäure. Durch das sich hier entwickelnde Salzsäuregas wird das an der Berührungszone des Serums und der Schwefelsäure ausgeschiedene Serumeiweiß in die Höhe getrieben, und man erhält bei Anwesenheit von Salpersäure in der Milch sofort oder nach einigem Zuwarten eine schöne blaue Zonenrk. Man wende so wenig Kochsalz wie möglich an und verteile die kleinen Körnchen möglichst gleichmäßig auf die Serumoberfläche. — 3. Emaillierte Kochgeschirre und Kinderkochgeschirre. Sächsische, graugrün gefärbte, emaillierte Kochgeschirre und ebensolche Kinder-

kochgeschirre waren mehrfach wegen Bleiabgabe beanstandet worden, ohne daß der qualitativen Prüfung eine quantitative Bleibestimmung angeschlossen worden wäre. Vf. hat im Essigsäureauszug solcher beanstandeten Kinderkochgeschirre von 5—10 cm Durchmesser kolorimetrisch bis höchstens 0,1 mg Blei ermittelt, in der Glasur gleichfalls beanstandeter Kochgeschirre bis höchstens 0,02% Blei. Es zeigte sich jedoch, daß das Email an 4%ige Essigsäure nicht nur Kieselsäure, sondern auch Zinn abgibt, das zur Verwechslung mit Blei Anlaß geben kann, wenn man den Nd., der sich beim Eindampfen des Auszugs dunkler färbt, nicht näher untersucht. — 4. Bestimmung des löslichen Bleies in *Resinatsikkativen*. In Resinatsikkativen ist nur der an Harz, bezw. Leinölsäuren gebundene und bei etwa 120° in Leinöl l. Metallgehalt wesentlich (vergl. WEGER Z. f. angew. Ch. 1896. 531; C. 96. II. 766). Zur Bestimmung desselben löst Vf. nach WEGER's Vorschlag 12—15 g Resinat im Becherglas in Chlf., rührt gut um, läßt absitzen, filtriert in einen 250 ccm Maßkolben, füllt mit Chlf. bis zur Marke auf und versetzt 50 ccm des Filtrats im Erlenmeyerkolben mit überschüssig gesättigter Lsg. von H₂S in abs. A., wodurch sich alles lösliche Blei als Bleisulfid abscheidet. Nach dem Absetzen des Nd. filtriert man denselben ab, wäscht zuerst mit einem Gemisch gleicher Raumteile von Chlf. und A., zuletzt mit reinem A. aus, führt das Bleisulfid in Bleisulfat über und bringt dies zur Wägung. Im Filtrat vom Bleisulfid läßt sich Mangan durch alkoh. Schwefelammonium nicht einmal in Spuren fällen. Man bestimmt es auf bekannte Weise in dem veraschten Trockenrückstand der Chloroformlsg. Durch alkoh. H₂S-Lsg. läßt sich das verseifte Blei auch in der filtrierten Chloroformlsg. von Firnissen schnell bestimmen und glatt von etwa vorhandenem Mangan scheiden, (Z. öffent. Ch. 7. 200—2. 15/6. [29/5.] Dresden.) Wox.

S. Rideal u. C. G. Stewart, *Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Wasser bei Gegenwart von Nitriten und organischer Substanz*. Vf. giebt zunächst eine Zusammenstellung aller Methoden, welche bisher zur Bestimmung des in W. gel. Sauerstoffs vorgeschlagen worden sind. Als praktischste Methode hat sich diejenige von WINKLER bewährt. Vf. haben ihr folgende Ausführungsweise gegeben: Eine Flasche von etwa 300 ccm Inhalt mit eingeschliflenem Stopfen wird mit dem zu analysierenden W. gefüllt. Man läßt sodann 1 ccm einer 33%igen Manganchlorürlsg. durch eine lange Pipette am Boden einlaufen, giebt 3 ccm einer Lsg. von 33% Soda und 10% KJ zu, schließt die Flasche ohne Luftblase, mischt gut, lüftet nach einigen Minuten ruhigen Stehens den Stopfen, bringt 3 ccm konz. HCl am Boden ein, schließt, schüttelt und titriert nach einiger Zeit das freigewordene Jod. Sind Nitrite und viel organische Substanz vorhanden, so titriert man 50 ccm W., nach Zusatz von 1 ccm konz. H₂SO₄ mit $\frac{1}{10}$ n. KMnO₄, bis eine schwache Rotfärbung 10 Minuten stehen bleibt. Die verbrauchten ccm Permanganatlsg. rechnet man auf den Flascheninhalt um, giebt die berechneten ccm und 1 ccm H₂SO₄ in die Flasche, bei mehr als 10 ccm Chamäleon, 2 ccm H₂SO₄, füllt sodann die Flasche mit W. und läßt 5—10 Minuten stehen. 0,1 ccm KMnO₄ Überschufs schadet nichts, ein größerer wird durch Zusatz von $\frac{1}{2}$ ccm einer 2%igen Lsg. von neutralem Kaliumoxalat beseitigt. Nunmehr wird wie vorher der Sauerstoff bestimmt, zum Ausgleich der Schwefelsäure aber eine 50%ige Sodalsg. genommen. Ist der ermittelte Sauerstoffgehalt sehr niedrig, so kann die in den Reagenzien gelöste Sauerstoffmenge schon in Betracht kommen.

Dieser Fehler läßt sich durch die Korrektur $x = \frac{1000 a - Rn}{V - n}$ beseitigen. Hierin ist x der Sauerstoffgehalt des W. in Kubikzentimetern pro Liter, a die durch Titration ermittelte Menge Sauerstoff, V der Inhalt der Flasche, n das Volum der angewendeten Reagenzien, R die Menge Sauerstoff, welche 1 l W. bei der Versuchstemperatur aufnehmen kann. Diese Zahl wird entweder direkt bestimmt oder aus

Tabellen z. B. der von ROSCOE u. LUNT (Trans. Chem. Soc. 1889. 552) entnommen. Das Verf. hat sich bisher bestens bewährt, und gestattet die Sauerstoffbestimmung sofort an Ort und Stelle vorzunehmen. (The Analyst 26. 144—48. Juni. [6/3.*]) Wox.

Wilfrid Irwin, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Schwefel in Benzol für Gasanstalten*. Benzol wird neuerdings in großem Umfange zur Kohlenstoffanreicherung des Leuchtgases benutzt. Da das Benzol am zweckmäßigsten dem gereinigten Gase zugesetzt wird, darf es nicht über 0,4% Schwefel enthalten. Handelsbenzol enthält Schwefel in Form von CS_2 , Merkaptanen, Thiophen, Thiotolen etc. Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des S liefern nur dann zuverlässige Resultate, wenn der S hauptsächlich als CS_2 zugegen ist. Vf. empfiehlt darum, den S in den Verbrennungsprod. des Benzols zu bestimmen, analog der zur Bestimmung des S im Leuchtgase gebräuchlichen Methode. App. u. Ausführung sind dieselben, wie bei der Bestimmung des S im Leuchtgase, nur ist der Gasbrenner durch eine 100 ccm fassende Spirituslampe ersetzt, in der ein Gemisch von 10 ccm Benzol und 90 ccm reinen A. oder Methylalkohols verbrannt wird. Rund um die Lampe werden einige Stücke frisches Ammoniumcarbonat gelegt. Es muß darauf geachtet werden, daß die Flamme nicht zu groß ist, da sie sonst rußt. Läßt sich das Rußen der Flamme nicht anders vermeiden, so muß mehr A. angewendet werden. Wird Methylalkohol benutzt, so muß zunächst durch einen Vorversuch der (gewöhnlich sehr geringe) S-Gehalt desselben ermittelt werden. Es darf nicht mehr Docht verwendet werden, als absolut notwendig ist. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 440—42. 31/5. [3/5.*])

ALEXANDER.

H. Pellet, *Überführung und Weißbrennen von Magnesiumpyrophosphat zum Zwecke der Wägung als Magnesiumpyrosulfophosphat*. Das Glühprod. des Ammonmagnesiumphosphats ist bekanntlich oft schwarz und unansehnlich und wird erst durch sehr starkes Glühen oder durch Behandlung mit Salpetersäure genügend weiß. Erhitzt man das Glühprod. mit Schwefelsäure, so wird es schnell weiß und wandelt sich in einen neuen Körper um, den Vf. als Pyrosulfophosphat des Magnesiums bezeichnet. 0,715 g $Mg_2P_2O_7$ gaben 0,2305 des Körpers. Aus ihm berechnet man MgO mit dem Faktor 0,265, P_2O_5 mit dem Faktor 0,470. (Ann. Chim. anal appl. 6. 211. 15/6.)

Wox.

L. Archbutt u. P. G. Jackson, *Die Bestimmung kleiner Mengen Arsen in Koks*. Zur Bestimmung kleiner Mengen As in Koks empfehlen Vf. die folgende Methode: Eine von einer größeren Menge Koks auf die übliche Weise entnommene Durchschnittsprobe wird fein gepulvert und bei 100° getrocknet. 50 g dieses Pulvers werden mit 100 ccm reiner HNO_3 (D. 1,42) in einer 500 ccm fassenden Retorte, deren aufrecht gestellter Hals als Rückfluschkühler wirkt, mindestens zwei Stunden lang gelinde gekocht. Der Inhalt der Retorte wird dann in ein Becherglas gebracht, mit W. auf ca. 400 ccm verd., filtriert u. der Koks auf einem Saugfilter ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, mit 25 ccm reiner konz. H_2SO_4 zunächst auf dem Wasserbade, dann auf dem Sandbade bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eingedampft. Der Rückst. wird so oft wiederholt in W. gel. u. bis zum Auftreten von H_2SO_4 -Dämpfen eingedampft, bis beim Verd. mit W. der Geruch nach HNO_3 nicht mehr auftritt. Der Rückstand wird in 50 ccm W. gel., die vollkommen erkaltete Lsg. mit 23 g $NaCl$ u. 2 g $FeSO_4$ versetzt und aus einem 500 ccm fassenden Destillierkolben destilliert. Das Thermometer muß so tief eingesetzt sein, daß die Kugel nur 5 mm über dem Boden steht, und der Kühler muß mit einem Vorstofs versehen sein, der in eine Vorlage mit 20 ccm W. eintaucht. Das von 110—125° übergehende Destillat enthält alles As. Dieses Destillat wird mit reinem ZnS versetzt u. einige Minuten lang geschüttelt. Das flockig ausgeschiedene

As_2S_3 wird abfiltriert, mit H_2S -W. gewaschen, in eine Kochflasche gespritzt und bis zur Lsg. mit 300 ccm W. gekocht, dann die befleckten Teile des Filters zugesetzt und noch eine halbe Stunde lang gekocht. Das Filtrat wird auf 40 ccm eingedampft, mit 0,5 g NaHCO_3 u. etwas Stärkelsg. versetzt u. dann mit $\frac{1}{100}$ n. Jodlsg. titriert. Durch einen blinden Vers. in denselben Gefäßen und mit der gleichen Menge der Reagenzien muß etwa vorhandenes As bestimmt u. dann event. abgezogen werden. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 448—50. 31/5. [24/4.*].)

ALEXANDER.

Otto Rosenheim, *Über den Einfluss von Selen bei gewissen Arsenproben*. Durch TUNNICLIFFE u. ROSENHEIM ist (The Lancet 1901; C. 1901. I. 796) erwiesen worden, daß Selen ebenso giftig wirkt wie Arsen. Der Nachweis des Selen mit oder ohne Ggw. von Arsen bekommt dadurch erhöhte Bedeutung. Bei der MARSH'schen Probe wird der Hauptteil des Selen amorph auf dem Zink niedergeschlagen, die geringe Menge entwickelten Selenwasserstoffs wird bei Vorlegung einer Bleiacetatlg. als Waschl. in Form einer Bleiverb. niedergeschlagen. Ohne die Waschl. erhält man bei Abwesenheit von Arsen ziegel- bis gelbrote Anflüge im Glühröhrchen noch von 0,06 mg Se in der verwendeten Substanz. Auf dem Zink blieben bis 96% des eingeführten Selen zurück. Bei der MARSH'schen Probe wird die B. des Arsenspiegels fast proportional der vorhandenen Selenmenge vermindert, worauf schon DAWYDOW (Farmazett 1895. 1; C. 95. I. 811) hingewiesen hat, ohne daß sich aber andererseits, auch bei 100fachem Überschuss des Selen über die Arsenmenge, ein Selenanflug zeigt. Auch die Ggw. reduzierend wirkender organischer Stoffe verhindert die B. eines Selenpiegels, so daß in beiden Fällen Selen durch einen Spiegel nicht verraten wird. Dagegen ist Selen ohne Einfluss auf die bekannte Trennung des Arsenspiegels in eine bräunliche Zone von AsH und schwarze Zone von As (vergl. RETGERS, Z. anorg. Ch. 4. 404; C. 93. II. 641). Sind As und Se gleichzeitig vorhanden, so bildet sich im Entwicklungsgefäß ein rötlich brauner Nd. nach der Gleichung $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{Se} \cdot 2\text{As}_2\text{Se}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, den man auch beim Durchleiten von trockenem H_2Se im Wasserstoffstrom durch eine As_2O_3 -Lsg. erhält, vergl. UELSMANN (LIEBIG'S ANN. 116. 122). Dem Antimon gegenüber verhält sich Selen ganz analog.

Bei der REINSCH'schen Probe schlägt sich Selen auf der Kupferfolie als schwarzer Überzug nieder. Beim Glühen wird die Hauptmenge als Selenkupfer zurückgehalten, eine nur geringe Menge sublimiert als kristallinisches SeO_2 , das durch Wasseraufnahme sehr leicht in fl. H_2SeO_3 übergeht und dadurch dem mikroskopischen Nachweis entgeht. Mikrochemisch läßt es sich auch in dieser Form nach BEHRENS nachweisen. Das auf dem Kupfer verbliebene Selen wird durch eine schwache KON-Lsg. gel., durch HCl gefällt und wie üblich identifiziert.

Läßt man durch das Glühröhrchen einen trockenen Sauerstoffstrom oder trockene Luft gehen, so sublimiert die gesamte, auf dem Kupfer niedergeschlagene Selenmenge. Bringt man in den oberen Röhrenteil Chlorcalcium in Filterpapier zur Beseitigung jeder Feuchtigkeit, so halten sich die prismatischen Krystalle von SeO_2 sehr gut. Ersetzt man bei der REINSCH'schen Probe das Kupfer durch eine Silberfolie an Silberdraht, so färbt sich das Silber bei Ggw. von Selen schnell rötlich, schließlichschwarz, während sich Arsen gar nicht niederschlägt. Durch Erhitzen der Silberfolie erhält man ein Sublimat von rotem Selen und von SeO_2 . Diese Methode gestattet einen vorzüglichen Nachweis von Selen neben Arsen. Aus 100 ccm einer Lsg. 1 : 1 Million seleniger S. wurde noch ein reichliches Sublimat erhalten. Bei Abwesenheit organischer Substanzen wird Selen quantitativ auf Silber niedergeschlagen. Schwefelverb. schwärzen das Silber, geben aber kein Sublimat.

Bei der GUTZEIT'schen Probe wird H_2Se durch das Bleiacetat völlig zurückgehalten, stört also die Arsenrk. nicht. An und für sich giebt H_2Se dieselben Färbungen auf Silbernitrat oder Quecksilberchloridpapier, u. zwar sehr deutlich noch bei $\frac{1}{1000}$ mg.

Die BETTENDORF'sche Probe wird, wie schon DAWYDOW gefunden hat, durch Selen gestört. Bei der elektrolytischen Probe wird Selen leicht abgeschieden unter geringer B. von H_2Se . Seine Ausfällbarkeit aus alkal. Lsg. kann vielleicht zu einer Trennung von As dienen. (Chem. News. 83. 277—80. 14/6. [Mai] King's College London.) Wox.

Eduard Hotter, *Zur Bestimmung des Kalkes in Bodenproben*. In Rücksicht auf die Wichtigkeit der Frage, die Kalkbedürftigkeit der Böden zu bestimmen, und auf die Mängel, welche die bisherigen Methoden zur Bestimmung des II. CaO aufzuweisen, schlägt Vf. eine direkte, leicht ausführbare Methode vor unter Anwendung von heisser verd. Essigsäure, die als Lösungsmittel für den wirksamen Kalk des Bodens, auch wenn dolomitische Kalksteine vorhanden sind, sehr geeignet erscheint. Man erhitzt 20 g des getrockneten und gesiebten Bodens mit 50 ccm 20%iger Essigsäure $\frac{1}{2}$ Stunde im sd. Wasserbade, füllt die Lsg. auf 250 ccm auf, hebert nach 12stündigem Stehen 200 ccm der klaren Fl. ab und fällt direkt mit Ammonoxalat. Der mit k. W. gewaschene, geglühte und als CaO gewogene Nd. enthält nur sehr geringe Mengen Mn_2O_4 , Fe_2O_3 und SiO_2 , ist auch leicht durch Auflösen in sehr verd. HNO_3 und Fällen in ammoniakalischer Lsg. zu reinigen. Bei Berechnung des CaO-Gehalts sind für 20 g Boden 10 ccm in Anrechnung zu bringen. Nach dieser Methode wurde meistens mehr CaO gefunden als aus der gewichtsanalytischen CO_2 -Bestimmung berechnet wurde, was sich aus der Einw. der Essigsäure auch auf andere Ca-Salze erklärt. In einzelnen Fällen entsprach der aus der CO_2 berechnete CaO-Gehalt nicht dem wirklichen, viel niedrigeren Gehalt, so dass in solchen Fällen die Umrechnung der Kohlensäure auf $CaCO_3$ unzulässig erscheint. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 4. 632—36. 11/6. Graz. Landw.-Chem. Vers.-Stat.) MACH.

Dimitry Balachowsky, *Trennung von Kobalt und Nickel auf elektrolytischem Wege*. Angewendet wird eine essigsäure Lsg. der beiden Metalle, zu der man pro 0,3 g Metall 3 g Rhodan ammonium, 1 g Harnstoff u. 1—2 ccm NH_3 hinzufügt, um den Überschuss an Essigsäure zu neutralisieren. Die Lsg. muss 100 ccm betragen. Sie wird in einer CLASSEN'schen Schale mit einem Strom von 1 Volt im Maximum u. 0,8 Amp. ND_{100} im Minimum bei 70—80° elektrolysiert. Die Dauer der Elektrolyse beträgt $1\frac{1}{2}$ Stdn. Das Ni, welches sich hierbei an der Kathode niederschlägt, enthält Schwefel. Es wird in 4—5 ccm HNO_3 gel., der S abfiltriert, die Lsg. auf 100 ccm eingedampft und mit NH_3 neutralisiert. Diese Lsg. wird sodann nach der Methode von CLASSEN (0,4 g Metall, 4—5 g Ammoniumoxalat, 0,8—1 Amp. ND_{100} , 60—70°, $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn.) oder nach Vf.'s Methode (0,3 g Metall in essigsaurer, durch NH_3 neutralisierter Lsg., 1 g Bernsteinsäure, 1,5 g Harnstoff, 3,5 Volt, 0,8—1 Amp. ND_{100} , 70—80°, 2—3 Stunden für Co, 4 für Ni; Rk. der Lsg. stets sauer) elektrolysiert. Man dampft schliesslich nach der Ausfällung des Ni die das Co enthaltende Lsg. unter Zusatz von 5 ccm HNO_3 auf 100 ccm ein, filtriert den S ab, neutralisiert mit Ammoniumcarbonat und elektrolysiert gleichfalls nach CLASSEN's oder Vf.'s Methode. — Die oben beschriebene Methode mit Rhodan ammonium giebt auch bei der Trennung von Fe und Mn gute Resultate, über die Vf. später berichten wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1492—95. [17/6.*]) DÜSTERBEHN.

H. Guillemard, *Über die Anwendung der Silicowolframsäure als Reagens auf die Harnalkaloide*. Bei Zusatz einer 5%ig. wss. Lsg. von Kieselwolframsäure zu Harn, der mit 3%iger HCl angesäuert ist, entsteht ein voluminöser Nd., welcher Kreatinin, Xanthinbasen, eine alkaloidartige Substanz, einen nicht dialysierbaren basischen Körper und einen bei 80° flüchtigen Stoff enthält. Der N der durch die Kieselwolframsäure ausfällbaren Substanzen (Alkaloid-N) macht bei normalen Menschen je nach der Kost 1,5—6% des Gesamt-N aus; die niedrigsten Werte erhält man bei

Milchdiät, die höchsten bei Fleischkost. Bei febrilen Erkrankungen ist der Alkaloid-N erhöht und beträgt in solchen Fällen bei Milchnahrung 5—12% des Gesamt-N. Bei BRIGHT'scher Krankheit schwanken die Prozentzahlen zwischen 1,2 u. 9,2%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1438—40. 10/6. Paris.) BURIAN.

E. R. Deacon, *Eine neue Farbenreaktion für Amygdalin*. Amygdalin giebt mit etwas konz. Schwefelsäure eine karmirrote Färbung, die bei der Verdünnung mit W. verschwindet. (Chem. News 83. 271. 7/6.) BODLÄNDER.

G. Possetto, *Über den Nachweis von Sesamöl in Schokolade*. Derselbe gelingt am sichersten mittels der bekannten BAUDOUIN'schen Rk., die Vf. im vorliegenden Falle folgendermaßen auszuführen empfiehlt: 20—25 g geriebene Schokolade kocht man mit 50 ccm Ä. 5 Minuten im Wasserbade, filtriert nach kurzem Stehen, verjagt aus dem Filtrat durch Verdampfen in einer Porzellanschale den Ä. möglichst vollständig und trocknet dann noch eine halbe Stunde, ev. auch mehrere Stunden, im sd. Wasserbade oder im Ofen bei 95°, um die im Kakao enthaltenen natürlichen Pigmente, die unter Umständen in die äth. Lsg. mit übergehen und dann die Rk. stören können, zum Absetzen zu bringen. Man filtriert in der Wärme, versetzt 5—6 ccm des filtrierten Fettes mit einem gleichen oder etwas größeren Volum frisch bereiteter Zuckersalzsäurelsg., schüttelt sogleich kräftig durch, worauf, auch bei Ggw. von nur 2% Sesamöl, die charakteristische Fuchsinrotfärbung auftritt. Verss. mit anderen Fetten (reiner Kakaobutter, tierischer Butter, Kokosbutter, Japanwachs, Talg, Schweinefett, Palmöl) überzeugten Vf., daß diese Rk. typisch für Sesamöl ist. Zur Entfernung der mittelg. Kakaopigmente kann man auch das extrahierte Fett mit sd. W. behandeln. Natürlich kann dieses Verf. auch bei der Unters. von Kakaobuttersurrogaten Anwendung finden. (Giorn. Farm. Chim. 51. 241—45. Juni.) ROTH.

Adolf Langfurth, *Zum Nachweis von Bierhefe in Presshefe nach Bau*. Im Hinblick auf eine Mitteilung von KÜTTNER und ULRICH weist der Vf. auf seinen Vortrag (Z. f. angew. Ch. 1900. 1256) hin. Die BAU'sche Methode giebt nur dann völlig zuverlässige Resultate, wenn man mit einer wirklich reingezüchteten, obergärigen Presshefe arbeitet, führt aber zu ganz falschen Ergebnissen, sobald es sich um Handelshefen, namentlich Lufthefen handelt. Zu gleichem Ergebnis ist auch LINDNER (Wchschr. Brauerei 17. 762; C. 1901. I. 404) gekommen. Eine Entscheidung, ob in einer Presshefe Bierhefe vorhanden ist, kann die BAU'sche Methode daher nicht bringen. (Z. öffent. Ch. 7. 198—99. 15/6. [9/6.] Altona.) Woy.

Hans Proelss, *Beiträge zum Nachweis von Alkaloiden, Glucosiden und Bitterstoffen bei forensisch-chemischen Arbeiten*. II. Über das Verhalten wässriger Alkaloidlösungen mit saurem Charakter gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln. (Fortsetzung von C. 1901. I. 1245.) Durch die vom Vf. angestellten Verss. sollte erstens die alle Alkaloide relativ am besten lösende und zu einem Analysengang verwendbare Fl. u. zweitens für jedes Alkaloid die beste Ausschüttelungsd. ermittelt werden. Verglichen wurden: Ä., Chlf., Essigäther, Bzl. und die Mischungen Ä. + Chlf. und Ä. + Chlf. Von Alkaloiden wurden untersucht: Digitalin, Colchicin, Pikrotoxin, Brucin, Veratrin, Strychnin, Atropin, Codein u. Morphin, u. zwar wurden je 5 ccm einer wss. Lsg. 0,1 : 50 verwendet. Angesäuert wurde mit einigen Tropfen verd. HCl, alkal. gemacht mit Na₂CO₃, bzw. NH₃. Die Verss. ergaben folgendes Resultat. Die beste Fl. zum Analysengang ist Chlf., da es alle Alkaloide durchschnittlich am besten löst. Gleich gut sind Na₂CO₃ und NH₃ zu verwenden bei Brucin, Strychnin, Atropin und Codein, besser ist NH₃ bei Veratrin und allein gut bei Morphin. Am besten läßt sich ausschütteln: Colchicin: durch alle hier versuchten Fl. sehr gut aus saurer Lsg., Digitalin: durch Chlf. und Chlf.

+ A. aus saurer Lsg., Pikrotoxin: durch Ä. + Chlf., A. + Chlf., Bzl. aus saurer Lsg., Brucin: durch Ä., Chlf. aus Na_2CO_3 - und NH_3 -Lsg., Veratrin: durch Ä. + Chlf., A. + Chlf., Chlf., Essigäther aus Na_2CO_3 -Lsg., durch Ä., Bzl. aus NH_3 -Lsg., Strychnin: durch Chlf., A. + Chlf., Bzl. aus Na_2CO_3 - u. NH_3 -Lsg., Atropin: durch Chlf., A. + Chlf., Ä. + Chlf., Bzl. aus Na_2CO_3 - und NH_3 -Lsg., Codein: durch A. + Chlf., Bzl., Essigäther aus Na_2CO_3 - und NH_3 -Lsg., Morphin: durch Essigäther aus NH_3 -Lsg., durch A. + Chlf. aus KHCO_3 -Lsg. Emulsionen entstehen am meisten mit Bzl., am wenigsten mit Ä. und Essigäther. (Apoth.-Ztg. 16. 434—35. 22/6.)

DÜSTERBEHN.

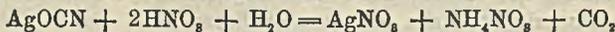
N. v. Lorenz, *Saccharimetrie und Alkoholometrie*. Vf. giebt die ausführliche mathematische Entw. der von ihm in der Vollzugsvorschrift zur Novelle des österreichischen Branntweinsteuergesetzes von 1899 gegebenen Formeln, die zur Berechnung der Saccharometeranzeige von Maismischungen, der Saccharometeranzeige eines Hefenansatzes aus den dazu verwendeten Rohmaterialien und zur Vorausberechnung der Alkoholausbeute dienen, und erörtert in einem Anhang die Anwendung einiger dieser Formeln zur rechnungsmäßigen Kontrolle längerer Betriebsperioden in der Branntweimbrennerei, sowie die Ableitung einer vom Vf. benutzten Annäherungsformel. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 4. 583—95. 11/6.)

MACH.

J. F. Liverseege, *Beitrag zu einer annähernden Bestimmung von Formaldehyd in Milch*. Giebt man zu 10 ccm Milch kubikzentimeterweise eine Mischung von 100 ccm konz. reiner Schwefelsäure und 2,5 ccm n. Ferrichloridlsg., so entsteht eine Violettfärbung, welche um so schneller und intensiver eintritt, je mehr Formaldehyd vorhanden ist. Durch Vergleich mit Färbungen, welche Milch mit bekannten Mengen Formaldehyd unter gleichen Umständen giebt, kann man den Prozentgehalt des stattgehenden Zusatzes schätzen. Diese Methode, über welche hier nur eine vorläufige Mitteilung gemacht ist, soll durch weitere Verss. ausgebaut werden. (The Analyst 26. 151—52. Juni [6/3.*].)

WOY.

Otto Herting, *Beitrag zur Analyse der Handelsecyanide. Eine exakte Methode zur Bestimmung der Cyansäure. Ein eigentümliches Cyandoppelsalz. Cyanantidot*. Zur Bestimmung von Cyan ist die von MELLOR (Z. anal. Ch. 40. 17; C. 1901. I. 854) empfohlene Arbeitsweise nach DENIGÈS die beste, während die von LUNGE (Untersuchungsmethoden I. 489) mitgeteilte Methode von FORDOS und GELIS stets zu hohe Resultate liefert. Das von MOLDENHAUER zur Ausfällung der Karbonate empfohlene Bariumnitrat ist zu verwerfen und nach MELLOR Calciumnitrat zu nehmen, da Bariumcyanat in W. unl. ist. Dagegen kann Vf. die Methode MELLOR-ALLEN zur Bestimmung der Cyansäure nicht für vollständig zuverlässig anerkennen. Das Gemisch von Cyansilber und Silbercyanat scheint nicht genügend lange digeriert zu werden. Man müßte die Salpetersäure statt bei 50° eine Stunde lang auf dem Wasserbade einwirken lassen. Ob durch die Ggw. des nach der Formel:



gebildeten NH_3 weitere Fehler bedingt werden, bleibt zu prüfen.

Vf. benutzt diese Zers. des Kaliumcyanats durch SS. unter B. von Ammonsalz zur Bestimmung der Cyansäure. Er löst 0,2—0,5 g Salz in einigen Kubikzentimetern W., setzt verd. HCl oder H_2SO_4 zu, bringt auf dem Wasserbade zur Trockne und bestimmt im Rückstand das gebildete NH_3 durch Dest. mit NaOH, als Indikator dient Fluorescein. Auch bei der Bestimmung des Kaliums ist auf diese B. von NH_3 -Salzen Rücksicht zu nehmen und diese durch vorsichtiges Glühen des mit HCl zersetzten Salzes zu verjagen.

Eine vom Vf. kürzlich untersuchte Probe Cyanid ergab 0,03% Unl., 0,33% Feuchtigkeit, 19,22% NH_4 , 31,45% K, 38,85% Cy, 2,94% CO_2 , 2,65% CNO, 1,07%

O, 2,93% OH, 0,44% Cl. Es scheint demnach ein Kaliumammoniumcyanid folgender Zus. vorzuliegen: 46,98% NH_4CN , 27,72% KCN , 9,22% K_2CO_3 , 5,06% KCNO , 9,65% KOH , 0,92% KCl . Das Cyanid bildete weiße, rein amorphe Stücke, die wss. Lsg. blieb mehrere Tage unverändert, ohne B. von Azulmsäure.

Nach KOBERT und KRAHL (MERCUR's Jahresbericht für 1899) ist H_2O_2 ein sicheres Cyanantidot, von welchem eine 30%ige Lsg. zur Magenausspülung und eine 3%ige Lsg. zur subkutanen Injektion verwendet wird. Die Wirkung beruht auf der Oxydation der HCN zu ungiftigem Oxamid. (Z. f. angew. Ch. 14. 585—86. 11/6.) Wox.

Bernhard Dyer, *Analysen von Hafermehl*. Vf. hat 27 Mehle aus englischem Hafer untersucht. 13 feinere Sorten hatten 8,20—9,53% W., 2,07—2,95% Stickstoff = 13,12—18,44% Stickstoffsubstanz, 8,60—12,33% Fett, 1,83—4,03% Asche, 0,03—0,27% in HCl unl. Asche, 1,10—2,20% Holzfaser, 54,40—66,31% Kohlehydrate. 6 Proben grobes Mehl hatten 7,93—9,17% W., 2,09—2,43% Stickstoff = 13,06—15,46% Stickstoffsubstanz, 8,73—10,23% Fett, 1,77—1,97% Asche, 0,07—0,10% in HCl unl. Asche, 64,51—65,25% Kohlehydrate, 0,87—1,13% Holzfaser. 8 Proben gequetschter Hafer hatten 8,17—9,27% W., 2,03—2,43% Stickstoff = 12,68—15,18% Stickstoffsubstanz, 7,53—9,30% Fett, 1,67—1,90% Asche, 0,07—0,10% in HCl unl. Asche, 65,24—67,02% Kohlehydrate, 0,80—1,17% Holzfaser. (The Analyst 26. 153—54. Juni.) Wox.

Meredith Wynter Blyth, *Nachweis und schätzungsweise Bestimmung von Konservierungsmitteln in Milch*. Um bei Massenunters. die eines Zusatzes von Konservierungsmitteln verdächtigen Proben von den unverdächtigen Proben trennen zu können, mißt Vf. je 10 ccm Milch in Reagensgläsern ab, giebt 2 ccm einer starken, aber nur schwach alkal. Lackmuslg. zu, bringt durch tropfenweisen Zusatz von $\frac{1}{2}$ n. NaOH dieselbe blaue Farbentönung hervor, welche 10 ccm frische, sicher von Konservierungsmitteln freie Milch mit 2 ccm der Lackmüstinktur zeigt, verschließt alle Gläser mit Watte, erhitzt sie 10 Minuten lang in W. auf 80° C. und impft nunmehr die wieder abgekühlten Proben mit 0,5 ccm einer Lsg. von 0,5 ccm saurer Milch in 100 ccm W. Man schüttelt und läßt die Proben 24 Stunden bei 15—22° stehen. Ist die Kontrollprobe nach dieser Zeit noch nicht farblos geworden, so läßt man so lange stehen, bis dies der Fall ist. Die Konservierungsmittel enthaltenden Proben bleiben blau oder rosa, während die anderen farblos werden. Die in normaler Milch zur Entwicklung kommenden Organismen scheinen direkt den Lackmusfarbstoff zu zerstören und bestehen nicht nur in S. bildenden Bakterien, da öfters der Lackmus ohne vorherige Rötung entfärbt wird. Durch die Methode lassen sich noch mit Sicherheit auffinden Zusätze von 0,005% Borax, Borsäure oder ihrer Mischung, 0,05% Salicylsäure, 0,0003% Formaldehyd. In den herausgefundenen Proben wird das Konservierungsmittel nach den üblichen Methoden bestimmt.

Zur Bestimmung der vorhandenen Formaldehydemenge, welche sonst noch recht ungenau und schwierig ist, kann ein ganz ähnliches Verf. dienen. Man verd. die Milch auf das Zehnfache, dann nochmals 10 ccm auf 100 ccm, mißt 10 ccm Milch und je 10 ccm der Verdünnungen wie oben ab und giebt zu je 10 ccm einer reinen Milch 0,005, 0,003, 0,001% Formaldehyd, zu weiteren 4 Abmessungen 0,001, 0,0008, 0,0005, 0,0003%, versetzt alle Proben mit Lackmus, erhitzt auf 80° und impft. Eine Serie der Milch und die stärkeren Dosen Formaldehyd erhitzt man 24 Stunden bei 38°, eine zweite Serie und die schwächeren Dosen Formaldehyd bei 22°. Nach dieser Zeit läßt sich aus der Beschaffenheit der Proben ein recht guter Schluss auf die der Milch zugesetzte Menge Formaldehyd machen.

Es ist nicht zugänglich, den Formaldehyd erst aus der Milch abzudestillieren und das Destillat zur Prüfung der Konservierungskraft zu verwerten, da anscheinend aus

der Milch selbst ein antiseptisch wirkender Körper übergeht, worüber jedoch noch gearbeitet wird. (The Analyst 26. 148—51. Juni [6/3.*]) Woy.

Al. Olig, *Über die Backhaus'sche Kindermilch.* 3 Proben BACKHAUS'scher Kindermilch aus der Anstalt Nutricia in Düsseldorf hatten folgende Zus.:

Nummer der Probe	Tag der Sendung	Etikett der Flaschen	Wasser Procente	Casein Procente	Albumin Procente	Molken-Protein Procente	Fett Procente	Milch-zucker Procente	Salze Procente
I.	a. 14/3.	grün	90,36	0,92	0,06	0,28	2,51	5,54	0,33
	b. 25/3.		89,94	0,95	0,07	0,23	2,95	5,53	0,33
II.	a. 14/3.	rot	90,42	1,76	0,07	0,17	2,69	4,51	0,38
	b. 25/3.		90,41	1,66	0,08	0,15	2,87	4,47	0,36
III.	a. 14/3.	violett	88,65	2,89	0,06	0,19	3,12	4,49	0,60
	b. 25/3.		88,48	2,68	0,04	0,18	3,42	4,54	0,66

Die Bestimmung der Stickstoffformen erfolgte so, daß aus etwa 20 g stark verd. auf 25° erwärmter Milch durch 2—3 Tropfen Essigsäure das Casein, im Filtrate durch starkes Kochen und Eindunsten das Albumin und im Filtrate der Albuminfällung nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure durch Phosphorwolframsäure das Molkenprotein gefällt wurde. Alle drei Ndd. wurden nach KJELDAHL verbrannt und aus dem gefundenen Stickstoff durch Multiplikation mit 6,37, 6,25, bzw. 6,45 der Gehalt an Casein, Albumin, bzw. Molkenprotein (Pepton) berechnet. Möglich ist, daß das Albumin durch die Sterilisation in einen Zustand übergeführt ist, in welchem es nach vorstehendem Verf. mit ganz schwacher S. schon in der Kälte mit dem Casein ausgefällt wird. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. 4. 541—43. 15/6. Münster i. W.) Woy.

B. Orzechowski, *Einfaches Mittel zur Bestimmung des Salzgehaltes in der Butter für praktische Zwecke, zugleich ein Fingerzeig zur Bestimmung des darin enthaltenen Margarins.* Das Verf. beruht darauf, daß das Butterfett sich in Ä.-A. leichter l. als andere Fette, wodurch sich jenes von diesen unterscheiden läßt, u. daß sich das Kochsalz aus dieser Lsg. krystallinisch abscheidet. So löst sich 1 g Butter in 3 ccm einer schwach alkalisierten Mischung von A. und Ä. im Verhältnis von 3 : 7. Ein Glasgefäßchen, das zugleich als Deckel für die Lösungsröhre dient, wird mit 3 g Butter dicht ausgestrichen, auf diese Röhre gelegt und die Butter durch Erwärmen flüssig gemacht, so daß sie in das Rohr hineinfließt. Letzteres ist in seinem unteren Teile verengt u. mit einer Skala, die 0—10%-teile anzeigt, versehen. Darauf wird obige Lösungsmischung bis zu einer Marke zugesetzt und der abgeschiedene Bodensatz abgelesen. — Ist der obere flüssige Teil klar, so ist die Butter unverfälscht. (Z. Hyg. 37. 275—77. Lodz. Chem.-bakteriol. Lab. von Dr. SERKOWSKI.) PROSKAUER.

Otto Schmatolla, *Die Ermittlung der Verseifungszahl der Fette.* Dem Vi. genügt die Genauigkeit der zur Zeit gebräuchlichen Methoden zur Ermittlung der Verseifungszahlen nicht, namentlich weil Phenolphthalein den Neutralpunkt nicht scharf genug anzeigen soll. Er verseift 5 g Öl mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH durch Kochen über kleiner Bunsenflamme auf dem Asbestsiebchen bis zur B. einer steifen Emulsion und schließlicher Zugabe von 20 ccm verd. A., erhitzt dann im Wasserbade unter häufigem Rühren, bis die Seife eine weiche leimige M. bildet, löst in möglichst wenig verd. A., versetzt mit 20 ccm gesättigter NaCl-Lsg., erwärmt, gießt nach dem Erkalten durch ein kleines Leinwandläppchen, preßt ab, behandelt die zurückbleibende Seife, nochmals mit Kochsalzlg., filtriert die Salzsgg. nacheinander durch ein mit Kochsalzlg. angefeuchtetes Filterchen und bestimmt im Filtrat das Alkali durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n. HCl, Methylorange als Indikator. Die gefundenen ccm Salzsäure,

von der Kalilauge in Abrechnung gebracht, ergeben die Verseifungszahl für 5 g Öl.
(Apoth.-Ztg. 16. 425. 19/6.) Wox.

A. Kleiber, *Über Bestimmung der flüchtigen Säuren und der Chloride im Weine.* Im Auftrage der Kommission für Revision des schweizer Lebensmittelbuchs hat Vf. geprüft, ob durch Titration des alkoh. Destillats von 100 ccm Wein der Essigsäuregehalt des Weines approximativ festgestellt werden könne. Es ist dies mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2\%$ der Fall, wenn von 100 ccm Wein, während ca. 20 Minuten 68 ccm abdestilliert werden. Man titriert 50 ccm des alkoh., auf 100 ccm aufgefüllten Destillats. Läßt man bei der Essigsäurebestimmung durch Dest. mit Wasserdämpfen statt der in der deutschen Vorschrift geforderten 200 ccm Destillat 300 ccm übergehen, so ist die gefundene Essigsäure nur unbedeutend höher, auch bei weiterer Dest. gehen immer noch geringe Mengen von flüchtigen SS. über. Vf. empfiehlt daher, es bei 200 ccm Destillat zu belassen.

Zur Chlorbestimmung im Wein eignet sich die MOHR'sche Methode sehr gut. Man verkohlt den mit Soda neutralisierten Wein, laugt mit h. W. aus, neutralisiert genau mit verd. Salpetersäure und titriert nach MOHR, wobei als Endpunkt der Titration das Auftreten der geringsten Rotfärbung zu gelten hat. Der Farbenumschlag ist schärfer, wenn man die Fl. auf ca. 20 ccm eindampft. Die VOLHARD'sche Methode giebt stets etwas zu kleine Werte. (Schweiz. Wchschr. Pharm. 39. 295—300. 15/6. Zürich.) Wox.

Karl Windisch, *Mitteilungen aus der analytischen Praxis.* Unter der großen Zahl der 1900 in der Versuchsstation untersuchten *Handelsweine* genügten allen den gesetzlichen Ansprüchen an Extrakt, Extrakt minus = Gesamtsäure und Extrakt minus nicht flüchtiger SS., nur in 3 Fällen ging die Asche unter 0,14 g, in 6 Proben unter 0,15 g. Für den Extrakt „im Sinne des Weingesetzes“ ist der 0,1 g übersteigende Zuckergehalt in Abzug zu bringen. Mehrere Weine waren überzuckert, ihnen mehr Zucker zugesetzt, als die Hefe zu vergären im stande war. (Chem.-Ztg. 25. 521—22. 19/6. Önochemische Versuchsstation zu Geisenheim a. Rh.) Wox.

Eduard Spaeth, *Über Untersuchung und Zusammensetzung von Citronensäften.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der bisher über die Zus. von Citronensaft und dessen Verfälschung vorliegenden Litteratur. Als Mittel, reinen Presssaft von gestrecktem Saft oder Citronensäurelsg. zu unterscheiden, bewährte sich die Bestimmung der Asche und ihrer Alkalität. 3 selbst gepresste Säfte waren frei von Weinsäure, hatten 9,41—11,56—10,10 g Extrakt in 100 ccm, verbrauchten 97,2—112,0—107,1 ccm n. S. zur Neutralisation, enthielten Citronensäure: 6,80—7,84—7,49 g berechnet, 7,98—9,97—8,90 g bestimmt, davon 1,18—2,13—1,41 g gebunden, ferner 1,43—1,59—1,20 g säurefreies Extrakt, 0,374—0,455—0,400 g Asche, 0,093—0,110 g P_2O_5 . Die Alkalität der Asche entsprach 4,4—6,0—5,0 ccm n. S. Die Polarisation im 200 mm Rohr bei 18—20° C. war $-0^{\circ} 27'$ bis $0^{\circ} 30'$.

Zur Bestimmung der Weinsäure neben Citronensäure kombiniert Vf. die Methoden BORNTRÄGER und FLEISCHER mit der Reichsvorschrift für Bestimmung der Weinsäure in Wein. 10 ccm Citronensaft wurde mit W. auf 50 ccm verd. und 50 ccm A., sowie 5—10 ccm Bleiessig zugegeben. Der Nd. wird filtriert, mit verd. A. ausgewaschen, mit h. W. in ein Erlenmeyerkölbchen gespült, durch etwas groben Sand zerteilt, H_2S eingeleitet, ein Überschufs durch einen kräftigen Luftstrom beseitigt, filtriert, mit h. W. ausgewaschen und das Filtrat auf 10 ccm eingengt. Diese 10 ccm werden mit n. KOH neutralisiert, 2,5 ccm Eg., 2 ccm einer 20%igen Kaliumacetatlsg. und 40 ccm einer 20—25%igen KCl-Lsg. zugesetzt, durch Reiben mit dem Glasstabe die Abscheidung des Weinstein eingeleitet, 50 ccm 96%igem A. zugegeben, nach 12—18 Stunden durch ein Asbestfilter filtriert Becherglas und Filterrückstand

zweimal mit 50%igem, dann mit abs. A. ausgewaschen, in h. W. gel. und titriert. Das Verf. giebt bei geringem Weinsäuregehalt verhältnismäßig recht gute, bei hohem sogar sehr genaue Resultate.

Von den Methoden zur Bestimmung der Citronensäure bespricht Vf. diejenige von WARINGTON und GROSJEAN in ihrer Ausführungsweise nach WILLIAMS (The Analyst 14. 25.) und BORNTÄGER, sowie die von FLEISCHER (MOHR-CLASSEN, Titriermethode 1896. 860), sämtliche auf Ausfällung der Citronensäure durch CaCl_2 beruhend. Wenn das von HILGER (Z. Unters. Nahr.-Genußsm. 4. 49; 1901. I. 540) zur Bestimmung der Äpfelsäure angegebene Verf. sich auf Fruchtsäfte anwenden läßt, könnte man die Citronensäure durch Differenz bestimmen, indem man das Filtrat obiger Bleifällung titriert, in 2 Teile teilt, in einem die Äpfelsäure und in dem anderen die Weinsäure bestimmt.

Citronensirup soll durch Aufkochen von 650 g Zucker und 350 g geklärtem und filtriertem Citronensaft hergestellt werden und müßte alsdann etwa 0,14 g Asche mit einer Alkalität von 1,7 ccm n. enthalten. Sirupe mit gestreckten oder verfälschten Säften würden unter diesen Grenzzahlen bleiben. (Z. Unters. Nahr.-Genußsm. 4. 529—41. 15/6. Laboratorium der Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußsmittel in Erlangen.) Woy.

Technische Chemie.

Francis A. J. Fitzgerald, *Darstellung von Graphit durch den Achesonprozeßs.* Die Darst. von Graphit nach dem ACHESON-Prozeßs beruht auf der Zers. von Carbiden, bezw. carbidartiger Verbb. durch Erhitzung im elektrischen Ofen. Vf. wendet sich zunächst gegen die von W. BORCHER's (Z. f. Elektrochemie September 1899) erhobenen Prioritätsansprüche. Im Jahre der betreffenden Publikation BORCHER's wurden am Niagarafall nach dem ACHESON am 29. September 1896 erteilten USP. 568 323 über 162 000 Pfund Graphit fabriziert und in den Handel gebracht.

Nach dem ACHESON-Prozeßs kann eine große Anzahl verschiedener Varietäten des Graphits dargestellt werden. Anthracitkohle giebt den meistenteils am besten verwendbaren Graphit. Gewöhnlicher Handelsgraphit enthält über 90% Kohlenstoff. Der Aschengehalt vermindert sich entsprechend der Dauer der Erhitzung. Kohlenelektroden müssen so lange graphitisiert werden, bis nur ein geringer Aschengehalt vorhanden ist. Das Leitungsvermögen für Elektrizität und Wärme nimmt nach der Graphitisierung der Kohle bedeutend zu. Bei der Einw. von HNO_3 und KClO_3 auf künstlichen Graphit werden die verschiedenen Varietäten des Graphits sehr verschieden schnell, aber schließlic alle vollständig zu Graphitsäure oxydiert. Graphitisierte Anthracitkohle in Form der Stücke, wie sie dem Ofen entnommen werden, gleicht zuweilen in ihrer Struktur dem Ceylgraphit, und diese Ähnlichkeit wird noch größer, wenn die Stücke einem starken Drucke ausgesetzt werden. Beide Sorten verhalten sich aber sehr verschieden bei der Oxydation. Der künstliche Graphit wird unter Beibehaltung der ursprünglichen Form nur oberflächlich zu Graphitsäure oxydiert, während der Ceylgraphit bei gleichlanger Einw. der gleichen Oxydationsmittel zu einem feinen Pulver zerfällt, ein Verhalten, das von keinem künstlichen Graphit geteilt wird. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 444—45. 31/5. [19/4.*]) ALEXANDER.

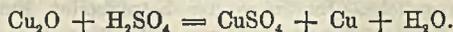
J. A. Bradburn, *Die Darstellung von Soda durch den Ammoniakprozeßs.* Vf. beschreibt tabellarisch den Absorptionsverlauf der Gase in den einzelnen Ringen eines neu erfundenen Turmes, der für eine Tagesproduktion von 50 Tons Na_2CO_3 berechnet ist. Trotzdem an der Basis der Druck einer Flüssigkeitssäule von 60' Höhe vorhanden ist, wird dort weniger CO_2 absorbiert, als in den oberen Teilen des Turmes, wo der Druck bedeutend geringer ist. An der Basis des Turmes enthält

die Fl. die größte Menge NH_4Cl und NaHCO_3 und darum herrscht dort die größte Tendenz zur Umkehrung der Rk. unter B. von NaCl und NH_4HCO_3 . (J. Soc. Chem. Ind. 20. 442—43. 31/5. [3/5.*])

ALEXANDER.

J. G. A. Rhodin, *Darstellung löslicher Kalisalze aus Kalifeldspat (Orthoklas)*. Obgleich schon wiederholt Verss. gemacht worden sind, das im Orthoklas enthaltene Kalium künstlich in l. Salze überzuführen und so für Düngezwecke zugänglich zu machen, ist es noch nicht gelungen, ein praktisch leicht ausführbares und konkurrenzfähiges Verfahren zu finden. Dies erreicht Vf. durch das folgende Verfahren: 53 Teile gelöschter Kalk, 40 Teile rohes Kochsalz und 100 Teile fein gepulverter Feldspat werden eine Stunde lang auf 900°C . erhitzt. Es sind dann 80—90% des im Feldspat enthaltenen Kaliums in KCl übergeführt. Da bei der angewandten Temperatur weder Kalk, noch NaCl allein in größerem Umfange auf Feldspat einwirken, so nimmt Vf. an, daß sich zunächst ein zeolithartiges Zwischenprod. aus Kalk und den Bestandteilen des Feldspats bildet, wobei das NaCl als halbflüchtiges Flussmittel dient. Bei fortdauerndem Erhitzen findet dann eine weitere Rk. zwischen diesem Zeolith und NaCl statt. — Abänderungen des oben angegebenen Verhältnisses der Ingredienzen beeinträchtigen die Ausbeute an KCl stark. Der nach dem Auslaugen der l. Salze verbleibende Rückstand bildet ein für die Fabrikation von Glas sehr geeignetes Material. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 439—40. 31/5. [3/5.*]) ALEXANDER.

Paul Drawe, *Käufliches Kupferoxyd*. Vf. hat in mehreren Proben zur Verwendung in Glashütten bestimmten Kupferoxyds eine erhebliche Menge Cu_2O gefunden. Da Oxydul die Glasflüsse rot färbt, so hebt es entweder als komplementäre Farbe das Grün des Oxyds auf oder giebt dem Glase eine nicht gewünschte Nüance. Nachweis und Bestimmung des Cu_2O gründen sich auf die Rk.:



Man behandelt 1—2 g Substanz mit der 10fachen Menge Schwefelsäure 1:5, erwärmt, bis das schwammig oder pulverig abgeschiedene Kupfer rein rot erscheint, und filtriert durch ein Asbeströhrchenfilter. Der im Wasserstoffstrom geglühte und dann gewogene Rückstand wird in Salpetersäure gelöst, das Unlösliche und in der Lsg. das Kupfer bestimmt, letzteres auch in der ersten Lsg. (Z. f. angew. Ch. 14. 586—87. 11/6.)

WOY.

Karl Zulkowski, *Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel*. (Fortsetzung von S. 63). Besondere Schwierigkeiten machte die Gewinnung des *Dicalciummetasilikats*, weil eine vollständige Schmelzung des Gemisches $\text{SiO}_2 + 2\text{CaO}$ mit den dem Vf. zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich war — selbst nicht nach Zusatz von 5,4% BaO . Die Wasseraufnahme der zerrieselten geglähten MM. erreichte bis zu 4,8%, was einem Hydrat der empirischen Formel $2(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechen würde. Ein solches ist aber nach Vf.'s Theorien unmöglich, nach welcher sich an dem Prozeß eine doppelt so große Wassermenge beteiligen muß, welche gleichzeitig eine Abspaltung der halben Kalkmenge als Hydrat bewerkstelligt. Er setzt den Mischungen deshalb 3,47% Borsäureanhydrid zu, wodurch sie vollständig schmelzbar werden, wodurch aber auch gleichzeitig ein Teil des Dicalciumsilikats in Monocalciumsilikat (23%) übergeführt werden mußte, bringt diese Änderungen in Rechnung und erzielt nun eine Schmelze, deren Wasseraufnahme seine theoretisch vorausgesehene nahezu erreicht (1 Mol. H_2O). Vf. sieht hierin von neuem den Beweis erbracht, daß die *hydraulische Verb.* ein Dicalciummetasilikat darstelle.

Das vermeintliche *Tricalciumsilikat*, welches im *Portlandcement* enthalten sein soll, existiert nach Vf. nicht, sondern das aus einer Mischung $\text{SiO}_2 + 3\text{CaO}$ erzielbare Prod. besteht, wie er aus der Wasseraufnahme der gebrannten Mischung be-

rechnet hat, aus Kalk, Dicalciumortho- und Dicalciummetasilikat. (Chem. Ind. 24. 317—21. [1/6.]) RUFF.

Karl Zulkowski, *Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel*. (Forts. von vorst. Ref.) Vf. beschreibt die Herstellung u. Eigenschaften mehrerer Hydraulite, wie des *Kalkbariummetasilikats*, $\text{SiO}_2\text{CaO}\cdot\text{BaO}$, des *Dibarium-m-silikats*, $\text{SiO}_2\cdot 2\text{BaO}$, des *Dimagnesium-m-silikats*, $\text{SiO}_2\cdot 2\text{MgO}$, u. des *Tetracalcium-m-borats*, $\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{CaO}$. Zu erwähnen ist, daß die Wasseraufnahme beim Dibariumsilikat viel rascher verläuft, als bei der entsprechenden CaO-Verb. Aus dem Verhalten des Dimagnesium-m-silikats ist der Schlufs berechtigt, daß nicht die gebundene, sondern die freie Magnesia an dem „Treiben“ der Cemente die Schuld trägt. Wegen der Flüchtigkeit der Borsäure bei hoher Temperatur und der Dissociation ihrer Salze kann es wohl als ausgeschlossen gelten, einen Borsäurehydrauliten von bestimmter Zus. herzustellen. Es besteht aber eine Analogie zwischen den hydraulischen Verbb. der nahe verwandten Kieselsäure u. Borsäure. Die Erhärtung des Borsäurehydraulits beruht in ganz analoger Weise wie beim Ca-m-silikate auf der eintretenden Quellung des durch Abspaltung entstandenen Dicalcium-m-borats. (Fortsetzung folgt.) (Chem. Ind. 24. 345—48. 15/6.) PROSKAUER.

H. C. Myers, *Die Zuckerrüben in Alkaliböden*. Vf. fand, daß Zuckerrüben der Kleinwanzlebener Varietät, die auf Alkaliböden in Hooper (Utah) in unmittelbarer Nähe eines großen Salzsees, fast auf den Schlammablagerungen desselben, gebaut worden waren, einen aufsergewöhnlichen Reinheitsgrad u. Zuckergehalt zeigten. Der Zuckergehalt betrug durchschnittlich 16%. Da in dieser Gegend große Landstrecken brach liegen u. Bewässerung mittels artesischen Brunnen möglich ist, hat Vf. Proben des Bodens, des Wassers aus verschiedenen Tiefen und von Pflanzen, die in der dortigen Gegend wild wachsen, gesammelt u. untersucht. Die tabellarisch zusammengestellten Ergebnisse lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben. Vf. kommt zu dem Schlusse, daß Zuckerrüben nicht nur in der dortigen Gegend, sondern im allgemeinen sich für den Anbau in Alkaliböden sehr gut eignen, nicht nur weil sie selbst gut in solchen gedeihen, sondern auch weil sie dem Boden die für andere Pflanzen schädlichen Bestandteile entziehen u. so denselben reinigen. (J. Soc. Chem. Ind. 445—48. 31/5. [19/4.*]) ALEXANDER.

P. Soltsien, *Phytosterin Gehalt des Olivenöls*. Darüber, ob Olivenöl Phytosterin enthält, herrschen Meinungsverschiedenheiten. E. SCHMIDT verneint es in seinem Lehrbuche der pharmazeutischen Chemie, BÖMER hat (Z. Unters. Nabr.-Genussm. 1. 81; C. 98. I. 638) Phytosterin in Olivenöl gefunden. Vf. hat Oliven aus Bari selbst abgepreßt und im erhaltenen Öle Phytosterin sicher nachgewiesen, er kann die Angaben BÖMER's in jeder Beziehung bestätigen. (Z. öffent. Ch. 7. 184—85. 30/5. [17/5.] Görlitz.) WOY.

F. A. Bühler, *Neuerungen und Vorschläge auf dem Gebiete der Holzdestillation*. Vf. ergänzt seinen Artikel (Z. f. angew. Ch. 1900. 637; C. 1900. 11. 356) durch Besprechung der neuen Erscheinungen auf dem Gebiete der Holzdestillation. (Z. f. angew. Ch. 14. 610—21. 18/6.) WOY.

R. F. Wood Smith u. E. L. Jenks, *Arsen in Kohlen und Koks*. Da das Vorkommen von Arsen in nur aus Malz und Hopfen gebrauten Bieren, und darum in Malz selbst zweifellos feststeht, liegt die Vermutung nahe, daß diese Verunreinigung aus den beim Mälzen benutzten Feuerungsmaterialien stammt. Da hierbei nur die sich verflüchtigende Arsenmenge in Betracht kommt, nicht aber die in der Asche fixiert bleibende Menge, haben Vff. eine Methode ausgearbeitet, um sowohl den flüchtigen, also auch den in der Asche verbleibenden Teil des in Brennmaterialien enthaltenen

Arsens zu bestimmen. Ein schwer schmelzbares, 50 cm langes Verbrennungsrohr wird 10 cm von dem einen Ende zu einem Durchmesser von ca. 2 mm ausgezogen, die folgenden 2 cm behalten den ursprünglichen Durchmesser und bilden, da auch das Ende des Rohres in ein langes Halsstück von 2—3 mm Durchmesser ausgezogen wird, ein kugelförmiges Reservoir. Das Halsstück wird mehrmals rechtwinklig gebogen und durch einen Kautschukstopfen mit einer mit arsenfreier verd. H_2SO_4 beschickten Waschflasche verbunden, die ihrerseits mit einer Saugpumpe in Verb. steht. In das freie Ende des Rohres werden 5—15 g des zu untersuchenden Brennmaterials in erbsengroßen Stücken gebracht u. in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen, während die Pumpe gelinde saugt u. einen starken Luftstrom über das Brennmaterial führt, zunächst durch gelindes Erhitzen von anhaftender Feuchtigkeit befreit u. dann, vom freien Ende ausgehend, stark geglüht. Zur vollständigen Veraschung ist eine ca. 3stündige Erhitzung nötig. Der Inhalt der Kugel wird dann mit verd. H_2SO_4 in die Flasche gespült, die Fl. auf ein bestimmtes Volum gebracht und in einem aliquoten Teil desselben der Arsengehalt im MARSH'schen Apparat bestimmt. Die erkaltete Asche wird zerrieben, mit verd. H_2SO_4 in eine kleine Kochflasche gespült, einige Minuten lang gelinde erwärmt und 12 Stunden lang stehen gelassen. Dann wird der Arsengehalt in gleicher Weise, wie vorher bestimmt. Auf diese Weise wurden gefunden in: 1 kg Anthracit 0,53 mg flüchtiges u. 3,77 mg fixiertes As, 1 kg Kokspulver 1,48 mg flüchtiges und 66,23 mg fixiertes As, 1 kg Gaskoks 2,96 mg flüchtiges und 66,23 mg fixiertes As. Acht verschiedene Proben Asche aus einem Darrofen, in dem ein Gemisch von 2 Teilen Anthracit und einem Teile Koks verbrannt wurde, enthielten 16,55—66,23 mg Arsen in einem kg Asche. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 437. 31/5.)

ALEXANDER.

John Youl u. R. W. Griffith, *Der relative Gerbwert der verschiedenen Gerbmateriellen, die Geschwindigkeit ihrer Gerbung und Gewichtserhöhung und Angaben über die Qualität der erhaltenen Leder.* Vff. haben zunächst im Rahmen von Laboratoriumsverss., dann durch in großem Maßstabe ausgeführte Verss. Unterss. an gestellt, die sich auf den Gehalt der gebräuchlichen Gerbmateriellen an gerbenden Stoffen, den Verlauf des Gerbprozesses, die dabei statthabenden Vorgänge, den Einfluss von Luft und Licht auf die Gerblsgg. und die Qualität der durch die verschiedenen Gerbmateriellen erhaltenen Leder erstrecken. Von den tabellarisch niedergelegten Resultaten kann nur folgendes erwähnt werden. — Die Hautpulvermethode zur Bestimmung der Gerbstoffe giebt zuverlässige Resultate. — Die unter dem Namen „Blume“ bekannte Ausscheidung der Gerblsgg. besteht aus der nnl. Ellagsäure. Deren B. erfolgt auf Kosten der gerbenden Stoffe, und die Gerblsgg. verlieren infolgedessen bei längerem Stehen an der Luft an Gerbkraft. — Der Gerbvorgang besteht nicht nur in einer chemischen Vereinigung des Gerbstoffes mit der tierischen Faser, sondern es werden gleichzeitig unl. Stoffe auf der Faser und in den Poren niedergeschlagen. — Ein Teil des durch die tierische Haut den Gerblsgg. entzogenen Gerbstoffes ist durch reines W. wieder auswaschbar. — Da die Gerblsgg. mit der Zeit an Gerbkraft verlieren, so empfiehlt es sich, die Lsgg. sobald wie möglich zu erschöpfen. — Gewicht und Durchlässigkeit für W. der aus verschiedenen Gerbmateriellen erhaltenen Leder schwanken innerhalb ziemlich weiter Grenzen. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 426 bis 434. 31/5. [6/5.*] London Leather Industries Reseach Laboratory, HEROLD's Institut, S. E.)

ALEXANDER.

Bibliographie.

- Albrecht, F., Die wichtigsten elektrischen Maßeinheiten für Gleichstrom und die Messung verbrauchter elektrischer Energie, nebst kurzer Übersicht über die direkten Betriebskosten von Gleichstrom-, Licht- u. Kraftanlagen. Berlin (Energie) 1901. gr. 8. 18 SS. mit Holzschnitten. Mark 1.
- Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. 3. Auflage. Ergänzungsbände. Herausgegeben von der Deutschen chemischen Gesellschaft, redigiert von P. Jacobson. (4 Bände.) Hamburg 1901. gr. 8. — Lieferung 11—14 (Band I. Liefg. 11—14); SS. XXIV u. 641—860. Jede Liefg. Mark 1,80.
Band I, jetzt vollständig, 884 SS. Mark 25,20. — Handbuch der organischen Chemie. 3. Auflage. 4 Bände. 1894—99. 6858 SS. Mark 189, in 4 Halbfanzbänden Mark 207.
- Bizzarri, D., Tabelle di Analisi chimica qualitativa dei principali Corpi inorganici, con spiegazioni teoriche-pratiche ed applicazioni all'esame dei materiali da costruzione. 2. edizione, riveduta e corretta. Torino 1901. 8. 216 pg. Mark 5,50.
- Bolton, H. C., Select Bibliography of Chemistry 1492—1897. Section VIII: Academic Dissertations. Washington (Smiths. misc. Coll.) 1901. roy. 8. IV and 534 pg. Mark 12.
Select Bibliography of Chemistry 1492—1892. 1893. 1254 pg. Mark 20. — Supplement I (bringing the literature down to the close of 1897). 1899. 498 pg. Mark 9.
- Bonne, G., Die Notwendigkeit der Reinhaltung der Deutschen Gewässer, vom gesundheitlichen, volkswirtschaftlichen u. militärischen Standpunkte aus erläutert durch das Beispiel der Unterelbe bei Hamburg-Altona. Leipzig 1901. gr. 8. VIII u. 239 SS. Mark 4.
- Fischer, F., Die chemische Technologie der Brennstoffe. Teil II: Prefskohlen, Kokerei, Wassergas, Mischgas, Generatorgas, Gasfeuerungen. Braunschweig 1901. gr. 8. VIII u. 379 SS. mit 370 Abbildungen. Mark 15.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1897—1901. 657 u. 387 SS. mit 722 Abbildungen. Mark 33.
- Freysoldt, O., Die dissiparische Arbeitsmethode zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Großbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc. Berlin 1901. gr. 8. 55 SS. mit 4 Tafeln u. 40 Abbildungen. Mark 3.
- Friedländer, P., Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, an der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichspatente dargestellt. Teil V: 1897—1900. Berlin 1901. Lex. 8. IV u. 1000 SS. Mark 40.
Teil I—IV: 1877—98. 1888—99. 624, 591, 1053 u. 1379 SS. Mark 138.
- Gaube, J., Cours de Minéralogie biologique. Analyse minérale de la chair de l'homme et des animaux, déminéralisation et reminéralisation de l'homme, etc. Série III. Paris 1901. 8. 338 pg. Mark 6.
Séries I et II (Série I en 2. tirage). 1898—99. Mark 7,50.
- Gonnermann, M., Tabellen für den täglichen Gebrauch im Laboratorium der Zuckerfabriken bei der Untersuchung der Säfte, Füllmassen, Zucker und Abläufe. Magdeburg 1901. 8. XII u. 232 SS. Leinenband. Mark 8.
- Goret, M., Etude chimique et physiologique de quelques Albumens cornés de graines de Légumineuses. Paris 1901. gr. in-8. 85 pg.

- Haenlein, F. H.**, Die Deutschen Reichspatente der Klasse 28 (Gerberei). Alphabetisch und sachlich zusammengestellt und mit Anmerkungen versehen. Freiburg 1901. gr. 8. 67 SS. Mark 2.
- Haffner, E.**, Über den Einfluss von Salzen auf die Säuregerinnung der Milch. Tübingen 1901. gr. 8. 15 SS. mit 5 Holzschnitten. Mark 0,80.
- Hanausek, T. F.**, Lehrbuch der technischen Mikroskopie. Lieferung 3. Stuttgart 1901. gr. 8. SS. X u. 321—453 mit 70 Abbildungen. Mark 4,40.
Das jetzt vollständige Werk, 463 SS. mit 256 Abbildungen. Mark 14,40.
- Heinz, R.**, Einige neuere Aufgaben der Pharmakologie. Erlangen (Pr. Luitp.-Festschr.) 1901. 4. Mark 0,90.
- Jacobsen, E.**, Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen u. industriellen Chemie, mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Jahrgang 39: 1900. Halbjahr II. 1. Hälfte. Berlin 1901. gr. 8. SS. 489—672 mit Abbildungen. Mark 4,60.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von G. Bodländer. Für 1897. Heft II. Braunschweig 1901. gr. 8. SS. 321—640. Mark 10.
- Koch, L.**, Die mikroskopische Analyse der Drogenpulver. Ein Atlas für Apotheker, Drogisten und Studierende der Pharmazie. Band I: Die Rinden und Hölzer. Lieferung 3. Berlin 1901. 4. SS. IV u. 111—67 mit 5 Tafeln. Subskriptionspreis Mark 3,50.
Band I, jetzt vollständig, 32 und 171 SS. mit 14 Tafeln. Subskriptionspreis Mark 10,50, Einzelpreis Mark 12.
- Kunkel, A. J.**, Handbuch der Toxikologie. 2. Hälfte. Jena 1900. gr. 8. SS. X u. 565—1117. Mark 12.
Das jetzt vollständige Werk, 1127 SS., Mark 24.
- Lambert, T.**, Bone Products and Manures. Recent improvements in manufacture of Fat, Glue, Animal Charcoal, Size, Gelatine, Manures. London 1901. 8. 162 pg. with 21 plans and diagrams. cloth. Mark 7,80.
- Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien.** Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten. 3., vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Allgemeiner Teil. Hamburg 1901. gr. 8. VII u. 213 SS. mit 166 Abbildungen. Mark 7.
- Mentin, H. F.**, Lehrbuch der Pharmakognosie (Materia medica). Lehre von den in der Medizin angewandten Rohstoffen des Pflanzen- und Tierreichs. 2., sehr vermehrte Auflage von A. Ginsberg (Russisch). St. Petersburg 1901. 8. 565 SS. mit 1 Tafel u. 119 Abbildungen. Mark 18.
- Nernst, W.**, und **Schönflies, A.**, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Kurzgefasstes Lehrbuch der Differential- u. Integralrechnung, mit besonderer Berücksichtigung der Chemie. 3. Auflage. München 1901. gr. 8. Mark 10.
- Paal, M.**, Zur Kenntnis der Albuminpeptone. Erlangen (Pr. Luitp.-Festschr.) 1901. 4. Mark 1.
- Pagel, A.**, Chemie und landwirtschaftliche Nebengewerbe. 7. Auflage, bearbeitet von G. Meyer. Leipzig 1901. 8. VIII und 166 SS. mit 37 Abbildungen. Mark 2.
- Paul, T.**, Entwurf zur einheitlichen Wertbestimmung chemischer Desinfektionsmittel.

- Mit besonderer Berücksichtigung der neueren physikalisch-chemischen Theorien der Lösungen. Berlin 1901. 8. VII u. 59 SS. mit 8 Abbildungen. Mark 1,40.
- Polstorff, K.**, Leitfaden der qualitativen Analyse und der gerichtlich-chemischen Analyse. Leipzig 1901. gr. 8. 144 SS. Mark 2.
- Proelss, H.**, Beiträge zum Nachweis von Alkaloiden, Glykosiden u. Bitterstoffen bei forensisch-chemischen Arbeiten. München 1900. 8. 74 SS.
- Richter, M. M.**, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 2. Auflage der „Tabellen der Kohlenstoffverbindungen nach deren empirischen Zusammenstellung geordnet“. Supplement I (Ergänzung bis zum Schluß des Jahres 1900). Hamburg 1901. gr. 8. Mark 10.
- Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 1900. 2481 SS. Mark 70,20.
- Strunz, F.**, Beiträge zur Entstehungsgeschichte der stöchiometrischen Forschung. Eine Kritik der induktiven Naturwissenschaft. Berlin 1901. 8. 150 SS. Mark 3.
- Vanino, L., u. Seitter, E.**, Der Formaldehyd. Seine Darstellung u. Eigenschaften, seine Anwendung in der Technik und Medizin. Wien 1901. 8. VI u. 96 SS. mit 10 Abbildungen. Mark 2.
- Villavecchia, V., Fabris, G., e Hanau, C.**, Dizionario di Mercologia e di Chimica applicata alla conoscenza dei prodotti delle cave e miniere, del suolo e dell'industria, con speciale riguardo ai prodotti alimentari, chimici e farmaceutici. 2. edizione, completamente riveduta, corretta ed aumentata. Parte I: A—F. Genova 1901. 8. 320 pg. Mark 4,50.
- Waldheim, M. v.**, Die Serum-, Bakterientoxin- u. Organpräparate. Ihre Darstellung, Wirkungsweise. Wien 1901. 8. 448 SS. Mark 6.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 121. Nr. 121525 vom 16/1. 1900. [2/7. 1901].

Paul Schoop, Zürich, *Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit*. Der App. besteht aus einer Anzahl parallel u. nahe bei einander angeordneten, schmalen, langgestreckten Rinnen aus nicht leitendem Material (Ebonit, Glas, Porzellan, Marmor, festen KW-stoffen), in welche die Elektroden derart eingelegt werden, daß jede Elektrode die Scheidewand zweier benachbarter Rinnen durchdringt, daher zugleich in diesen beiden Rinnen zu liegen kommt und als doppelpolige Elektrode wirkt. Die Elektroden sind dabei so gestaltet, daß die Seite, welche als Kathode fungieren muß, eine erheblich geringere Oberfläche erhält, als die zur Anode bestimmte Seite, welche ungefähr quadratische Form hat, während die Kathodenseite einen fingerartigen Ansatz dazu erhält. Die Elektroden sind in sehr geringem Abstand voneinander ($2\frac{1}{2}$ bis höchstens 5 mm) angeordnet. Diese Rinnen werden von der zu elektrolysierenden Fl. (Kochsalzlg.) mit großer Geschwindigkeit durchströmt, so daß der Elektrolyt gleichsam in Flüssigkeitsfäden zerlegt wird, in welcher Form er einer energischen u. erfolgreichen Elektrolyse unterliegt.

Kl. 121. Nr. 122266 vom 20/3. 1900. [5/7. 1901].

W. Rathenau, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von siliciumfreiem Calciumcarbid aus siliciumhaltigem Rohmaterial unter gleichzeitiger Gewinnung von Ferro-silicium oder anderen Siliciummetallverbindungen*. Einzelne Metalle oder Metallverbb., insbesondere Eisen und dessen Oxyde, ferner Kupfer und Kupferlegierungen haben

die Eigenschaft, den gesamten Siliciumgehalt der auf Carbid zu verarbeitenden Mischung aufzunehmen, wenn die betreffenden Metalle oder Metallverb. in solchem Verhältnis beigemischt werden, als dem vorhandenen Silicium entspricht. Durch Absetzenlassen der Carbidschmelze können die entstehenden Siliciummetalle in gesonderter Schicht unterhalb des Calciumcarbids angesammelt u. von letzterem durch Abstechen getrennt werden.

Kl. 12i. Nr. 121932 vom 4/4 1900. [5/7. 1901].

Henry Albert Cohn, Paris, u. **Edmund Geisenberger**, Chêne-Bourg (Schweiz), *Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Ätzalkali und Chlor aus Chloralkalilösungen*. Durch Abkühlung auf etwa -30 bis -38° scheidet man das bei der Elektrolyse entstehende Ätzalkali, z. B. Ätznatron, während der Elektrolyse in fester Form ab. Bei der in der Patentschrift angegebenen Vorrichtung wird das feste Ätzalkali ununterbrochen von der cylindrischen, drehbaren Kathode durch Kratzmesser abgeschabt.

Kl. 12i. Nr. 122489 vom 5/4. 98. [5/7. 1901].

L. J. Dorenfeldt, Rheindürkheim a/Rh., *Verfahren, Ablaugen der Zellstoffabrikation aus Esparto, Holz etc. zur Verwertung durch Verbrennung mittels Zerstäubens durch Düsen geeignet zu machen*. Zur Erhöhung des Heizwertes werden die Ablaugen bis zu einem solchen Grad ($40-50^\circ$ Bé.) eingedampft, dafs sich feste Ausscheidungen bilden, und erst nach der in heifsem Zustande erfolgten Filtration zerstäubt.

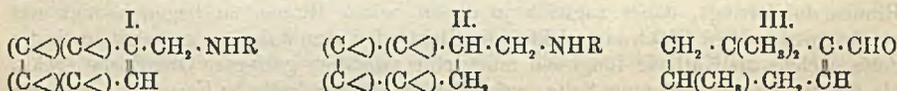
Kl. 12m. Nr. 121973 vom 2/12. 99. [1/7. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 120317 vom 30/3. 99.; vgl. C. 1901. I. 1126.)

W. H. Bresler, Delft (Holland), *Verfahren zur Herstellung von Strontiumcarbonat aus Strontiumsulfat*. Um die Umsetzung gemäß dem Verfahren des Hauptpatents zu beschleunigen, werden dem Reaktionsgemisch lösend auf Strontiumsulfat wirkende Salze, wie Chlornatrium, zugesetzt.

Kl. 12o. Nr. 121975 vom 24/12. 99. [2/7. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung hydrierter cyclischer Aldehyde*. Die nach dem Verf. der Patente 119879 (C. 1901. I. 1025) u. 121976 (C. 1901. II. 151) erhältlichen *Hydrobenzylaminbasen* vom Typus I. u. II. gehen beim vorsichtigen Behandeln mit oxydierenden Agenzien in die entsprechenden *Hydrobenzylidenverbindungen* über, aus denen beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren hydrierte *cyclische Aldehyde* (Terpenaldehyde) abgespalten werden. Aus dem Trimethyltetrahydrobenzylanilin (Patentschrift 119879, Beispiel II.; C. 1901. I. 1025) erhält man mit Bichromat und Schwefelsäure den *Trimethyltetrahydrobenzaldehyd* (III.), ein farbloses, dünnes Öl, das in konzentriertem Zustande

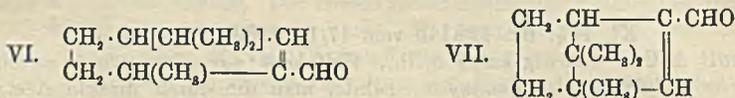


intensiv stechend und entfernt nach Cedernholz, in sehr verd. Zustande deutlich nach Veilchen riecht. Kp_{18} . $90-91^\circ$. Aus *Trimethylhexahydrobenzylanilin* entsteht wie beschrieben *Trimethylhexahydrobenzaldehyd* (IV.), ein farbloses, im Vakuum unzersetzt destillierbares Öl von pflanzenartigem, stechendem Geruch. Zur Darst. von *Isopropylmethylhexahydrobenzaldehyd* (V.) behandelt man *Isopropylmethylhexahydrobenzyläthyl-*



amin mit Wasserstoffsperoxyd; aus dem dabei entstehenden zähen, farblosen Harz wird der Aldehyd durch Kochen mit verd. Schwefelsäure abgeschieden; farbloses, sehr stechend riechendes Öl, dessen Geruch in verd. Zustande an den des Geranium-

öls erinnert. Die Bisulfitverb. krystallisiert in farblosen Nadeln und wird schon durch kaltes W. partiell gespalten. Der aus *Isopropylmethyltetrahydrobenzylamin* dargestellte *Isopropylmethyltetrahydrobenzaldehyd* (VI.) bildet ein farbloses, in konzentriertem Zustande stechend, verd. angenehm orangeschalenartig riechendes Öl, das unter 15 mm bei 98° siedet. Der aus der entsprechenden Tetrahydrobenzylaminbase dargestellte Aldehyd (VII.) ist ein farbloses, stechend riechendes Öl, $K_{P_{15}}$, 104—105°.



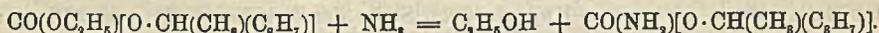
Die krystallinische Doppelverb. mit Natriumbisulfit wird schon durch W. in ihre Komponenten gespalten. Die beschriebenen Aldehyde sollen als solche oder nach ihrer Kondensation mit Ketonen als Riechstoffe Verwendung finden.

Kl. 12 o. Nr. 122096 vom 21/1. 1900. [5/7. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 114396 vom 2/4. 99.;

frühere Zus.-Pat.: 120863. 120864 u. 120865; C. 1901. I. 1303.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Carbaminsäureestern sekundärer Alkohole. Zur Darst. der in den Patenten 114396 und 120865 genannten *Carbaminsäureester* sekundärer AA. läßt man statt auf die einfachen Kohlensäureester der betreffenden sekundären AA. auf gemischte Kohlensäureester der allgemeinen Formel $\text{CO}(\text{OR})(\text{OR}')$ (in welcher R das Radikal eines der in den Patenten 114396 und 120865 genannten sekundären AA., R' ein beliebiges Alkylradikal von geringerem Molekulargewicht als R bedeutet) Ammoniak einwirken, z. B. gemäß der Gleichung:



Die als Ausgangsmaterialien dienenden AA. kann man durch Einw. der sekundären AA. auf die Chlorkohlensäurealkylester darstellen, es sind wasserhelle Öle von angenehmem, fruchtätherartigem Geruch.

Methyläthylcarbinoläthylcarbonat	Kp. 151—152°
Diäthylcarbinoläthylcarbonat	„ 167—169°
Methylpropylcarbinoläthylcarbonat	„ 170—171°
Methylpropylcarbinolmethylcarbonat	„ 158—162°
Methylisopropylcarbinoläthylcarbonat	„ 167—170°
Äthylpropylcarbinoläthylcarbonat	„ 185—186°
Äthylisopropylcarbinoläthylcarbonat	„ 178—180°
Methylbutylcarbinoläthylcarbonat	„ 189—191°
Äthylisobutylcarbinoläthylcarbonat	„ 194—196°
Methyl- α -methylpropylcarbinoläthylcarbonat	„ 183—186°
Methyl- α -äthylpropylcarbinoläthylcarbonat	„ 195—196°
Dipropylcarbinoläthylcarbonat	„ 202—205°.

Kl. 12 p. Nr. 122098 vom 3/10. 97. [3/7. 1901].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Darstellung von Tanninformaldehydverbindungen. Zur Darst. von *Tanninformaldehydeiweißkörpern* behandelt man *Formaldehydeiweißkörper*, bezw. formaldehydhaltige Lsgg. von *Eiweißkörpern* mit *Tannin*. Die Produkte sollen als Darmadstringenzen Verwendung finden.

Kl. 12 q. Nr. 122046 vom 16/11. 1900. [1/7. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 116467 vom 31/5. 1900; vgl. C. 1901. I. 149.)

Walther Löb, Bonn, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. Um die Stromausbeute in der zweiten Phase des Verf. des Hauptpatentes zu erhöhen,

wird nach Erreichung der Azoxyphase der Elektrolyt nicht, wie nach dem Hauptpatentverfahren, mit Schwefelsäure, sondern mit Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorür (bei unangreifbaren Elektroden), oder bei Anwendung von einer Zinnkathode ohne diesen Zusatz mit Salzsäure angesäuert. Bemerkenswert ist noch, daß die rein chemische Reduktion des Azoxybenzols mittels Salzsäure und Zinnchlorür Anilin ergibt.

Kl. 12g. Nr. 122145 vom 17/11. 1900. [5/5. 1901].

Knoll & Co., Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung unvollständig acetylierter Polyhydroxyverbindungen*. Erhitzt man die durch direkte Acetylierung leicht erhältlichen Peracetylverbindungen mit den unveränderten Ausgangskörpern in den berechneten Mengenverhältnissen, so verteilen sich die Acetylgruppen über die Gesamtmenge der vorhandenen acetylierbaren Hydroxyle. Aus gleichen Teilen *Glycerin* und *Triacetin* entsteht bei 200° *Monacetin*, $K_{p,6,5}$ 158°. Aus *Resorcin* und *Resorcindiacetat* erhält man durch Erhitzen auf 170° ein beim Abkühlen nicht erstarrendes Öl, *Resorcinmonoacetat*. Erhitzt man gleiche Teile *Pyrogallol* und *Pyrogalloldiacetat* oder 2 Tle. *Pyrogallol* mit 3 Tln. *Pyrogalloldiacetat* auf 160°, so entsteht reines *Pyrogallohmonoacetat*, l. in W., $K_{p,25}$ ca. 185°. *Anthrapurpurintriacetat* giebt mit *Anthrapurpurin* bei 200° *Anthrapurpurindiacetat*, F. ca. 175° (aus Eg. kristallisiert).

Kl. 22a. Nr. 122149 vom 21/9. 1900. [5/7. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 96669 vom 1/5. 97.; C. 98. II. 317.)

Kalle & Co., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus α , β -Naphtylendiamin- β sulfosäure*. Zur Darst. von primären Disazofarbstoffen für Wolle aus der α , β -Naphtylendiamin- β sulfosäure werden in dem Verf. des Hauptpatents zur zweiten Kuppelung an Stelle der Zwischenprodd. aus p-Diamin und Oxy-carbonsäuren die Diazoverbb. unsulfierter Monamine verwendet.

Kl. 22a. Nr. 122288 vom 15/2. 99. [3/7. 1901].

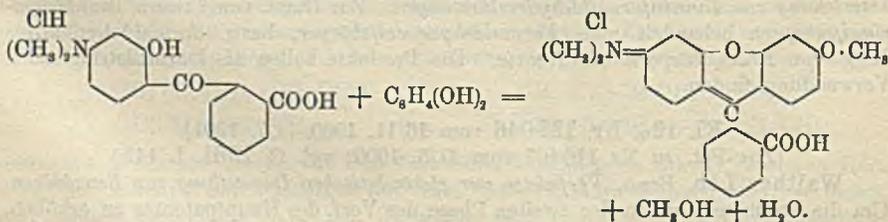
(Zus.-Pat. zu Nr. 101274 vom 24/1. 97.; vgl. C. 99. 954.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung schwarzer Diazofarbstoffe*. Um gemäß dem Verf. des Hauptpatentes Farbstoffe zu erhalten, welche mit Chrombeizen färben, werden die dort verwendeten *Amidodiphenylaminsulfosäuren*, bzw. deren Homologe durch ihre *Oxy-carbonsäuren* ersetzt. Dieselben werden erhalten durch Umsetzung von *p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure* mit *p-Amidosalicylsäure*, bzw. *p-Amidokresotinsäure* und darauffolgende Reduktion.

Kl. 22b. Nr. 122289 vom 1/2. 1900. [3/7. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 108419 vom 30/4. 97.; vgl. C. 1900. I. 1183.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Rhodoläthern*. Gemäß dem Verf. des Hauptpatents gelangt man zu Rhodoläthern, wenn man das Resorcin durch dessen Mono- u. Dialkyläther ersetzt, d. h. indem man die *Dialkylamidooxybenzoylbenzoesäuren* mit *Monomethylresorcin-* oder *Dimethylresorcinäthern* in geeigneten kondensierenden Lösungsmitteln kondensiert. Die Tendenz zur Rhodolbildung ist eine so starke, daß bei Anwendung von Mono-



methylresorcin der Methan-KW-stoff der Benzoylsäure die Parastelle zur alkylierten Hydroxylgruppe aufsucht, und dafs sogar das sonst so indifferente Dimethylresorcin unter Abspaltung von A. glatt reagiert gemäß obiger Gleichung.

Die Rhodoläther besitzen, im Gegensatz zu den Rhodolen, basische Eigenschaften; aus den Lsgg. ihrer Salze in verd. A. werden sie durch Alkalien gefällt, während umgekehrt die Rhodole sich in verd. A. nur unter Zusatz von Ammoniak lösen und mit Salzsäure ausgefällt werden. Der *Dimethylrhodolmethyläther* bildet ein rotbraunes Pulver, wl. in W., ll. in A. mit roter Farbe. Die Lsgg. fluoreszieren stark. Natronlauge fällt aus den Lsgg. die freie Farbstoffbase als hellroten Nd. aus. Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Verdünnen in scharlachrot umschlägt. Tannierte Baumwolle und Seide werden von den Rhodoläthern in blauerer und seifenechteren Tönen angefärbt, als von den Rhodolen.

Kl. 22b. Nr. 122352 vom 26/7. 1900. [3/7. 1901].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Farbstoffen der Phtaleinreihe.* Durch Kondensation von in der Amidogruppe alkylierten oder alphylierten *Amidooxybenzoylbenzoesäuren* mit *Pyrogallol*, *Gallussäure*, *Tannin* oder *Gallaminsäure* in Ggw. von Schwefelsäure werden gebeizte Wolle und Baumwolle in tiefen, violetten bis dunkelblauen Tönen walk- u. lichtecht färbende Phtaleinfarbstoffe erhalten, welche in saurem Bade l. sind u. daher gebeizte Wolle besser als die meisten blauen, bzw. violetten Alizarinfarben und ebenso echt wie diese färben. Beschrieben ist die Darst. der Farbstoffe 1. aus *Dimethylamidooxybenzoylbenzoesäure* und *Pyrogallol* oder *Gallussäure*, *Gallaminsäure* oder *Tannin*; 2. aus *o-Tolylamidooxybenzoylbenzoesäure* (aus *m-Oxyphenyl-o-tolylamin* und *Phtalsäure*) und *Pyrogallol*; 3. aus *Phenylalkylamidooxybenzoylbenzoesäure* (aus *m-Oxyphenylalkylamidobenzol* und *Phtalsäure*). Das *m-Oxyphenylalkylamidobenzol* wird durch Erhitzen von *Resorcin* mit *Monoalkylanilin* in Form eines im Kältemisch erstarrenden Öls erhalten.

Kl. 22e. Nr. 122233 vom 7/8. 1900. [1/7. 1901].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung gelber Wollfarbstoffe.* Grünlich- bis orangegelbe Farbstoffe erhält man nach dem Verf. der Patentschrift 40746 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. Ref. 669 und C. 87. 1423) durch Kondensation von *Isatin* mit *Hydrazinsulfosäuren*. Es hat sich nun gezeigt, dafs bei Verlegung der Sulfogruppe von dem *Hydrazin* in das *Isatinmolekül* durch Kondensation der *Sulfosäure* des *Isatins* mit *unsulfurierten Hydrazinen* man zu Farbstoffen gelangt, die sich denen der Patentschrift 40746 gegenüber durch eine gelbere, frischere Nüance und gröfseres *Egalisierungsvermögen* auszeichnen. Während z. B. der Farbstoff aus *Isatin* und *Phenylhydrazinsulfosäure* der Patentschrift 40746 ein grünliches Gelb liefert, giebt die *isomere Verb.* aus *Isatinsulfosäure* und *Phenylhydrazin* rein gelbe, infolge Wegfalls des *Grünstichs* auch *lebhaftere Färbungen*. Die *Isatinsulfosäure* wird durch vorsichtige *Sulfurierung* von *Isatin* gewonnen. Sie ist wahrscheinlich identisch mit der einzigen bis dahin bekannten, von G. u. A. SCHLIEPER (LIEBIG's Ann. 120. 1) durch *Oxydation* von *Indigokarmin* erhaltenen *Isatinsulfosäure*.

Kl. 39b. Nr. 122166 vom 28/10. 1900. [3/7. 1901].

Zühl & Eisemann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen.* Der zur Herst. celluloidartiger Prodd. bisher verwendete *Campher* soll ganz oder teilweise durch folgende, vom *Naphtalin* sich ableitende *Ketone* ersetzt werden: *Methylnaphtylketon*, *Dinaphtylketon*, *Methyloxynaphtylketon*, *Dioxydinaphtylketon*; dieselben besitzen vor dem in gleicher Weise bereits benutzten *Benzophenon*, *Oxyacetophenon*, *Benzoin* etc. *Vorzüge*; insbesondere erteilen sie dem *Celluloid* keinen unangenehmen *Geruch* und *krystallisieren* nicht aus.

Kl. 40b. Nr. 122312 vom 16/12. 1900. [1/7. 1901].

Aluminium- und Magnesium-Fabrik, Hemelingen bei Bremen, *Verfahren zum Legieren von Magnesium mit Metallen und Metalllegierungen*. Um Magnesium in beliebigen Mengenverhältnissen mit Metallen und Metalllegierungen, insbesondere solchen mit einem höheren F., als dem des Magnesiums, zu legieren, wird Magnesium mit einem Flusmittel (Gemenge von Chlormagnesium, Chlorkalium u. Chloratrium, dem etwas Fluorcalcium zugesetzt ist), geschm., u. in das so erhaltene Magnesiumbad werden die zu legierenden Metalle oder Metalllegierungen eingetaucht. Die Metalle, z. B. Gold, Silber, Kupfer und Nickel, vereinigen sich fast augenblicklich mit dem flüssigen Magnesium, obgleich deren F. 500—1000° höher liegt, als der des Magnesiums. Sehr schwer schm. Metalle werden in fein zerteilter Form eingetragen.

Kl. 40b. Nr. 122544 vom 3/10. 1900. [1/7. 1901].

George François Jaubert, Paris, *Verfahren der Herstellung von Kaliumnatriumlegierungen im Vakuum*. Ein Gemisch von Kalium und Ätznatron oder umgekehrt von Natrium und Ätzkali wird auf ca. 200—300° erhitzt und der Bodensatz, der sich über der Bodenschicht von Ätzkali befindet, erkalten gelassen. Derselbe stellt nun die Legierung dar, deren Kaliumgehalt je nach den angewandten Mengenverhältnissen von 0—80% variiert werden kann. Die Legierungen NaK₂ und NaK sind bei gewöhnlicher Temperatur fl. und ähneln dem Quecksilber; sie sind viel leichter wie Wasser und schwimmen auf schwerem Petroleum; sie lassen sich sehr leicht oxydieren und überziehen sich schon in der Kälte mit einer schwärzlichen Oxydschicht. Sie wirken in vielen Fällen, in denen das Natrium ohne Wirkung ist.

Kl. 53a. Nr. 121907 vom 28/9. 99. [2/7. 1901].

Friedrich Joseph Freiherr v. Mering, Halle a/S., *Verfahren zur Herstellung eines Nährmittels, bezw. Nährmehls aus Magermilch und Eidotter, eventuell unter Zusatz von Kohlehydraten*. Um ein haltbares, besonders für Kinder geeignetes Nährmittel, bezw. Nährmehl unter Ersatz des MilCHFettes durch Eidotterfett herzustellen, werden *Eidotter* und *Magermilch*, jedes für sich oder in Mischung im Vakuum eingetrocknet. Die beiden Substanzen werden in der dem gewünschten, bezw. günstigsten Nährstoffverhältnis entsprechenden Menge mit Hafermehl oder einem anderen Getreidemehl und mit reinsten, krystallisierter Glucose, bezw. mit Milchzucker, bezw. Rohrzucker vermischt. Das so hergestellte Mehl liefert beim einfachen Kochen mit Wasser die fertige Kindernahrung. Soll die Stärke eine weitere Aufschließung erfahren, so kann das Mehl zu Zwieback verbacken und dieser in fein gemahlenem Zustande verwendet werden.

Schluss der Redaktion: den 1. Juli 1901.