

Apparate.

C. A. Bell, *Eine Kalibrierquecksilberpipette*. Vf. hat eine Pipette (Fig. 25) konstruiert, welche für Kalibrierungen aller Art sich als praktisch und genau erwiesen hat. Der Quecksilberbehälter *A* besteht aus mäfsig dickem, weichem Jenenser Glas und endigt unten in ein enges Rohr, dessen Öffnung ca. 0,4 mm Durchmesser besitzt. Das obere Ende ist in eine sehr enge, 1—1,5 ccm lange Kapillare ausgezogen, deren Durchmesser an der engsten Stelle so gering sein muß, daß ein Druck von mindestens 15 cm Quecksilber notwendig ist, um das Metall hindurchzutreiben. Der Behälter *A* ist luftdicht in einem weiteren Rohr *B* befestigt, welches am oberen Ende ausgezogen ist. Die Verb. stellt man praktisch durch geschmolzenes Silberchlorid her und kann dann die Pipette erhitzen und im Luftstrom trocknen, ohne *A* u. *B* auseinander zu nehmen.

Zum Gebrauch der Pipette streift man über das Ende von *B* einen luftdicht schließenden Kautschukschlauch u. saugt Quecksilber ein, bis es noch wenige Millimeter von der Mündung der Kapillare entfernt ist. Man kann es leicht auf jedes gewünschte Niveau bringen u. dieses an der Außenseite von *B* durch eine Marke bezeichnen. Nach beendeter Füllung drückt man den Schlauch zu u. kann nun die Pipette heben, ohne einen Verlust an Quecksilber befürchten zu müssen, so lange man sie annähernd senkrecht hält. Beim Entleeren der Pipette hebt man den Druck auf den Schlauch auf und läßt das Quecksilber in das zu kalibrierende Rohr fließen. Einen kurzen Metallfaden, welcher im unteren Ende von *A* zurückbleibt, entfernt man nicht durch Hineinblasen, sondern durch Zuhalten des Schlauches und Erwärmen von *A* mit der Hand.

Wenn das Quecksilber frei von Verunreinigungen u. trocken ist, so bilden sich niemals Luftblasen in *A*, und das Volum des ausfließenden Quecksilbers ist in geringen Grenzen bei gleichbleibender Temperatur stets konstant. So fand Vf. bei einer Pipette von 17 g Quecksilberinhalt und einer Ausflußöffnung von 0,05 cm Durchmesser das Volum konstant innerhalb 0,00004 ccm.

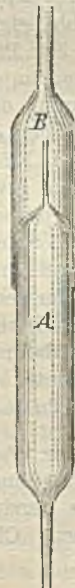


Fig. 25.

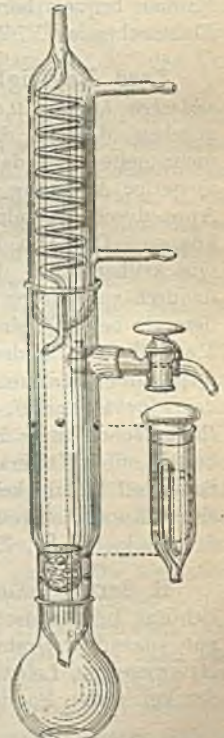


Fig. 26.

Eine kleine Metallkugel bleibt zuweilen in dem unteren engen Teil von *A* sitzen, welche man durch Wiederaufsaugen eines Teils des Quecksilbers entfernen kann, besonders wenn man den Teil des Rohres vorher erwärmt. Die Pipette erfordert nur eine geringe Menge Quecksilber, und letzteres bleibt stets völlig rein. (Proceedings Chem. Soc. 17. 179—81. 3/7.)
FAHRENHORST.

Alfred Chatelan, *Extraktionsapparat mit Vorrichtung zum Abdestillieren*. Der App. (Fig. 26) erlaubt, die Extraktion einer Substanz und die Abdestillation des Lösungsmittels in einer Operation vorzunehmen, ohne daß man den App. auseinander zu nehmen braucht. Nach Beendigung der Extraktion dreht man den Kühler, bis die Mündung über dem Auffanglöffel steht. Der Glashahn läßt sich durch einen Korkstopfen ersetzen, in welchen man nach vollendeter Extraktion ein zweckmäßiges gebogenes Glasrohr einsetzt. — Der App. wird von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, geliefert. (Chem.-Ztg. 25. 612. 17/7.)
HESSE.

Josef Bieder, *Elektrolytschleifwerkzeuge*. Körner von Schmirgel oder Carborandum werden mit einem Graphitüberzug versehen und dann in der Lsg. eines Metallsalzes an die Kathode gebracht. Das Metall, z. B. Kupfer, das sich elektrolytisch niederschlägt, haftet auch fest an den Körnern des Schleifpulvers, wodurch dieses eingebettet wird. Man kann auf diesem Wege kleine Schleifwerkzeuge von bestimmten Formen bequem herstellen, indem man die Metallfassung als Kathode benutzt. (Z. f. Elektrochemie 7. 765—67. 11/7. Leipzig.)
BODLÄNDER.

Lord Rayleigh, *Über ein neues Manometer und über das Gasdruckgesetz zwischen 1,5 und 0,01 mm Quecksilber*. BOHR (Ann. der Physik 27. 479) hat angegeben, daß für Sauerstoff bei sehr kleinen Drucken das BOYLE'sche Gesetz nicht mehr gelte, und daß die Abhängigkeit des Druckes vom Volum bei 0,7 mm eine un stetige Änderung erfahre. Zur Prüfung dieser Beobachtung ersann der Vf. einen App., durch den minimale Druckunterschiede bis herab zu $\frac{1}{2000}$ mm gemessen werden können. Der App. beruht darauf, daß zwei Spitzen, die bei gleichem Niveau zweier Quecksilberflächen die Oberflächen eben berühren, auch bei verschiedenem Niveau dadurch zur Berührung mit den Flächen gebracht werden, daß man ein Brett, an dem sie befestigt sind, um einen gewissen Winkel dreht. Der Winkel, um den die Verbindungslinie der beiden Spitzen gedreht werden muß, damit beide eben das Quecksilber berühren, wird mit Spiegel u. Fernrohr gemessen. Die Vers. ergaben, daß für Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bei den kleinsten Drucken das BOYLE'sche Gesetz innerhalb der sehr kleinen Fehlergrenzen genau gilt. Höchstens besteht für Wasserstoff eine kleine, kaum sicher feststellbare Abweichung. Bei Sauerstoff konnte kein Anhalt dafür gewonnen werden, wie BOHR zur Beobachtung einer Anomalie gelangen konnte. (Proc. Royal Soc. London 196. 205—23. — Z. physik. Ch. 37. 713—34. 12/7.)
BODLÄNDER.

H. Sertz, *Schutzmaske für chemische Arbeiten*. Vf. empfiehlt als Schutzvorrichtung bei chemischen Arbeiten einen eimerförmigen, über den Kopf zu stülpenden, gut sitzenden Drahtkorb aus verzinntem Eisendrahtnetz. Derselbe wird von F. HUGERSHOFF, Leipzig, geliefert. (Chem.-Ztg. 25. 629. 24/7. Tharandt. Chem. Lab. der kgl. sächs. Forstakademie.)
HESSE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alexius Batschinski, *Studien zur Kenntnis der Abhängigkeit der Viskosität der flüssigen Körper von der Temperatur u. von ihrer chemischen Konstitution*. Abhandlg. I. Die Prüfung der Beziehung $\eta \cdot T^3 = E = \text{konst.}$, d. h., daß die innere Reibung der

meisten Fl. sich umgekehrt proportional der dritten Potenz der absoluten Temperatur T ändert, hat ergeben, daß Brom und Stickstoffdioxid dem Gesetze folgen, ebenso 10 KW-stoffe der aliphatischen Reihe, dagegen von 30 Halogenderivaten nur 20 mit genügender Annäherung. Von 6 Nitroderivaten folgt 1 dem Gesetze, die übrigen sind unvollständig untersucht. Von 5 Schwefelverb. erfüllen 3 das Gesetz, von 10 Aldehyden und Ketonen 5; über die übrigen liegt unvollständiges Material vor. 6 Äther folgen dem Gesetz, Anhydride, SS., AA. u. W. (unterhalb seines Kp.) dagegen nicht. Von 13 aromatischen Verb. schlossen sich 5 dem Gesetze annähernd an, ebenso thun dies von 38 Estern einige in recht befriedigender Weise, andere nur bei höheren Temperaturen, andere sind unvollständig untersucht. (Bull. de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou 1901. 1—101. [April.] Moskau. Univ.; Sep. v. Vf.)

BÖTTGER.

C. Hensgen, *Zur Dissociation der Elektrolyte. Die chemische Dissociation des Kupfersulfats unter dem Einfluß von Wasser und Temperatur.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat bereits früher bei der Analyse von Lsgg. der *Neutralsalze* Abweichungen der Zus. gegenüber der der festen Salze gefunden. Das Verhältnis von Säureanhydrid zu Metalloxyd verändert sich mit der Menge des Lösungswassers und mit der Temperatur sehr erheblich. Vf. demonstriert dies am *Kupfersulfat*. Stellt man davon eine bei 4° gesättigte Lsg. dar, so ist das Verhältnis von $\text{CuO} : \text{SO}_3$ in der Lsg. nach 3 Tagen 1 : 1,014 nach 8 Tagen 1 : 1,027. Mit der Art der Herst. der gesättigten Lsg. verändert sich dieses Verhältnis in noch größerem Maße. Vf. zeigt weiter, wie mit der Verdünnung der gesättigten Lsg. und mit dem Erhitzen auf 95° das Verhältnis von $\text{CuO} : \text{SO}_3$ immer weiter verschoben wird, so daß es schließlich 1 : 1,454 wird. In späteren Mitteilungen wird Vf. beweisen, daß solche chemische Dissociation durch W. sich ganz allgemein bei Salzen des Cu, Zn, Mg, Ca und sogar bei Salzen der Alkalimetalle auffinden läßt. Von großer Wichtigkeit sind diese Beobachtungen für physiko-chemische Messungen, da bei so empfindlichen Methoden, wie z. B. den Leitfähigkeitsbestimmungen, die oben erwähnten Abweichungen in der Zus. der gelösten Salze sehr ins Gewicht fallen müssen. Auch die Acidität und Alkalität der Lsgg. vieler Neutralsalze erklärt Vf. aus der von ihm gefundenen *chemischen Dissociation*. (J. pr. Chem. [2] 63. 554—62. 29/6. Plettenberg in Westphalen.) RASSOW.

W. K. Shepard, *Eine neue Lösung für das Kupfervoltmeter.* Vf. suchte das Voltmeter in dem Sinne zu verbessern, daß auch stärkere Ströme ohne unbecommene Vergrößerung des Apparats mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden können. Er verwandte hierzu eine neutrale Kupfersulfatlsg., die folgendermaßen hergestellt wurde: Aus einer konz. Cu-Sulfatlösung wurde durch Kochen die Luft ausgetrieben und dann deren Temperatur 1 Stunde lang auf 100° zur Neutralisation in Kontakt mit metallischem Cu erhalten. Hierauf wurde zu der Lsg. (D. 1,20) eine Kleinigkeit NH_4Cl gesetzt. Voltmeter wurden zwei benutzt, je aus drei Anoden- und zwei Kathodenplatten bestehend. Die Platten waren 10,5—19 cm groß. Die Kathodenplatten wurden an den Ecken und Kanten wohl gerundet und mit Sandpapier poliert. Sie wurden zunächst, um jede Oxydspur zu entfernen, in mit H_2SO_4 schwach angesäuertes W. gebracht, mit reinem W. abgespült, mit Filtrierpapier und dann über der Gasflamme getrocknet. War Cu niedergeschlagen, so wurden die Platten nicht länger an der Luft gelassen, als zum Abwaschen der Sulfatlsg. unbedingt notwendig war, um das Oxydieren des Cu zu verhindern. Am besten wurde letzteres erreicht, wenn die Platten im ganzen zugleich in W. mit einigen Tropfen H_2SO_4 getaucht und dann, wie oben angegeben, gespült und getrocknet wurden. Die nach diesen Angaben angestellten Verss. differierten noch bei 30 Ampères und einer Stromdichte von $0,45 \frac{\text{Ampères}}{\text{cm}}$ um weniger als 1%. Die gewonnenen Resultate stellte Vf. in

folgenden Sätzen zusammen: Zwischen 20 u. 40° C. ist die niedergeschlagene Kupfermenge praktisch von der Temperatur unabhängig. Ebenso übt in den angegebenen Grenzen die Stromdichte keinen störenden Einfluss aus. Die Lsg. kann wiederholt benutzt werden. Die Stromdichte kann gegenüber den seither verwendeten Lsgg. auf das Zwei- bis Dreifache steigen, so daß ein wesentlich kleineres Voltameter zur Verwendung gelangen kann. Strommessinstrumente können nach der Methode bis auf eine Fehlergrenze von nur 0,1% kalibriert werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 12. 49—56. Sheffield Scientific School. New-Haven.) ETZOLD.

H. N. Morse und D. W. Horn, *Die Darstellung von osmotischen Membranen durch Elektrolyse*. Trotz vielfacher Verss. ist es noch nicht gelungen, geeignete halbdurchlässige Membranen zur Bestimmung des osmotischen Druckes darzustellen. Trennt man eine Kupfersalzlsg. durch eine vollständig mit W. durchfeuchtete poröse Wand von einer Ferrocyanaliumlsg. und läßt einen elektrischen Strom durch die Fll. gehen, so treffen sich im inneren der porösen Wand Cu- und Ferrocyanione, scheiden sich an allen Berührungspunkten als Ferrocyanokupfer ab und bilden schliesslich eine zusammenhängende Membran, die auf jeder Seite durch das Material der Zelle unterstützt wird. Betreffs der Einzelheiten des Verfahrens muß auf das Original verwiesen werden. Füllt man solche Zellen zu einem Drittel mit n. Zuckerlsg. und taucht sie so weit in W. ein, daß die Fll. innen und außen gleich hoch stehen, so tritt sehr schnell W. ein, und nach 50—75 Stunden läuft die Fl. in der Zelle über. Vf. prüften dann die Widerstandsfähigkeit der Membran in verschiedenen Zellen und fanden, daß dieselbe einem osmotischen Druck von mehr als 4,5 Atmosphären Widerstand zu leisten vermag. Bei diesem Drucke gaben die gewählten Verschlüsse der Zellen nach, während die Membran intakt blieb. Die Verss. der Vf. erstreckten sich bisher nur auf die Ermittlung der Widerstandsfähigkeit der Membranen, aber nicht auf die Bestimmung des osmotischen Druckes. (Amer. Chem. J. 26. 80—86. 19/7.) ALEXANDER.

Erich Müller, *Zur Chlorknallgaskette*. AKUNOFF (Z. f. Elektrochemie 7. 354; C. 1901. I. 83) hat aus dem Temperaturkoeffizienten der Chlorknallgaskette und der Wärmetönung gefolgert, daß bei 1,37 Volt 3-n. Salzsäure in Chlor und Wasserstoff nicht, wie der Vf. annahm (Z. f. Elektrochemie 6. 573. 581; C. 1900. II. 153), unter Mitwirkung von W. in unterchlorige S. u. Wasserstoff gespalten wird. Bei richtiger Berechnung ergibt sich aber gleich gute oder gleich schlechte Übereinstimmung für beide Prozesse, was auch natürlich ist, da Chlor und unterchlorige S. in wss. Salzsäure im Gleichgewicht stehen. Unberücksichtigt liefs AKUNOFF die Knickpunkte bei höheren Spannungen in der Zersetzungskurve der Salzsäure. (Z. f. Elektrochemie 7. 750—52. 4/7. Dresden. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

Richard Lorenz, *Die Elektrolyse geschmolzener Salze*. Die elektromotorische Kraft des Chlorbleikette in geschmolzenem Chlorblei und der analogen Chlorzink- und Chlorsilberketten ergeben unter Berücksichtigung ihres Temperaturkoeffizienten mit der direkten Beobachtung übereinstimmende Werte der Bildungswärmen der Chloride. Der Temperaturkoeffizient der Chlorsilberkette steigt mit der Temperatur und ist erst oberhalb 700° angenähert konstant. — Wenn das FARADAY'sche Gesetz bei der Elektrolyse geschmolzener Chloride nicht erfüllt ist, liegt das an der durch die Metallnebel (Z. f. Elektrochemie 7. 277; C. 1901. I. 2) verursachten Depolarisation an der Anode. Die Depolarisation beträgt bei Chlorblei etwa 0,6 Volt. — Wenn mehrere Zersetzungspunkte bei der Elektrolyse geschmolzener Chloride beobachtet werden, liegt das oft daran, daß sich das Chlor in der als Anode dienenden Kohle löst. Ist die Anode mit Chlor gesättigt, so erhält man nur einen Zersetzungspunkt. Es kann der letztere also scheinbar erniedrigt werden durch Ausbeuteverluste

an der Anode, infolge der Chlorabsorption, oder an der Kathode durch B. der Metallnebel. Die Auflösung der Metallnebel durch Chlor unter B. von Chlorid erfolgt von selbst, wird aber durch Kohleanoden katalytisch beschleunigt. Die Metallnebel sind nach optischer Unters. als wirkliche Lsgg. des Metalls im Chlorid, nicht als Suspensionen, aufzufassen. (Z. f. Elektrochemie 7. 753—61. 4/7. Zürich.)

BODLÄNDER.

S. B. Christy, *Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen*. (Forts. zu S. 158.) Gegen die Dissociationstheorie erhebt der Vf. den Einwand, daß sie zu wenig den Einfluß des Lösungsmittels berücksichtige. Im übrigen bedient sich der Vf. dieser Theorie um die Spannungen von Metallen gegen Lsgg. ihrer komplexen Salze in der üblichen Weise abzuleiten, Versuchsergebnisse werden in diesem Teil noch nicht mitgeteilt, wohl aber die bekannten Methoden der Messung von Einzelpotentialen. (Wird fortgesetzt.) (Elektrochem. Ztschr. 8. 75—83. 1/7.) BODLÄNDER.

W. Jaeger u. St. Lindeck, *Untersuchungen über Normalelemente, insbesondere über das Weston'sche Kadmiumelement*. E. COHEN (Z. physik. Chem. 34. 621; C. 1900. II. 803) hatte behauptet, daß das WESTON-Element nicht als Normalelement brauchbar sei, weil sowohl das Sulfat als auch das Amalgam Umwandlungen erleiden, und die Modifikationen auch außerhalb des Temperaturgebietes, in welchem sie stabil sind, bestehen können. Eine große Anzahl Beobachtungen an Elementen, die in der Reichsanstalt zu verschiedenen Zeiten dargestellt und benutzt worden sind, führt die Vff. dazu, den Angaben von COHEN zu widersprechen (vgl. Z. physik. Ch. 35. 98; C. 1900. II. 933). Kadmiumelemente mit 13- oder 12%igem Amalgam zeigen, auch wenn sie länger als eine Woche auf 0° erhalten worden waren, bei gewöhnlicher Temperatur keine Änderung. Die Änderung, die Elemente mit 14,3%ig. Amalgam bei 0° erleiden, verschwindet schon bei +10°. Die Anwendung eines 13%ig. Amalgams ist schon früher von der Reichsanstalt empfohlen worden. Daß bei diesem Amalgam die Abkühlung des Elements keinen Einfluß hat, beweist, daß die Unregelmäßigkeiten im Verhalten von Elementen mit 14,3%ig. Amalgam bei 0° nicht auf einer Umwandlung des Kadmiumsulfats, sondern auf einer solchen des Amalgams beruhen. Das WESTON'sche Element ist als Normalelement sehr brauchbar. Die früher aufgestellten Temperaturformeln für das CLARK-Element und das WESTON'sche Kadmiumelement mit 14,3%ig. Amalgam und gesättigter Lsg. sind vollkommen bestätigt worden. (Z. physik. Ch. 37. 641—64. 12/6. Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.)

BODLÄNDER.

Max Oker-Blom, *Eine elektrometrische Methode, sehr kleine Mengen von Elektrolyten, deren Ionen verschieden rasch wandern, nachzuweisen*. Es wurden Ketten des folgenden Typus gemessen: $\text{Hg} | \text{HgCl} | 0,1-n \text{KCl} | 0,00001-n \text{KCl} | \text{Zwischenlsg.} | 0,1-n \text{HCl} | \text{HgCl} | \text{Hg}$. Wenn die beiden Chlorkaliumlsgg. sich ohne Einschaltung der Zwischenlsg. berühren, ergibt sich eine gewisse kleine Potentialdifferenz. Enthält die Zwischenlsg. Elektrolyte von verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit ihrer Ionen, so treten elektromotorische Kräfte bis 0,1 Volt je nach der Konzentration der Zwischenlsg. auf. Die Ursache dieser großen Potentialdifferenzen ist darin zu suchen, daß die Ionen der Zwischenlsg. in den ihr benachbarten Lsgg. verschiedene Reibungswiderstände und dadurch verschiedene Beweglichkeiten haben. Das zeigte sich auch deutlich, als die die Zwischenlsg. begrenzenden Lsgg. statt aus Chlorkalium aus Mannit bereitet wurden. Hier treten ebenfalls hohe Potentialdifferenzen auf. Die Erscheinungen stehen mit den Forderungen der NERNST'schen Theorie der Flüssigkeitskette im Einklang. Es läßt sich vielleicht auf diesem Verhalten eine Methode begründen, den Einfluß der Reibung auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zu untersuchen. (Z. physik. Ch. 37. 665—72. 12/7. Willmansstrand, Finnland.)

BODLÄNDER.

Max Frank, *Die Elektrolyse, ein endothermischer Prozeß von der allergrößten praktischen Bedeutung*. Der Vf. ist der Ansicht, daß man mit Hilfe der Elektrolyse Arbeit aus Wärme so gewinnen kann, daß man damit ein Perpetuum mobile zweiter Art treiben kann. Er hat viele Methoden ersonnen, dieses Ziel zu erreichen, berichtet aber noch über keinen praktischen Erfolg. (Elektrochem. Ztschr. 8. 86—91. 1/7.)

BODLÄNDER.

Theodore William Richards u. **Ebenezer Henry Archibald**, *Untersuchung über das Wachsen von Krystallen mittels Photomikrographie*. Das Wachsen von Krystallen ist schon mehrfach mikroskopisch untersucht worden. LINK (WIEDEMANN'S Ann. 46. 258) beobachtete bei 600facher Vergrößerung im Moment der Entstehung der Krystalle kleine Kügelchen, die sich schnell vereinigten und Krystallform annahmen. Diese Beobachtung ist von mehreren Autoren bestätigt worden. Zu ihrer Erklärung wurde angenommen, daß die Krystallisation mit der Ausscheidung einer anfangs flüssigen Phase beginnt, bestehend aus einer übersättigten Lsg. des krystallisierenden Körpers in sich selbst. Diese Erklärung trifft zweifellos zu, wenn sich Substanzen bei einer ihrem F. nahen Temperatur aus einer Lsg. ausscheiden, dagegen ist ein solches Verhalten bei hochschmelzenden Salzen, die sich aus ihren Lsgg. in reinem W. ausscheiden, sehr unwahrscheinlich. Eine Entscheidung läßt sich nur auf Grund experimenteller Daten treffen.

Da das menschliche Auge nicht im stande ist, die sehr schnell verlaufenden Vorgänge bei der Entstehung der Krystalle zu verfolgen, haben Vff. ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Anwendung der Momentphotographie basiert ist und es ermöglicht, das Wachsen eines Krystalles vom Augenblicke seiner Entstehung an zu verfolgen. Vff. geben zunächst eine genaue, durch Figg. erläuterte Beschreibung des von ihnen angewandten Apparates und ihrer Arbeitsmethode. NaNO_3 , BaCl_2 , CuSO_4 , Ferroammoniumsulfat und KJ lieferten befriedigende Resultate. Eine größere Anzahl typischer Bilder sind auf drei der Abhandlung beigelegten Tafeln reproduziert. Die Ergebnisse ihrer Unters. werden von den Vff. folgendermaßen zusammengefaßt:

Es gelang, zahlreiche Photomikrographien von Krystallen während ihrer Entstehung und ihres Wachstums aufzunehmen. Es wurde eine mehr als 4000-fache Vergrößerung erzielt und sowohl gewöhnliches, als auch polarisiertes Licht angewandt. Gegenstand der Unters. war nur die Krystallisation hochschmelzender Substanzen aus wss. Lsg. Der Durchmesser eines Krystalles wächst im Momente seiner Entstehung bedeutend schneller, als während der folgenden Periode. Nicht der Durchmesser selbst, sondern die 3. Potenz des Durchmessers wächst bei den gewählten Versuchsbedingungen proportional der Zeit. Das außerordentlich schnelle Anfangswachstum des Durchmessers bewirkt, daß die ersten Bilder nur eine geringe Schärfe zeigen, und ist die Ursache, daß das menschliche Auge irre geführt wird. Auf der photographischen Platte läßt sich noch deutlich die krystallinische Struktur des zuerst auftretenden Bildes erkennen. Die B. von Kügelchen, entsprechend der Theorie, daß der Entstehung der Krystalle immer eine Anscheidung in flüssiger Form vorausgeht, konnte nicht beobachtet werden. (Amer. Chem. J. 26. 61—74. 19/7. [Oktober 1898 bis Oktober 1900]. Cambridge. Mass.)

ALEXANDER.

F. G. Donnan, *Versuch einer Theorie der kolloidalen Auflösung*. (Z. physik. Ch. 37. 735—43. — C. 1901. II. 85.)

BODLÄNDER.

Max Oker-Blom, *Die Resorption einer Lösung durch eine andere*. Eine Ferrocyankupfermembran ist für Kupfersulfat undurchlässig, für Chlornatrium etwas durchlässig. Bringt man an die eine Seite verdünnte Kupfersulfatlsg., an die andere konz. Chlornatriumlsg., so sinkt zunächst der Druck auf der Kupfersulfatseite, weil W. von ihr zur konzentrierteren Chlornatriumlsg. übertritt. Allmählich wandert aber auch

Chlornatrium zur Kupferlsg., bis sich die Chlornatriumdrucke auf beiden Seiten ausgleichen. Dann besteht auf der Kupfersulfatseite ein Überdruck. (Z. physik. Ch. 37. 744—50. 12/7. Willmansstrand. Finnland.)
BODLÄNDER.

Robert Pauli, *Über die Entfernung der dissociierten Ionen.* Aus der Verdünnungswärme eines Elektrolyten berechnet der Vf. die Arbeit, die bei der Entfernung der Atome infolge der Dissociation geleistet oder gewonnen wird. Da sich in einzelnen Fällen ergibt, daß die Atome des Moleküls sich bei der elektrolytischen Dissociation näher rücken als vorher, so erblickt der Vf. auch hierin ein Argument gegen die Dissociationstheorie. (Elektrochem. Ztschr. 8. 73—74. 1/7.)
BODLÄNDER.

Hans Jahn, *Über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.* Gemeinsam mit mehreren Schülern hat der Vf. nach einer Modifikation der Methode von HITORF die Überführungszahlen zahlreicher Elektrolyte bestimmt. Die von der Konzentration unabhängigen Grenzwerte der Überführungszahlen des Kations sind:

Verbindung	Überführungszahl des Kations	Beobachter	Verbindung	Überführungszahl des Kations	Beobachter
Salzsäure	0,826	Bogdan	Bariumchlorid	0,447	BUKSCHNEWSKI
Salpetersäure	0,830	Bukschnewski	Kadmiumchlorid	0,432	GOLDHABER
Kaliumchlorid	0,497	BOGDAN	Kadmiumchlorid	0,428	BUKSCHNEWSKI
Kaliumbromid	0,496	BOGDAN	Kadmiumbromid	0,432	GOLDHABER
Natriumchlorid	0,396	BOGDAN	Kadmiumbromid	0,428	BUKSCHNEWSKI
Natriumbromid	0,396	BOGDAN	Kadmiumjodid	0,443	BUKSCHNEWSKI
Natriumbromid	0,394	Oppenheimer	Silbernitrat	0,471	Berliner
Lithiumchlorid	0,330	Goldhaber	Kupfersulfat	0,375	Metelka

Bei den meisten Stoffen war die Überführungszahl bei den angewandten Konzentrationen von der Verdünnung unabhängig. Ausnahmen bildete Chlorlithium, dessen Überführungszahl bei größeren Konzentrationen als $\frac{1}{32}$ mit steigender Konzentration abnimmt. Eine Verkleinerung bei steigender Konzentration jenseits einer bestimmten Grenze erleiden auch die Überführungszahlen von Chlorbarium, Bromkadmium, Jodkadmium und Kupfersulfat. Beim *Kadmiumsulfat*, das von Redlich untersucht wurde, ergab sich zwischen 1- und $\frac{1}{50}$ -molekularnormalen Konzentrationen keine Konstanz der Überführungszahl. Bromkalium hat in alkoholisch-wss. Lsg. dieselbe Überführungszahl wie in wss. Lsg. (Z. physik. Ch. 37. 673—712. 12/7. Berlin.)
BODLÄNDER.

B. D. Steele, *Die Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässriger Lösung und die Existenz komplexer Ionen.* Es wird ein kurzer Auszug aus den schon früher veröffentlichten Resultaten gegeben. (J. Chem. Soc. London 79. 414; C. 1901. I. 492. 990). Die Schwierigkeiten, die der Berechnung von Wanderungsgeschwindigkeiten zweiwertiger Ionen entgegen stehen, erklären sich wahrscheinlich durch die B. von komplexen Ionen in Lsgg. von Salzen zweiwertiger Ionen. (Proc. Royal Soc. London 68. 358—60. 9/7. [6/6.*])
BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

F. Mylius, *Tellursäure und Allotellursäure. Studien über die Löslichkeit der Salze* VII. (Vgl. FUNK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3696; C. 1901. I. 294). *Natriumtellurat*, $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, doppelbrechende, sechseckige Tafeln alkal. Rk., unterscheidet sich von den Dihydraten des Natriummolybdats und Natriumwolframat durch seine Schwerlöslichkeit; bei 18° ist es in ca. 130, bei 100° in ca. 50 Teilen W. l. Durch CO_2 wird es zers., ohne daß jedoch mäfsig konz. Tellursäurelsg. durch NaOH direkt gefällt wird. Beim Sättigen von ca. 30%ig. Tellursäurelsgg. mit NaOH erhält man ein dem Tetrahydrat des Natriumchromats analoges, prismatisches Salz der Zus. $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, bei 18° in ca. 70, bei 50° in ca. 40 Teilen W. l., das dem „metastabilen“ Zustand entspricht und in Berührung mit W. bei Zimmertemperatur im Laufe mehrerer Wochen, bei 60° nach wenigen Stunden in das Dihydrat übergeht. Beim Übersättigen starker Tellursäurelsgg. mit konz. NaOH bildet sich, wie beim Chromat, ein vierbasisches Salz, $\text{Na}_4\text{TeO}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$, haarfeine, verfilzte Nadeln, das mit A. gewaschen werden kann; sl. in W.; die Hydrolyse führt aber bald zum n. Salze, $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, während freies Natron in der Lsg. bleibt. In gleicher Weise erhält man mit Lithiumhydrat das vierbasische, swl. Salz, $\text{Li}_4\text{TeO}_6 + \text{aq.}$, das mit W. bis zu einem Gleichgewicht hydrolysierbar ist. Ein der von BERZELIUS beschriebenen Silberverb. Ag_6TeO_6 analoges Alkalisalz darzustellen, gelang nicht. Das n. *Kaliumtellurat* kennt man nur als Hydrat mit 4 oder 2 Mol. H_2O . — Die *Tellursäure* ist näher bekannt als $\text{H}_2\text{TeO}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, weifs, schnell l. als $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, weifs, schnell l., und als H_2TeO_4 , weifs, langsam l. Die vom Vf. ermittelten Löslichkeitskurven der beiden Hydrate $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ schneiden sich gegen $+10^\circ$, und erwies sich das Dihydrat bis zu hohen Temperaturen beständig. — Neben den erwähnten weissen Formen der Tellursäure giebt es noch anhydrische, die zum gelben Anhydrid TeO_3 führen. Überhaupt kann von einer endgültigen Identifizierung der Tellursäuren noch keine Rede sein, es existieren höchst mannigfaltige, noch nicht aufgeklärte Modifikationen, teils krystallisiert, teils amorph, teils wasserreich, teils wasserarm oder wasserfrei, teils schnell, teils langsam in W. l. Die Verb. H_2TeO_4 , sowie die amorphen wasserhaltigen Modifikationen sind stark hygroskopisch. So nimmt das weisse Pulver der H_2TeO_4 bei mehrwöchigem Liegen an der Luft an Gewicht zu, wird knetbar, ohne jedoch zu zerfliessen, um endlich in das krystallisierte Dihydrat überzugehen. Die amorphen Modifikationen der Tellursäure besitzen ein bereits von BERZELIUS beobachtetes Quellungsvermögen. Durch diese Eigenschaft, die sich auch bei ihren sauren Alkalisalzen zeigt, nähert sich die Tellursäure der Phosphorsäure oder Borsäure. — Stark übersättigte Tellursäurelsgg. besitzen in der Wärme nicht die Fähigkeit, Krystalle abzuscheiden, auch nach dem Abkühlen ist diese Fähigkeit beschränkt, weil in solchen Lsgg. die in der Wärme entstandene Modifikation, vom Vf. *Allotellursäure* genannt, erhalten bleibt. Man gewinnt diese Allotellursäure am leichtesten, wenn man das krystallisierte Dihydrat in starkwandigen, zugeschmolzenen, in einem Ölbad untergetauchten Reagensgläsern auf 140° erwärmt. Die geschmolzene M. stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine nicht mehr fließende, jedoch klebrige farblose M. dar, die, in jedem Verhältnis mit W. mischbar, erst im Laufe mehrerer Monate sich in das krystallisierte Dihydrat zurückverwandelt. Vorübergehend entsteht die Allotellursäure anscheinend auch aus den anderen Modifikationen der Tellursäure. Die folgende Tabelle enthält charakteristische Unterschiede der Tellur- und Allotellursäure in 10%ig. Lsgg. gegenüber verschiedenen Reaktiven:

Reagens	Tellursäure	Allotellursäure
Geschmack	süßlich metallisch	sauer
Alkohol	weiße Fällung von H_2TeO_6	keine Fällung
Congorot	Rotfärbung	Blaufärbung
n.-Natronlauge. . .	keine Fällung	{ weiße Fällung, l. im Überschuß
Natriumcarbonat . .	" "	{ weiße Fällung, unl. im Überschuß
Natriumsilikat . . .	" "	weiße Fällung
n.-Kalilauge. . . .	ll. Fällung	swl. Fällung
Kaliumcarbonat . .	" "	" "
Ammoniak	" "	" "
Guanidincarbonat. .	keine Fällung	weiße Fällung
Eiweißlsg.	" "	" "
Natriumthiosulfat .	anfangs keine Fällung	{ Abscheidung von S, später brauner Nd.

Danach bildet die in A. 1. Allotellursäure swl. Salze; die Eiweißrk., die jedoch durch die Ggw. von Tellursäure beeinträchtigt wird, tritt noch bei einer Verdünnung der S. mit 5000 Teilen W. ein. Eine Lsg. der weit stärkeren Allotellursäure (0,089 g H_2TeO_6 in 1 ccm) zeigte sogleich nach ihrer Herst. bei 18° ein elektrisches Leitvermögen $k = 0,004$, das nach etwa 3 Tagen, nach völliger Umwandlung der S. in gewöhnliche Tellursäure, auf den konstanten Wert $k = 0,000071$ gesunken war. Nach kryoskopischen Bestimmungen kommt der Tellursäure das n., der Allotellursäure ein komplexes Molekül zu, und besteht die Wirkung des W. in einer Spaltung desselben in Einzelmoleküle, wobei wohl gleichzeitig eine Aufnahme von W. stattfindet. Vf. vertritt nun die Ansicht, daß die eigentliche Tellursäure auch in der Lsg. chemisch gebundenes W. enthält, daß sie die hydratische Form, etwa H_2TeO_6 , besitzt, und daß ihr die Allotellursäure $(H_2TeO_6)_n$ anhydrisch entgegentritt etwa wie die Metaphosphorsäure $(HPO_3)_n$ der Phosphorsäure H_3PO_4 . Bei ihrem hygroskopischen Charakter kann allerdings die Allotellursäure auch innerhalb der Lsg. chemisch gebundenes W. enthalten. Sie verhält sich wie eine kolloidale Substanz, doch ist sie vielleicht bei höherer Temperatur krystallisationsfähig.

In einem Anhang macht Vf. auf die auch schon von WÖHLER erwähnte Beobachtung aufmerksam, daß, nach diesbezüglichen Verss. des Vf.'s schon bei Einnahme von ca. 1 mg Tellursäure durch die Lunge tagelang eine flüchtige Substanz von penetrantem Knoblauchgeruch ausgeschieden wird, während geringe in den Körper übergegangene Mengen von Tellur sich dem Experimentator selbst nicht durch diesen Geruch, wohl aber durch einen dauernden metallischen Geschmack verraten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2208—20. 20/7. [17/6.] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanstalt.)

ROTH.

E. Baur, *Über eine synthetische Bildung von Ammoniak.* Die freiwillige B. von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff findet statt, wenn platinirte Platinelektroden von den räumlich getrennten Gasen umgeben und durch DIVERS'sche Fl. ($NH_3 + NH_4 \cdot NO_3$) als Elektrolyt leitend verbunden sind. Die elektromotorische Kraft der Kette ist bei -10° 0,590 Volt. Der Zersetzungspunkt einer 25%igen wss. Ammoniaklsg. ergab sich zu 0,625 u. 0,629 Volt, die berechnete Spannung ist 0,627 Volt. Damit ist die Umkehrbarkeit des Vorganges bewiesen. — Die Verss., Ammoniak bei direkter Berührung der Gase und bei Ggw. von platinirtem Platin darzustellen, verliefen ergebnislos. Ebenso wenig erwiesen sich Chromnitrid und Wolframamidnitrid, welche bei dunkler Rotglut die Zers. beschleunigen, als wirksam. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2383—91. 20/7. München. Techn. Hochschule.)

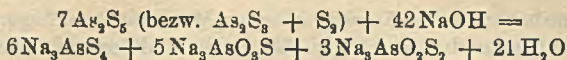
BÖTTGER.

G. Bredig, *Ein kleiner Beitrag zur Ammoniumfrage in wässriger Lösung*. Die Frage, ob der nicht dissocierte Teil des Ammoniaks in wss. Lsg. als NH_3 oder als $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$ vorhanden ist, ist noch nicht entschieden. Für Ammoniakderivate, insbesondere für Pyridin und Betain, konnte ein gewisser Aufschluss hierüber dadurch erhalten werden, daß ihre anomale elektrische Absorption in wss. Lsgg. untersucht wurde. Die von DRUDE ausgeführten Messungen ergaben eine weit größere Absorption der Lsgg., als sich nach der Mischungsregel erwarten liefs. Das spricht dafür, daß beide in Lsgg. als Hydrate vorhanden sind, also das Pyridin als $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{OH}$, da nur hydroxylhaltige Stoffe grofse anomale Absorption zeigen. (Z. f. Elektrochemie 7. 767—68. 11/7. Leipzig.)
BODLÄNDER.

F. Ullmann u. A. Fornaro, *Über die Herstellung des Phosphoroxychlorids*. Die DERWIN'sche Methode der Oxydation von Phosphortrichlorid zu Phosphoroxychlorid mittels K-Chlorat (C. r. d. l'Acad. des sciences 97. 576) läfst sich wie folgt wesentlich verbessern: 16 g fein gepulvertes K-Chlorat, die sich in einem mit Kugelkühler verbundenen Rundkolben von ca. 100—150 ccm Inhalt befinden, werden mit 20 g Phosphoroxychlorid überschichtet; dann läfst man durch einen Tropftrichter 50 g Phosphortrichlorid zutropfen und destilliert nach beendigter Rk. Ausbeute 72,5 g POCl_3 vom K_p ,₃₄ 104,5—105,5°. — Bedingung zum Gelingen des Vers. ist, daß der Apparat und die Reagenzien völlig trocken sind; anderenfalls bilden sich Chloroxyde, die mit PCl_3 unter explosionsartiger Heftigkeit reagieren. Sollte das POCl_3 infolge Beimengung von etwas PCl_3 nicht völlig scharf siedend, so wiederholt man die Dest. unter Zugabe geringer Mengen Chlorat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2172—73. 20/7. [13/6.] Univ.-Lab. Genf.)
STELZNER.

William Henry Mc Lauchlan, *Über die Darstellung einiger Sulfoxyarseniate*.
I. Ammoniumsulfoxyarseniate. Ein Ammoniumsulfoxyarseniat wurde zuerst von MC CAY (Chem.-Ztg. 15. 476) in der Lsg. nachgewiesen, welche bei der Einw. von Ammoniak auf Arsenpentasulfid entsteht; WEINLAND u. RUMPF (Z. anorg. Ch. 14. 42) stellten das tertiäre Salz durch Erhitzen einer ammoniakalischen Lsg. von arseniger S. mit Schwefel unter Druck dar; MC CAY (Chem.-Ztg. 20. Nr. 75; C. 96. II. 774) gewann das Na-Salz durch Verschmelzen von As_2O_3 mit S und Behandeln des Prod. mit Natronlauge. — In ähnlicher Weise erhielt der Vf. jetzt das tertiäre und auch das sekundäre Ammoniummonosulfoxyarseniat. Er verschmolz 20 g As_2O_3 mit 21 g S 10 Min., übergofs die gepulverte Masse mit Ammoniak, filtrierte nach 24 Stdn. und fällte mit A.; es fiel das tertiäre Salz $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ als in der Kälte krystallinisch erstarrendes Öl aus, u. aus dem Filtrat schied sich auf weiteren Zusatz von A. das sekundäre Salz $(\text{NH}_4)_2\text{HASO}_3\text{S}$ als krystallinischer Nd. ab. Beide Salze sind wenig beständig; unter Abgabe von NH_3 färben sie sich bald gelb und schliesslich orange. — Bei der Analyse wurde das Ammoniak durch fixes Alkali angetrieben und in titrierter S. aufgefangen; durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure wurde die S. zu Schwefelsäure oxydiert und mit BaCl_2 gefällt; im Filtrat vom BaSO_4 wurde das As nach MC CAY, d. h. durch Sättigen der Fl. mit H_2S , Erhitzen unter Druck und Wägen als As_2S_5 , bestimmt; nach Entfernen des überschüssigen Ba wurde das Na in das Sulfat umgewandelt und als solches gewogen.

II. Einwirkung von Alkalien auf Arsentrisulfid und Schwefel. Bei der Einw. von Hydroxyden der Alkalien oder alkal. Erdmetalle auf Arsenpentasulfid entstehen Sulfo- und Sulfoxyverbindungen; hierbei kann das As_2S_5 durch ein gleichwertiges Gemisch von As_2S_3 und S ersetzt werden (MC CAY, Z. anorg. Ch. 25. 461; C. 1901. I. 246; WEINLAND u. LEHMANN, Z. anorg. Ch. 26. 322; C. 1901. I. 813). Die Mengen der einzelnen Rk.-Prodd. sind von den Arbeitsbedingungen sehr abhängig; bei Anwendung von Baryt sind die Ausbeuten etwas geringer, als wenn man Natriumhydroxyd nimmt. Der Vf. glaubt, daß die Gleichung:



dem quantitativen Verlauf des Prozesses am besten Rechnung trägt; die B. größerer Mengen Trisulfoxyalsz nimmt er, im Gegensatz zu WEINLAND u. LEHMANN, nicht an. — 4,92 g As_2S_5 und 1,28 g S wurden mit A. verrieben, mit 7 g NaOH in 100 ccm W. vermischt, 20 Min. gekocht, filtriert und das Filtrat nach dem Erkalten mit Strontiumchlorid gefällt; hierbei fiel das Salz $\text{NaSrAsO}_3 + 8,5\text{H}_2\text{O}$ in unreiner Form aus. Es wurde mit Soda zerlegt; das SrCO_3 abfiltriert und das Filtrat mit A. gefällt; erhalten 4,9 g *Natriummonosulfoxyarseniat*, $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$. — Das Filtrat vom Na-Sr-Sulfoxyarseniat enthielt das Disulfoxy-, sowie Sulfosalze und vielleicht auch etwas Trisulfoxyalsz. BaCl_2 fällt aus demselben das Salz $\text{Ba}_2(\text{AsO}_3\text{S})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ in seidenglänzenden Krystallen. Durch Umsetzung mit Soda und Füllen des Filtrats vom BaCO_3 mit A. lieferte letzteres 3,4 g *Natriumdisulfoxyarseniat*, $\text{Na}_2\text{AsO}_2\text{S}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$, in glänzenden, perlenartigen Krystallen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2166—72. 20/7. [9/5.] Princeton.)

STELZNER.

de Forcrand, *Thermochemische Untersuchung der festen Kalihydrate*. Die thermochemischen Unterss. des Vf.'s haben ergeben, daß außer den Verb. KOH und $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ noch zwei weitere Hydrate, und zwar $\text{KOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ existieren. Die Fixierung von 0,5 H_2O (fl.) auf KOH (fest) entw. +6,30 Cal. = +12,60 Cal. pro Mol. H_2O , die des zweiten Halbmoleküls $\text{H}_2\text{O} = \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + 3,15 \text{ Cal.} = +6,30 \text{ Cal.}$ pro Mol. H_2O , u. die eines weiteren ganzen Mol. $\text{H}_2\text{O} = \text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3,04 \text{ Cal.}$ Die 3 Werte 12,60, 6,30 und 3,04 stehen also genau im Verhältnis von 4 : 2 : 1. Diese Thatsachen erklären zur Genüge, weshalb ein Ätzkali, welches zur Absorption von W. dienen soll, möglichst der Verb. KOH entsprechen muß. Diejenigen Handelssorten von Ätzkali, welche sich in ihrer Zus. der Verb. $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ nähern, sind sehr unzureichende Trockenmittel. — Es hat den Anschein, als ob die ersten Anteile W., welche vom KOH absorbiert werden, (bis zu 0,25 H_2O), etwas weniger Wärme entwickeln, als die nächsten (von 0,25—0,5 H_2O). Vf. wird auf diesen Punkt beim NaOH, welches dieses Verhalten ebenfalls zeigt, zurückkommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 157—59. [15/7.*])

DÜSTERBEHN.

Ad. Jouve, *Über einen krystallinischen Kalk*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 710—11. 20/7. — C. 1901. I. 1306.)

DÜSTERBEHN.

Theodore William Richards und Frank Roy Froppie, *Die Löslichkeit des Manganosulfats*. Vff. haben schon vor der Veröffentlichung der Unterss. COTTRELL's (The Journ. of Physical Chem. 4. 637; C. 1901. I. 87) die Löslichkeit des Manganosulfats bestimmt u. sind dabei zu Resultaten gelangt, die mit denen des genannten Autors übereinstimmen. Die abweichenden Resultate LINEBARGER's (Amer. Chem. J. 15. 225) sind durch den Wassergehalt des nur bei 180° getrockneten Salzes bedingt. Auch nach halbstündigem Erhitzen auf 350° im Luftbade enthält Manganosulfat noch Spuren von W. Durch vorsichtiges Erhitzen des Salzes mit offener Flamme auf ca. 450° wird alles W. innerhalb 5 Minuten ausgetrieben, ohne daß eine Zers. des Salzes erfolgt. Die Löslichkeit von $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bei 25° beträgt 64,99 MnSO_4 auf 100 W. bei 6—8-stündiger Sättigungsdauer, 65,19 bei 48—72-stündiger Sättigungsdauer. (Amer. Chem. J. 26. 75—80. 19/7. [13/3.*] Cambridge Mass.)

ALEXANDER.

A. Meusser, *Über Kobalt- und Nickeljodat. Studien über die Löslichkeit der Salze*. VIII. I. Kobaltjodat. Dieses Salz tritt, entgegen früheren Angaben anderer Forscher, außer in einer wasserfreien Form, nur als Di- und Tetrahydrat auf. Das *Tetrahydrat*, $\text{Co}(\text{JO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert aus a. einer Lsg. von frisch

gefälltem Kobaltcarbonat in Jodsäurelsg. b. einer Mischung wss. Lsgg. von Natriumjodat und Kobaltnitrat und c. ca. 5%ig. Lsgg. von Jodsäure und Kobaltnitrat, im Äquivalentverhältnis gemischt, bei 0 bis 20°. Krusten, bestehend aus sechsseitigen Tafeln, die auf den Flächen Längsstriche tragen. Die roten Krystalle des Tetrahydrats gehen bei mehrwöchigem Stehen bei ca. 18°, resp. bei tagelangem Digerieren mit W. bei 30° oder weit schneller nach DITTE (Ann. Chim. Phys. [6] 21. 145) bei 70°, in die mattilla gefärbten Krystalle des *Dihydrats*, $\text{Co}(\text{JO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, über das wahrscheinlich in unreiner Form bereits RAMMELSBURG (POGG. Annalen 44. 562) vorgelegen hat. Zu seiner Darst. löst man Kobaltnitrat und jodsaures Alkali, resp. Jodsäure im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte in der zehnfachen Menge W. u. läßt bei 30° krystallisieren. Das blauviolette, *wasserfreie Salz*, $\text{Co}(\text{JO}_3)_2$, entsteht a. nach den Angaben von DITTE (l. c.), b. bei zwei bis drei Stunden laugem Erhitzen von Kobaltnitrat und jodsaurem Alkali im Einschlufsrohr auf 120° und c. bei gewöhnlicher Temperatur beim Zusammenbringen höchst konz. Lsgg. von Kobaltnitrat und Jodsäure. Mikroskopisch feine Nadelchen, die beim Erhitzen im Röhrchen sich dunkelblau färben, beim Erkalten wieder heller werden und sich schon etwas unter 200° unter Abgabe von Jod und Sauerstoff zers. Auch aus den Hydraten entsteht das wasserfreie Salz bei längerem Erhitzen auf 165°, sowie speziell aus dem Tetrahydrat, wenn man es unzerrieben bei Ggw. von etwa 40%ig. HNO_3 erhitzt.

II. Nickeljodat. Auch dieses Salz existiert nach Vf. einmal wasserfrei, ferner nur in Form von zwei Dihydraten und als Tetrahydrat. Das *Tetrahydrat*, $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert aus verd. Lsgg. äquivalenter Mengen von Nickelnitrat und Natriumjodat, resp. Jodsäure bei 0—10°. Grünes Salz, dessen Einzelkrystalle als Prismen mit sechsseitigen Flächen und abgestumpften Ecken und Kanten auftreten, ähnlich dem entsprechenden Kobaltsalz. Schon unter 100° verliert es langsam neben Wasser Jod und O. — Das *α -Dihydrat*, $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert aus einer Mischung von Nickelnitrat und Jodsäurelsg. bei 25—30°. Grüne, in Krusten an den Gefäßwänden sitzende Krystalle. Zuerst scheidet sich ein sehr labiles Hydrat ab, eine blumenkohlartige, sehr voluminöse M., die aber nach einigen Tagen völlig in eine Modifikation von strahlig krystallinischer Struktur übergeht. Beim längeren Stehen oder Digerieren mit W. von 50° bildet sich aus diesem Dihydrat ein durch seine Löslichkeit sich scharf unterscheidendes isomeres *β -Dihydrat*, $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, das auch direkt entsteht, wenn man die Lsgg. der Ausgangsmaterialien bei 50—70° zusammen giebt. Kurze Prismen mit glänzenden Flächen, ähnlich dem Tetrahydrat. Das *wasserfreie Nickeljodat*, $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2$, entsteht am leichtesten durch Erhitzen von Nickelnitrat u. Jodsäure in 10 Tln. 40% HNO_3 im Wasserbade, wobei mau zweckmäßig mit einem Glasstabe umrührt. Mikroskopisch kleine Nadeln, im durchfallenden Licht farblos, als Pulver gelb gefärbt, die auch bei monatelanger Berührung mit W. sich nicht hydratisieren. Etwas größere, in Krusten zusammenhängende Krystalle entstehen beim Erhitzen von Nickelnitrat und Jodsäurelsg. im Einschlufsrohr bei 120°.

III. Löslichkeit von Kobalt- und Nickeljodat in W. Beide Salze sind in allen ihren Modifikationen als swl. zu bezeichnen. Die Lsgg. zeigen die Färbung der Hydrate; sie enthalten die Salze also wahrscheinlich im hydratischen Zustande. Der wasserreicheren Salzform kommt bei wachsender Temperatur auch die größere Löslichkeit zu, doch sind die Tetrahydrate die labilsten Salzformen. Die Anhydride beider Salze setzen sich mit ihrer Lsg. sehr langsam ins Gleichgewicht, zumal bei niedriger Temperatur. Die einander entsprechenden Modifikationen beider Salze haben annähernd parallele Löslichkeitskurven. Die Kurven der Hydrate schneiden sich gegenseitig nicht, werden aber von der Kurve des Anhydrids geschnitten. Bis 63° ist von den Kobaltjodaten das Dihydrat, $\text{Co}(\text{JO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, das stabilste Salz, während von den Nickeljodaten bis 75° das *β -Dihydrat*, $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, ober-

halb 75° das wasserfreie Salz $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2$ sich als die stabilsten Formen erwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2432—42. 20/7. [26/6.] Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.)

ROTH.

Herrmann Itzig, *Über den Einfluss von Molybdänsäure und Molybdaten auf die spezifische Drehung von Malaten*. Zur näheren Aufklärung der eigentümlichen Beeinflussung des optischen Verhaltens der Äpfelsäure hat der Vf. speziell den Einfluss der Molybdänsäure näher studiert. Er gelangte dabei zu drei Reihen von Salzen: I. *Molybdänbimalaten* von der Formel $\text{MoO}_3[\text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOR}]_2$, durch Sättigen von Lsgg. saurer Malate mit Molybdänsäure; dieselben drehen links. — II. *Molybdänmalate*, rechtsdrehend, von der Formel $\text{COOR} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COO} \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{OR}$, durch Lösen von 1 Mol. S. in 1 Mol. Salz in der Hitze. — III. *Dimolybdänmalate*, sehr stark rechtsdrehend, von der Formel $\text{COO} \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{OR} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOMoO}_3 \cdot \text{OR}$, durch Sättigen von neutralen Malaten mit Molybdänsäure. Es bestehen hier ganz entsprechende Verhältnisse, wie sie ROSENHEIM und ITZIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 701; C. 1900. I. 802) für die Beeinflussung der Drehung der Tartrate durch Molybdänsäure nachgewiesen haben. Die nachfolgenden Ergebnisse, die den Einfluss veranschaulichen, stimmen mit den Angaben von GERNEZ ziemlich gut überein. $[\alpha]_D^{17}$ ist für $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{O}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{MoO}_3$ —87,2°, für $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ +136° und für $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ +743°. Durch diese Befunde findet die Veränderung der Drehung der Äpfelsäure bei Zusatz von Molybdaten, die zunächst in einer Steigerung der Linksdrehung u. schließlich in einer sehr ausgeprägten Rechtsdrehung besteht, ihre Erklärung.

Die Verss. über den Einfluss von 1. Molybdänsäure auf Äpfelsäure, 1. Molybdänsäure auf Ammoniumbimalatlg. und von 1. Molybdänsäure auf neutrales Natriummalat haben ergeben, dass Linksdrehung auftritt, wenn etwa 2 Mol. Äpfelsäure auf 1 Mol. Molybdänsäure kommen, während mit Veränderung des Verhältnisses zu gunsten der Molybdänsäure Rechtsdrehung auftritt. Bei Salzen ist die Veränderung erheblicher.

Der Einfluss von neutralem Natriummolybdat auf Ammoniumbimalatlg. ist schwächer als der der Molybdänsäure, dagegen wirkt Natriumparamolybdat sehr stark. Eine Erscheinung, für die der Vf. noch keine ausreichende Erklärung zu geben weiß, ist, dass die Linksdrehung von Natriummalatlg. durch Natriummolybdat bis zu 2 Mol. vermindert wird, um bei größeren Zusätzen von 3—7 Mol. ziemlich starke Rechtsdrehung zu geben. Natriumparamolybdat wirkt auf Natriummalat stärker. Der Vf. beabsichtigt eine Unters. der Uranttartrate u. -malate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2391—2401. 20/7. Münster i. W. Chem. Inst. d. Akad.) BÖTTGER.

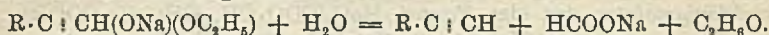
Organische Chemie.

Ch. Moureu und R. Delange, *Über eine neue Methode der Synthese von Acetylenaldehyden*. (Vgl. S. 25.) Lässt man bei 0° überschüssigen Ameisensäureester (etwa 2 Mol.) auf die äth. Suspension der Na-Verb. eines Acetylenkohlenwasserstoffs $\text{R} \cdot \text{C} : \text{CNa}$ (1 Mol.) einwirken und zers. darauf die Reaktionsm. mit Eisw., so erhält man in einer Ausbeute von 15—18% den betreffenden Acetylenaldehyd $\text{R} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CHO}$. Aus Önanthyliden $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{C} : \text{CH}$ entstand auf diese Weise der *Amylpropionaldehyd* $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CHO}$, farblose, stechend und schwach nach Önanthol riechende Fl., Kp_{28} . 89°, Kp . 185—187°, D^0 . 0,89, und aus Phenylacetylen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{CH}$, *Phenylpropionaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CHO}$, Fl. von stechendem, schwach aromatischem Geruch, D^0 . 1,0791, Kp_{28} . 127—128°, zers. sich unter CO -Entw. bei der Dest. unter n. Druck (vgl. CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1021; C. 98. I. 1226). Die beiden A!

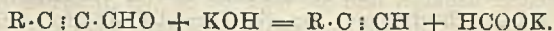
dehyde werden durch das BÉHAL'sche Reagens (alkoh. Silbernitratlg.) nicht gefällt, woraus sich ergibt, daß das H-Atom des KW-stoffes R·C : CH durch die CHO-Gruppe ersetzt ist.

Bei der oben erwähnten Rk. bildet sich zunächst eine in Ä. l. komplexe Na-Verb. R·C : CH(ONa)(OC₂H₅), die sich mit W. zum Teil zu dem Aldehyd zers.:

$R \cdot C : CH(ONa)(OC_2H_5) + H_2O = R \cdot C : C \cdot CHO + NaOH + C_2H_5O$,
zum Teil den KW-stoff regeneriert:

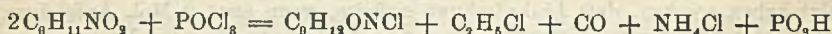


Die Acetylenaldehyde werden durch sd. Alkalilauge zers., wobei sie einerseits den KW-stoff regenerieren und andererseits Ameisensäure bilden:



Beim Amylpropionaldehyd wurde außerdem eine gewisse Menge Methylamylketon C₆H₁₁·CO·CH₃, und selbst eine Spur Capronsäure, C₆H₁₁·COOH, unter den Reaktionsprodd. aufgefunden, was sich durch die Annahme einer intermediären B. des β-Ketonaldehyds, C₅H₁₁·CO·CH₂·CHO, erklären läßt, welch letzterer durch das Alkali in zweierlei Weise zerlegt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 105—7. [8/7*].) DÜSTERBEHN.

A. Michaelis und K. v. Arend, *Über die Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Amidocrotonsäureester*. Amidocrotonsäureester reagiert mit überschüssigem POCl₃ unter B. von Chloräthoxylutidin, C₉H₁₂ONCl, wasserhelle, schwach nach Pfeffer riechende Fl., Kp₁₂. 132°, Kp. 257—260° unter geringer Zers., ll. in allen organischen Lösungsmitteln, wl. in W., D₁₇. 1,155, n_D¹⁷. = 1,5098. B. kann nach der Gleichung:



erfolgen, Ausbeute 42% der Theorie. HCl-Salz, C₉H₁₂ONCl·HCl, weißes, kristallinische M., sl. in W. u. in A., unl. in Ä., F. ca. 134°. Hg-Doppelsalz, C₉H₁₂ONCl·HCl·HgCl₂, weißes, dicke Krystalle, F. 112—113°. Pt-Doppelsalz, (C₉H₁₂ONCl·HCl)₂PtCl₄ + 4H₂O, rote Krystalle, ll. in h. W. oder A., F. 196—198°. Au-Doppelsalz fällt ölig aus und erstarrt erst nach einiger Zeit.

Behufs Feststellung der Konstitution wurde die Base mit Zinkstaub destilliert, dabei entsteht 2,6-Lutidin. Au-Doppelsalz, wl. in k. W., ll. in h., HCl-haltigem W. Lufttrocken zeigt es F. 79—81°, bei 80° getrocknet F. 122—123°. Beim Erhitzen der Base mit konz. HCl entsteht C₂H₅Cl und ein phenolartiger Körper, beim Erhitzen mit KOH eine Verb. C₉H₁₂NO₂K. Die Base ist also ein Chloräthoxyderivat des

2,6-Lutidins, etwa von der Formel $\begin{matrix} CH \cdot CCl \cdot C \cdot OC_2H_5 \\ | \\ H_3C \cdot C - N - C \cdot CH_3 \end{matrix}$. Chloräthoxylutidin liefert gut krystallisierende Derivate, die näher untersucht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2283—87. 20/7. [1/7.] Rostock. Chem. Inst. der Univ.) HESSE.

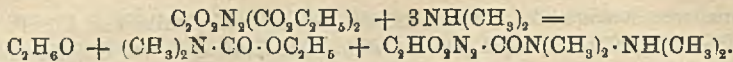
O. Doebner u. A. Wolff, *Zur Kenntnis der Sorbinsäure*. Die S. CH₃·CH : CH·CH : CH·COOH, welche aus Crotonaldehyd u. Malonsäure in Ggw. von Pyridin synthetisch darstellbar ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2140; C. 1900. II. 426) läßt sich nach A. W. v. HOFMANN (LIEBIG's Ann. **110**. 137) mittels A. und HCl verestern; reichlicher erhält man den Äthylester, C₆H₇·CO₂·C₂H₅, jedoch durch Eintragen von Sorbinsäurechlorid in eisgekühlten A.; aromatisch riechendes Öl; Kp. 195,5°. — Methylester, C₇H₁₀O₂. Anisartig riechende Fl., die in der Kältemischung zu fettartig glänzenden Blättchen von F. 5° erstarrt; Kp₂₀. 70°; Kp₇₆₀. 174°. — Sorbylchlorid, C₆H₇·CO·Cl, durch Verreiben der S. mit PCl₅ gewonnen; stechend riechende Fl.; Kp₁₅. 78°; wird von W. sofort zers. — Sorbamid, C₆H₇·CO·NH₂, aus dem Chlorid

und konz. wss. Ammoniak; Nadeln aus W., derbere Krystalle aus A.; F. 168°. — *Sorbamid*, $C_6H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, bildet sich beim Eintragen des Chlorids in Anilin; glänzende Schuppen aus verd. A.; F. 153°. — *Sorbonitril*, $C_6H_7 \cdot CN$, durch Erhitzen des Amids mit P_2O_5 auf 150° bereitet; nach Zimmtöl riechendes Öl; $K_{P_{30}}$. 72°. — Aus Sorbylchlorid und Zinkäthyl in einer CO_2 -Atmosphäre entsteht ein dunkelrotes, sirupöses Prod., das bei der Zerlegung mit W. *Sorbinsäureäthylketon*, $C_6H_7 \cdot CO \cdot C_2H_5$, ergibt; aromatisch riechendes Öl; $K_{P_{30}}$. 90—95°; etwas l. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2221—23. 20/7. [19/12. 1900.] Chem. Inst. d. Univ. Halle.) STELZNER.

Chavanne, *Über die Brenzschleimsäure und Isobrenzschleimsäure*. Isobrenzschleimsäure, F. 91° (Brenzschleimsäure 133°), zl. in Ä., ll. in A., Aceton, Chlf., 100 Teilen W. von 0° l. 4,5 g (2,7 g Brenzschleimsäure), l. ohne Färbung in konz. SS., bräunt sich dagegen selbst mit verd. Alkalien. — Die Salze geben sämtlich mit $FeCl_3$ die charakteristische grüne Färbung der S. Aus der S. und dem Metallhydrat in alkoh. Lsg. wurden dargestellt: $C_6H_5O_3Na$, glänzende, in W. sl. Blättchen; die wss. Lsg. reagiert alkal. und zers. sich bald. — $C_6H_5O_3K$, glänzende, außerordentlich zerfließliche, in A. l. Blättchen, deren wss. Lsg. sich ebenfalls zers. — $C_6H_5O_3NH_4$, l. in A., zers. sich im Vakuum rasch unter NH_3 -Verlust. — Aus der S. und dem Metallhydrat in wss. Lsg. wurden dargestellt: $(C_6H_5O_3)_2Ba \cdot 5H_2O$, Krystallpulver, wl. in W., verliert bei 110° 4 Mol. W., das 5. Mol. dagegen nicht ohne Zers. — $(C_6H_5O_3)_2Ca \cdot 3H_2O$, Krystallpulver, wl. in W. (Das brenzschleimsaure Ba- u. Ca-Salz ist wasserfrei.) — Durch doppelte Umsetzung wurden dargestellt: $(C_6H_5O_3)_2Pb$, (das Salz der Brenzschleimsäure krystallisiert mit 1 Mol. W.), das Mg-, Zu-, Cd-Salz (weiße, krystallinische Ndd.), das Mn-Salz (rosa), Merkursalz (gelb), Merkurisalz (weiß). Aus dem Alkalisalz der S. und $CuSO_4$ entsteht ein rotes, krystallinisches Cuprosalz (die Brenzschleimsäure bildet das Cuprisalz, $(C_6H_5O_3)_2Cu \cdot 3H_2O$. Das Ag-Salz ist ein weißer, in NH_3 l. Nd., der sich in wenigen Sekunden schwärzt. (Das Salz der Brenzschleimsäure ist beständig.)

Die Isobrenzschleimsäure läßt sich auf dem gewöhnlichen Wege durch A. allein oder A. und HCl-Gas nicht esterifizieren, die Brenzschleimsäure dagegen leicht. Auf diese Weise läßt sich die *Trennung der beiden SS.* bequem bewerkstelligen. — Die Isobrenzschleimsäure ist ein bedeutend energischeres Reduktionsmittel, als die Brenzschleimsäure. Erstere reduziert in der Kälte Kupfer- und Silbersalze in saurer und alkal. Lsg., ebenso das Ag_2O . Phenylhydrazin liefert eine Verb. $C_{11}H_{10}O_2N_2$, wahrscheinlich ein Hydrazon, weiße Nadeln, F. 77°, zwl. in W. und Ä., sl. in A. und Aceton, giebt mit $FeCl_3$ in konz. H_2SO_4 gel., die rotviolette Färbung der Hydrazide nicht. Die Brenzschleimsäure liefert dagegen ein Phenylhydrazinsalz vom F. 117°. Auf das SCHIFF'sche Reagens wirkt die Isobrenzschleimsäure nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 167—69. [15/7.*]) DÜSTERBEHN.

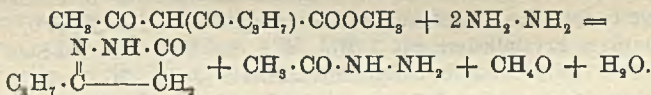
L. Bouveault u. A. Bongert, *Über das Nitrierungsprodukt des Acetessigesters* (vgl. S. 274). Die von SCHOLL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 870; C. 1901. I. 1145) bei der Einw. von Bromessigester auf Silbernitrit gewonnene Verb. $C_8H_{10}O_6N_2$ ist mit dem von den Vf. bei der Nitrierung des Acetessigesters erhaltenen Prod. gleicher Zus. nicht identisch, wie ein Vergleich der Derivate beider Verbb. ergibt. — Die Verb. der Vf., der *Bisanhydronitroessigester*, $C_8H_{10}O_6N_2$, bildet mit den monosubstituierten Aminen unkrystallisierbare, mit den disubstituierten Aminen dagegen wohlcharakterisierte krystallinische Verbb. Beim Einleiten von Dimethylamin in eine äth. Lsg. des Bisanhydronitroessigesters, $C_8H_{10}O_6N_2$, schieden sich rote Krystalle eines Dimethylaminsalzes, $C_7H_{14}O_5N_4 = C_2HO_2N_2 \cdot CON(CH_3)_2 \cdot NH(CH_3)_2$, F. 129°, ab, aus dem verd. HCl die *Säure* $C_6H_7O_3N_3 = C_2HO_2N_2 \cdot CON(CH_3)_2$, F. 182° unter Zers., wl. in Chlf., swl. in W., in Freiheit setzt. In der Mutterlauge fand sich Äthylalkohol und Dimethylurethan, $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot OC_2H_5$:



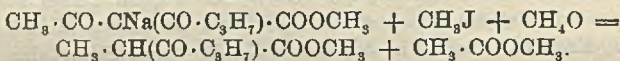
Diäthylamin lieferte das entsprechende Diäthylaminsalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_4 = \text{C}_2\text{HO}_2\text{N}_2\cdot\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, kleine, orangefarbene Blättchen, F. 112° , ll. in W. und Ä., wl. in Ä.; die dazu gehörige Säure, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_2\text{HO}_2\text{N}_2\cdot\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, prächtige, rote Krystalle, F. 143° unter Zers., ist zl. in W. und geht aus wss. Lsg. beim Ausschütteln in den Ä. über. Das dazu gehörige Urethan wurde nicht isoliert. Bei der Einw. des Piperidins entstand Ä., *Piperylurethan*, farblose, in W. unl. Fl., Kp_{20} . 103° , und das Piperidinsalz, $\text{C}_2\text{HO}_2\text{N}_2\cdot\text{CONC}_5\text{H}_{10}\cdot\text{NHC}_5\text{H}_{10}$, orangefarbene Krystalle, F. 148° unter Zers., der entsprechenden Säure, $\text{C}_2\text{HO}_2\text{N}_2\cdot\text{CONC}_5\text{H}_{10}$, orangefarbene, in Ä. l. Krystalle vom F. 162° unter Zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 103—5. [8/7.*])

DÜSTERBEHN.

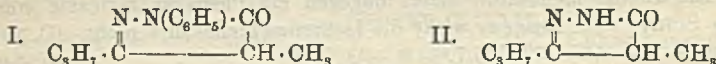
A. Bongert, *Neue Spaltungen des C-Butyrylacetylessigsäuremethylesters*. Eine verd. Hydrazinacetatlg. bildet mit C-Butyrylacetylessigsäuremethylester, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{C}_3\text{H}_7)\cdot\text{COOCH}_3$, Propylmethylpyrazolcarbonsäuremethylester (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 973; C. 1901. I. 1154), eine 50%ig. wss. Hydrazinhydratlg. wirkt dagegen auf die äth. Lsg. des erwähnten Esters in der Weise ein, daß dieser zunächst in *Acetylhydrazid* und *Butyrylessigsäuremethylester* gespalten wird, welcher letzterer sich darauf im Sinne folgender Gleichung mit einem weiteren Mol. Hydrazin zu *Propylpyrazolon*, schm. und sublimiert bei 196° , kondensiert:



Jodmethyl reagiert mit der Na-Verb. des C-Butyrylacetylessigsäuremethylesters, kleine, weiße Krystalle, F. 142° , nicht zerfließlich und in k. W. ohne Zers. l., in trockenem Zustande oder in Ggw. von Ä. nicht, wohl aber mit einem Gemisch von Butyrylacetylessigsäuremethylester und Na-Methylat unter B. von *Methylbutyrylessigsäuremethylester*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$, farblose, angenehm riechende Fl., Kp_{16} . 86° , anstatt des erwarteten Methylbutyrylacetylessigsäuremethylesters:



Der Methylbutyrylessigsäuremethylester verbindet sich mit Phenylhydrazin zu *Phenylpropylmethylpyrazolon* (I), weiße Krystalle aus Ä., F. 78° , Kp_{14} . 200° , mit Hydrazinhydrat zu *Propylmethylpyrazolon* (II), weiße Nadeln, F. 189° . Der



C-Butyrylacetylessigsäuremethylester spaltet sich, wenn man ihn mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Gewichtsmenge konz. H_2SO_4 14 Tage in der Kälte stehen läßt, in Buttersäure und Acetessigsäuremethylester. Es findet sich unter den Reaktionsprodd. außerdem die *Isodehydracetsäure*, das Kondensationsprod. des Acetessigesters. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 165—67. [15/7.*])

DÜSTERBEHN.

O. Emmerling, *Synthetische Wirkung der Hefenmaltase (Entgegnung an Hrn. Croft Hill)*. Bei der Einw. der Hefenmaltase auf Glucose entsteht ein Disaccharid, welches nach CROFT HILL (J. Chem. Soc. London 73. 634; C. 98. II. 632) *Maltose*, nach EMMERLING (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 600; C. 1901. I. 905) dagegen *Isomaltose* ist. — Auf die Kritik seiner Arbeit durch CROFT HILL (S. 32) erwidert der Vf. folgendes. CROFT HILL und auch er haben das fragliche Disaccharid nicht als solches isoliert, sondern nur durch die Eigenschaften und die Analyse des Osazons

charakterisiert; das Osazon von CROFT HILL zeigte nicht den richtigen F. des Maltosazons; das Osazon von EMMERLING zeigte dagegen den für Isomaltosazon angegebenen F., und das zu Grunde liegende Disaccharid war nicht vergärbar, konnte also keine Maltose sein. — Die Gärprobe stellte EMMERLING mit der Hefe Nr. 538 der Berliner Versuchs- und Lehrbrauerei an, welche, wie von LINDNER (Wechschr. Brauerei 1900. Nr. 49—51) und auch von ihm festgestellt wurde, Glucose glatt, Maltose dagegen, selbst wenn sie mit viel Glucose vermischt ist, nicht vergärt. — Unter den „*dextrinähnlichen Stoffen*“ in der EMMERLING'schen Arbeit, sind die sog. „*Reversionsdextrine*“ verstanden, welche sich bei der Einw. von SS. auf Glucose bilden, rechts drehen, von A. gefällt werden und FEHLING'sche Lsg. nicht oder nur sehr schwach reduzieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2206—7. 20/7. [8/7.] I. Chem. Inst. Berlin.)

STELZNER.

Arthur Weinschenk, *Über eine Kondensation von Aceton mit Harnstoff*. Durch Erhitzen von Aceton mit Harnstoff in Ggw. von $ZnCl_2$ oder P_2O_5 auf 110—140° hat RIEHM (LIEBIG's Ann. 238. 20) sauerstofffreie Pyridinbasen erhalten. — Als der Vf. HCl-Gas in ein Gemenge von Harnstoff mit überschüssigem Aceton einleitete, entstand zunächst ein in Aceton wl. Salz; durch weitere Einw. der S. bildete sich dann ein HCl-reicheres, in Aceton ll. Prod. — Wird HCl in das Gemisch nur so lange eingeleitet, als noch einige Harnstoffkrystalle vorhanden sind, und das Ganze dann 7 Stdn. gekocht, so erhält man den *Triacetondiharnstoff*, $(CH_3)_3C:N \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot N : C(CH_3)_2$; schief abgeschnittene Blätter mit $3H_2O$ aus W., die bei 120 bis 125° wasserfrei werden und bei 265—268° unter Zers. schm.; l. in ca. 2 Tln. sd. W., wl. in k. AA.; unl. in Ä.; wird von verd. SS. unter Salzbildung gel.; durch Erhitzen mit W. auf 140—150°, sowie durch Kochen mit verd. SS. oder Alkalien tritt Spaltung in Ammoniak, Kohlensäure und Aceton ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2185—87. 20/7. [19/6.] Chem. Lab. d. physik. Vereins. Frankfurt a. M.)

L. Ferrand, *Beitrag zur Kenntnis der Dichlor-o-xylrole*. Beim Einleiten von Chlor in o-Xylol — dasselbe enthielt 10% m-Xylol — unter Zusatz von 1% Jod und unter gleichzeitigem Kühlen durch W., bis 2 Atome Halogen aufgenommen waren, resultierte eine Flüssigkeit vom Kp. 220—240°, die Vf. durch abwechselndes Rektifizieren und Abkühlen auf 0° in drei Fraktionen, in einen festen Körper $C_8H_8Cl_2$, vom F. 68,5—72°, in eine Fl. vom Kp. 226—228° u. in eine solche vom Kp. 229—231,5°, trennte. Durch eine eingehende Unters. der Oxydationsprodd. — es wurden je 2 g mit 14 g HNO_3 (D. 1,13) im Rohr auf 200° erhitzt — vermochte Vf. nachzuweisen, dafs, abgesehen von den gleichzeitig entstehenden Dichlor-m-xylolen, die erste Fraktion aus 3,4-Dichlor-o-xylol, die zweite und dritte Fraktion aus einem Gemisch von 4,5- und 3,6-Dichlor-o-xylol bestanden. — Es bilden sich also bei der Einw. von Cl in Ggw. von J auf o-Xylol nicht nur ein einziges, wie CLAUS und KANTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 1367) angeben, sondern drei Dichlor-o-xylrole. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 169—71. [15/7.*])

DÜSTERBEHN.

A. Chilesotti, *Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitro-körper zu Aminen*. Die von BOEHRINGER und SÖHNE (DRP. 116 942. 117 007; C. 1901. I. 150. 237) und ELBS u. SILBERMANN (Z. f. Elektrochemie 7. 589; C. 1901. I. 1290) beschriebene elektrolytische Überführung von Nitrokörpern in die entsprechenden Amine in Ggw. von solchen Metallsalzen, die sich gleichzeitig an der Kathode niederschlagen, insbesondere von Zinnchlorür u. Kupfersalzen wurde unter gewissen Abänderungen der Versuchsbedingungen geprüft an Nitrobenzol, o-Chlor-nitrobenzol, m-Nitranilin, o- und p-Nitrotoluol. Die Ausbeuten an Material und an Strom waren etwa 80% und stiegen zum Teil bis 96%. Für die Erklärung des Reaktionsverlaufes ist es von Wichtigkeit, dafs, wie Verss. ergaben, das schwammige,

elektrolytisch niedergeschlagene Kupfer im stande ist, auch ohne Strom das primär elektrolytisch entstehende substituierte Hydroxylamin zu dem Amin zu reduzieren. Bei der Anwendung von Kupfersalzen hat also nicht die Überspannung des Wasserstoffs an den Metallen ausschlaggebende Bedeutung, sondern die Reduktionswirkung des Kupfers. Dasselbe gilt wahrscheinlich auch für die Wirkung des Zinnchlorürs. Hier läßt sich aber der scharfe Beweis deshalb nicht führen, weil das Zinn rein chemisch nicht nur das Hydroxylamin, sondern auch den Nitrokörper in das Amin überführt, was bei dem Kupfer nicht der Fall ist. Das Nitrobenzol wird durch Kupferpulver nicht so schnell reduziert wie das Hydroxylamin; es ist also nicht anzunehmen, daß dieser Körper, der nach HABER als Zwischenprod. der elektrolytischen Reduktion auftritt, rein chemisch zu Amin reduziert wird. (Z. f. Elektrochemie 7. 768—73. 11/7. Dresden. Techn. Hochsch.)

BODLÄNDER.

O. Piloty und B. Graf Schwerin, Über die Existenz von Derivaten des vierwertigen Stickstoffs. (II. Mitteilung.) (Fortsetzung von S. 204.) Durch gemäßigte Chlorierung sowohl des *Porphyrexins*, wie des *Porphyrexids* entsteht das *Monochlorporphyrexid*, $C_6H_5ON_4Cl$. Zweckmäßig verfährt man zur Darst. dieser Verb. in der Weise, daß man in eine Suspension von Porphyrexid unter fortwährendem Schütteln bei 0° so lange konz., klare Chlorkalklg. einträgt, bis die entstehende tief kirschrote Lsg. auch nach längerem Schütteln einen Stich ins Violette beibehält. Die Fl. wird nunmehr filtriert, mit verd. Essigsäure schwach angesäuert, die sich allmählich abscheidende Krystallmasse auf Thon getrocknet u. rasch aus Methylalkohol oder Chlf. umkrystallisiert. Sehr beständige rhomische Täfelchen, im durchfallenden Lichte weinrot, im auffallenden Licht grüngold und metallisch glänzend, F. ca. 152° unter Zers., swl. in W., wl. in Ä. und CCl_4 , etwas leichter in Chlf., erheblich leichter in A. und Methylalkohol, zers. sich beim längeren Kochen der Lsgg. allmählich. Ist wie das Porphyrexid eine ausgesprochene S., da es sich in konz. Natronlauge und viel NH_3 mit tief kirschroter Farbe l., dagegen ist der gleichzeitig basische Charakter des Porphyrexids durch den Eintritt des Cl-Atoms sehr abgeschwächt; es bildet beim Übergießen mit wenig konz. HNO_3 ein sehr unbeständiges, ockergelb gefärbtes, blättrig krystallinisches Salz. Aus der Lsg. des Monochlorporphyrexids in 10%ig. NH_3 fällt $AgNO_3$ das rasch krystallinisch werdende, karmoisinrote, lichtempfindliche Ag-Salz $C_6H_5ON_4ClAg$; es zers. sich bei ca. 170° unter schwacher Verpuffung, ist unl. in W., swl. in NH_3 , l. in HNO_3 unter Zers.

Das Porphyrexin wie auch das Porphyrexid liefern bei der erschöpfenden Chlorierung *Dichlorporphyrexid*, $C_6H_5ON_4Cl_2$. Zweckmäßig geht man indessen vom Porphyrexid aus und leitet in eine wss. Suspension desselben bei 0° einen raschen Chlorstrom ein, bis das Reaktionsgemisch eine hochrote Farbe angenommen hat und auch nach kräftigem Durchschütteln noch deutlich nach Cl riecht. Man filtriert in einer Cl-Atmosphäre ab, wäscht mit eiskaltem Chlorwasser u. trocknet zunächst auf Thon, dann über H_2SO_4 . Giebt selbst in trockenem Zustande unter teilweisem Übergang in Monochlorporphyrexid leicht etwas Cl ab, F. 117—118° unter lebhafter Zers., zwl. in W., sl. in Ä., Chlf., etwas schwerer in A. und CCl_4 , zers. sich in Lsg. allmählich. Ist ebenfalls eine ausgesprochene S., l. sich in Natronlauge und verd. NH_3 mit tief blauvioletter Farbe, hat dagegen den basischen Charakter des Porphyrexids völlig verloren; mit konz. NH_3 verpufft die Verb. wie Schießpulver, aber ohne Feuererscheinung. Giebt selbst beim Erwärmen mit Ag_2O kein Cl als $AgCl$ ab, sondern bildet lediglich das unten beschriebene violette Ag-Salz. — Dichlorporphyrexidnatrium, $C_6H_5ON_4Cl_2Na \cdot H_2O$, tief veilchenblaue rhombische Tafeln, F. 145° unter lebhafter Verpuffung, sl. in W., A. und Essigäther, l. in sd. Ä., zers. sich beim Umkrystallisieren, ist gegen CO_2 beständig. — Dichlorporphyrexidammonium, $C_6H_5ON_4Cl_2NH_3 \cdot H_2O$, wohl ausgebildete, im Aussehen in sehr hohem Maße

den Murexidkrystallen ähnelnde Nadeln, zers. sich bei ca. 96° heftig, desgleichen beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäß unter ziemlich lebhafter Verpuffung, zwl. in W. und verd. NH_3 , jedoch nicht umkrystallisierbar. — Dichlorporphyraxid-silber, $\text{C}_6\text{H}_6\text{ON}_4\text{Cl}_2\text{Ag}$, dunkelrotviolettes, beinahe schwarzes, amorphes Pulver, zers. sich bei 150° heftig, unl. in W., l. in NH_3 mit tief violetter Farbe, wird durch h. HNO_3 zers., ist weder lichtempfindlich, noch zers. es sich von selbst.

Beide Chlorderivate des Porphyraxids sind wie dieses starke Oxydationsmittel. H_2O_2 wird von den 3 Substanzen in saurer Lsg. beim gelinden Erwärmen, in alkal. Lsg. bereits in der Kälte unter O-Entw. und völliger Entfärbung der Fl. zers. Aus verd. HJ machen Porphyraxid 1 Atom, die beiden Chlorderivate 3, resp. 5 Atome Jod frei; es findet Reduktion zu Porphyraxin statt. — Im Anschluß an den experimentellen Teil erörtern Vf. die Thatsachen, welche für das Vorhandensein eines vierwertigen N-Atoms von der Form :NO in den Porphyraxiden sprechen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2354—67. 20/7. München. Chem. Lab. d. Akademie d. Wiss.)

DÜSTERBEHN.

E. Noelting, A. Braun und G. Thesmar, *Über Nitro- und Bromderivate der Xylidine*. Bei der Nitrierung der Xylidine entstehen nicht, wie früher angenommen (vgl. NOELTING und STOECKLIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 567; BELSTEIN's Handbuch, III. Aufl., 2. 540—41) nur zwei, sondern alle drei theoretisch möglichen Isomeren.

Experimenteller Teil. I. Mononitroverb. des v.-o.-Xylidins. a. Nitrierung des v.-Acet-o-xylids. Zu einer Lsg. von 8 g Acet-o-xylid, F. 134°, in 90 g konz. H_2SO_4 läßt man bei einer Temperatur unter 0° ein Gemisch von 4,5 g 63%ig. HNO_3 u. 40 g H_2SO_4 hinzutropfen. Man gießt auf Eis, trägt behufs Trennung der gebildeten Nitroacet-o-xylide das Nitrierungsprod. von 30 g Acetxylid in $\frac{1}{2}$ l eines Gemisches von gleichen Teilen konz. HCl und W. ein, kocht auf u. leitet nach etwa 10 Minuten Wasserdampf ein. Man filtriert das Destillat und extrahiert das Filtrat mehrmals mit derselben Menge Bzl., bis dieselbe gesättigt ist. Das so gewonnene orangefarbene Prod. erwies sich als das 4-Nitro-3-amido-1,2-xylol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)^1(\text{NO}_2)^4$, aus A. ziegelrote, rautenförmige Tafeln, F. 118—119°, wl. in W., zl. in A. und Bzl. (Ausbeute ca. 30%). Infolge der o-Stellung der Nitro- zur Amidogruppe ist die Basizität dieses Körpers sehr verringert; derselbe ist nur in sehr konz. HCl l., und sein so entstandenes Chlorhydrat wird durch W. wieder dissociiert. Giebt, mit $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ reduziert, beim Kochen mit Phenanthrenchinon in Eg. ein Produkt, aus Eg. gelbe Nadeln, das die charakteristische Azinrk. der o-Diamine zeigt. — Macht man den Destillationsrückstand mit NH_3 alkalisch und destilliert mit H_2O -Dampf, so erhält man das 5-Nitro-3-amido-1,2-xylol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)^2(\text{NO}_2)^5$, aus A. schöne, hellgelbe Nadeln, F. 111—112°, vom o-Isomeren durch seine größere Löslichkeit in W. und A. und durch seine stärkere Basizität unterschieden (Ausbeute ca. 13%). Sein Reduktionsprod. bräunt sich mit NaNO_2 ; das so gebildete Prod. färbt tannierte Baumwolle braun. — Der Destillationsrückstand liefert beim Umkrystallisieren aus A. das 6-Nitro-3-amido-1,2-xylol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)^3(\text{NO}_2)^6$, braungelbe Prismen, F. 114°, wl. in W., zl. in A. u. Bzl. (Ausbeute ca. 55%). Als p-Derivat wird es durch die Rkk. seines Reduktionsproduktes mit FeCl_3 (Thiazinrk.), resp. mit Anilinchlorhydrat, FeCl_3 oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Safraninrk.), charakterisiert. — b. Nitrierung des v.-o.-Xylidins. Dieselbe gelingt wohl in der eben für das Acetxylid beschriebenen Weise, besser aber auf folgendem Wege: Zu einer Lsg. von 34 g v.-o.-Xylidinsulfat in 480 g konz. H_2SO_4 fügt man bei -10° ein Gemisch von 20 g 65%ig. HNO_3 und 80 g konz. H_2SO_4 . Man gießt auf 600 g zerstoßenes Eis, wobei sich das m-Nitro-o-xylidin, F. 111—112°, abscheidet (Ausbeute 45%). Aus dem Filtrat gewinnt man durch Verdünnen mit W. und Digerieren mit mäßig verd. HCl (1 : 2) das o-Nitro-o-xylidin, F. 118—119° (Ausbeute 25%), und

schliesslich durch vorsichtiges Übersättigen des Filtrats vom o-Derivat mit NH_3 das *p*-Nitro-o-xylidin (Ausbeute 30%). — Beim halbstündigen Kochen mit Eg. u. Acetanhydrid und Gießen in W. liefern diese Basen die entsprechenden Acetylderivate der Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, so das 4-Nitro-3-acetylamido-1,2-xylol, aus A. weisse Nadeln, F. 160°, das 5-Nitro-3-acetylamido-1,2-xylol, aus A. weisse Nadeln, F. 230—231°, und das 6-Nitro-3-acetylamido-1,2-xylol, aus A. schwach gelbliche Nadeln, F. 149—150°. — Bei $\frac{1}{3}$ -stündigem Digerieren von je 3 g der Basen in Benzollsg. mit der berechneten Menge Benzoylchlorid bilden sich die entsprechenden, in A. zwl. Benzoylderivate der Zus. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, so das 4-Nitro-3-benzoylamido-1,2-xylol, weisse Krystalle, F. 177—178°, das 5-Nitro-3-benzoylamido-1,2-xylol, weisse, F. 227—228°, und das 6-Nitro-3-benzoylamido-1,2-xylol, gelbliche Krystalle, F. 208—209°.

II. Mononitroverb. des a. o-Xylidins. B. Zu einer Lsg. von 24 g gepulvertem a. o-Xylidin, F. 51°, in 680 g konz. H_2SO_4 fügt man bei -15° ein Gemisch von 20 g 64%ig. HNO_3 u. 80 g konz. H_2SO_4 , giest auf 1 kg zerstoßenes Eis und fügt noch $3\frac{1}{2}$ l k. W. hinzu. Zunächst scheidet sich ab, resp. wird durch vorsichtiges Hinzufügen von NH_3 gefällt, das 5-Nitro-4-amido-1,2-xylol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)$, aus A. braunrote Prismen, F. 139—140°, ll. in A. u. Bzl., wl. in W. (Ausbeute 47%). Seine Salze werden durch W. bereits zers. Sein Reduktionsprod., F. 125—126°, charakterisiert sich als o-Diamin. Aus dem Filtrat dieses s. o-Nitroderivats erhält man beim Übersättigen mit NH_3 und Dest. mit H_2O -Dampf (etwa 3—4 Stdn.) das 3-Nitro-4-amido-1,2-xylol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)$, aus A. scharlachrote Prismen, F. 65—66°, sll. in A. u. Bzl., l. in W. (Ausbeute 31%). Es zeigt stärkere Basizität als das s. o-Nitroderivat, doch werden auch seine Salze durch H_2O -Dampf zers. Aus seinen Mutterlaugen gewinnt man durch Extrahieren mit Bzl. und Befreien des Benzolrückstandes von noch vorhandenem v. o-Nitroderivat durch Dest. mit H_2O -Dampf in salzsaurer Lsg. beim Übersättigen des Destillationsrückstandes mit NH_3 das 6-Nitro-4-amido-1,2-xylol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)_2$, aus A. lange, glänzende, orangefarbene Blättchen, F. 74—75°, sll. in A. und Bzl., l. in W., mit H_2O -Dämpfen weit schwieriger flüchtig als seine Isomeren (Ausbeute 13%). Das aus ihm durch Reduktion dargestellte Diamin, F. 66—67°, erwies sich als m-Prod. — 5-Nitro-4-acetylamido-1,2-xylol, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, aus A. kleine, hellgelbe Nadeln, F. 107°, wl. in k., ll. in w. A. — 3-Nitro-4-acetylamido-1,2-xylol, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, aus A. weisse Nadelchen, F. 115—116°, zll. in A. — 6-Nitro-4-acetylamido-1,2-xylol, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, aus A. weisse Nadelchen, F. 209—210°. Durch Erhitzen der Base mit 1 Mol. Benzoesäureanhydrid während einiger Minuten auf ca. 150° erhält man die entsprechenden Benzoylverb. der Zus. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, so das 5-Nitro-4-benzoylamido-1,2-xylol, aus A. hellgelbe, glänzende Nadeln, F. 149—150°, das 3-Nitro-4-benzoylamido-1,2-xylol, in A. swl. weisse Nadelchen, F. 199—200°, u. das 6-Nitro-4-benzoylamido-1,2-xylol, aus A. kleine, weisse Nadeln, F. 223—224°.

III. o-Xylylendiamine, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)_2$. Die vier isomeren o-Xylylendiamine, beständige weisse Nadeln oder Blättchen, sll. in A., Bzl., Lg., zll. in W., wurden aus den entsprechenden Mononitro-o-xylidinen durch Sn und HCl gewonnen. 3,4-Diamido-1,2-xylol, aus Bzl. weisse Blättchen, F. 89°. 4,5-Diamido-1,2-xylol, weisse Blättchen, F. 125—126°. 3,5-Diamido-1,2-xylol, aus A. kleine, weisse Nadeln, F. 66 bis 67°. In feuchtem Zustande zers. es sich rasch. 3,6-Diamido-1,2-xylol, schwach bräunlich gefärbte Prismen, F. 116°, die beim Erhitzen mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + verd. H_2SO_4 starken Chinongeruch entwickeln. Entsteht auch beim Kuppeln von Diazobenzol-m-sulfosäure mit v. o-Xylidin und Spaltung des gebildeten Axokörpers, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})$ mittels Sn + HCl.

IV. Monobromverb. des a. m-Xylidins. Das von GENZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 3. 225) beschriebene Monobrom-m-xylidin erwies sich als das 6-Brom-4-amido-1,3-xylol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)(\text{Br})$. Zu seiner Darst. werden 30 g durch Ni-

trieren von *m*-Xylidin bereitetes *s. m*-Nitro-*m*-xylidin in 200 g W. und 80 g H_2SO_4 in der Wärme gel., rasch abgekühlt, der sich abscheidende Sulfatbrei mittels einer Lsg. von 13 g $NaNO_2$ in 20 g W. diazotiert und die nicht ganz klare Diazolsg. in das erkaltete Kupferbromürmisch, bereitet durch mehrstündiges Kochen eines Gemisches von 54 g Kupfersulfat, 20 g Kupferspänen, 90 g Bromkalium, 350 g W. und 25 g H_2SO_4 , einfiltriert. Man destilliert das entstandene *Bromnitro-m-xylol*, $C_8H_8O_2NBr$, F. 56—57° (vgl. AHRENS, LIEBIG's Ann. 271. 17), mit Wasserdämpfen ab, trägt 25 g dieses Prod., in A. gel., in eine Lsg. von 85 g $SnCl_2$ in 85 g HCl ein, erwärmt etwas, macht alkal. und destilliert mit H_2O -Dampf. Das *6-Brom-4-amido-1,3-xylol*, $C_8H_{10}NBr$, aus A. weiße Blättchen, F. 99—100°, giebt beim Erhitzen mit Eg. und Acetanhydrid die entsprechende *Acetverbindung*, $C_{10}H_{12}ONBr$, weiße Blättchen, F. 168 bis 169°. In alkoh. Lsg. liefert die Base beim Erhitzen mit der theoretischen Menge *p*-Nitrobenzaldehyd die entsprechende *p*-Nitrobenzylidenverbindung, $C_8H_2Br(CH_3)_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_4NO_2$, gelbe Nadeln, F. 139°. Das entsprechende *Bromxylol*, $C_8H_2(CH_3)_2^{1,3}(OH)^4(Br)^5$, krystallisiert aus A. in fast weißen Nadelchen, F. 72°. — Darst. des *2-Brom-4-amido-1,3-xylols*. 20 g fein gepulvertes *v. m*-Xylidinnitrat werden bei 120° in 200 g stark abgekühlte konz. H_2SO_4 eingetragen, in Eiswasser gegossen, mit NH_3 übersättigt und das so gewonnene, aus A. umkrystallisierte *v. m*-Nitro-*m*-xylidin, F. 81—82°, in 90 g W. + 30 g H_2SO_4 gelöst, der Sulfatbrei mit 27,2 ccm $\frac{2}{1}$ n. $NaNO_2$ diazotiert und in eine vorher aus 20 g $CuSO_4$, 35 g KBr , 10 g Cu , 6 g H_2SO_4 + 100 g W. bereite Kupferbromürmisch. einfiltriert. Nach kurzem Erwärmen destilliert man das *2-Brom-4-nitro-1,3-xylol*, $C_8H_8O_2NBr$, aus A. hellgelbe, durchsichtige, spiefsförmige Nadeln, F. 57—58°, von wachsartiger Konsistenz, die leicht knetbar, aber nicht pulverisierbar sind, mit H_2O -Dampf ab. Man trägt 25 g dieses Prod., in A. gel., in eine Lsg. von 90 g $SnCl_2$ in 90 g HCl ein, verjagt den A., verd. mit W., macht alkal. und destilliert mit H_2O -Dampf das *2-Brom-4-amido-1,3-xylol*, $C_8H_{10}NBr$, über. Aus A. lange, weiße, glänzende Nadeln, F. 47—48°, unl. in W., sl. in A., Ä., Bzl. *2-Brom-4-acetylamido-1,3-xylol*, $C_{10}H_{12}ONBr$, kleine, weiße Nadeln, F. 151—152°. *p*-Nitrobenzyliden-*2-brom-4-amido-1,3-xylol*, $C_8H_2Br(CH_3)_2 \cdot N : C_6H_4NO_2$, kleine, gelbe Nadeln, F. 182—183°, zwl. in A. *2-Brom-1,3-xylol(4)*, $C_8H_2(CH_3)_2^{1,3}(OH)^4(Br)^5$, aus Ä. hellgelbe Nadeln, F. 68°. — Darst. des *5-Brom-4-amido-1,3-xylols*, $C_8H_2(CH_3)_2^{1,3}(NH_2)^4(Br)^5$. Dieses kürzlich von E. FISCHER u. WINDAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1971; C. 1900. II. 323) erhaltene *o*-Brom-*m*-xylidin entsteht aus *a. m*-Xylidin, 12 g, in 120 g Eg. gel., bei vorsichtigem Versetzen mit einem Gemisch von 16 g Brom und 24 g Eg. bei +5°. Aus A. lange, weiße, glänzende Nadeln, F. 47—48°, außer in seinem Aussehen und seinem F. auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlich dem *v. m*-Brom-*m*-xylidin. Seine Konstitution wird noch durch folgende zwei Bildungsweisen erwiesen: 1. *m*-Nitro-*m*-xylidin, $C_8H_2(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)^4(NH_2)^5$, F. 123°, liefert (10 g), in 100 g Eg. gel., mit einer Lsg. von 9,5 g Brom in 50 g Eg. das *5-Brom-4-nitro-6-amido-1,3-xylol*, $C_8H(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)^4(NH_2)^5(Br)^5$, aus A. grobe, prismatische, gelbe Krystalle, F. 66—67°. Der aus 10 g dieses Prod., in 100%_{ig} A. gel., mittels 8,2 g konz. H_2SO_4 bereite Sulfatbrei wird unter Eiskühlung mit einer Lsg. von 12 g Äthylnitrit in 20 g 100%_{ig} A. versetzt, etwas erwärmt, vom A. befreit, mit W. verd., alkal. gemacht und das gebildete *5-Brom-4-nitro-1,3-xylol*, $C_8H_2(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)^4(Br)^5$, aus A. lange, flache, schwach gelbliche Nadeln, F. 39—40°, mit H_2O -Dampf überdestilliert. Dieses giebt mit $SnCl_2$ + HCl das obige *o*-Brom-*m*-xylidin. — 2. Das von NOELTING und FOREL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 2679) beschriebene *o*-Nitro-*s. m*-xylidin, $C_8H_2(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)^4(NH_2)^5$, giebt beim Diazotieren und Eintragen in eine Kupferbromürmisch. nach SANDMEYER ein Bromnitroxylol, das bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl ein mit dem obigen identisches Bromamidoxylo liefert. — *5-Brom-4-acetylamido-1,3-xylol*, $C_{10}H_{12}ONBr$, aus A. weiße Nadeln, F. 196—197°. *p*-Nitrobenzyliden-*5-brom-4-amido-1,3-*

xytol, $C_6H_2Br(CH_3)_2 \cdot N : C_6H_4 \cdot NO_2$, aus A. gelbe Nadeln, F. 130°. *5-Brom-1,3-xyleneol(4)*, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(OH)^4(Br)^5$, aus A. fast weiße Nadelchen, F. 72°.

V. Monobromverbb. des v. m-Xylidins. Bei direktem Bromieren des v. m-Xylidins in Eg.-Lsg. bei $+10^\circ$ entsteht das auch von E. FISCHER und WINDAUS (l. c.) erhaltene, aber seiner Konstitution nach nicht aufgeklärte *5-Brom-2-amido-1,3-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(NH_2)^3(Br)^5$, aus A. lange, weiße Nadeln, F. 50—51°, ll. in allen Solvenzien. Sein *Acetylderivat*, $C_{10}H_{12}ONBr$, aus A. kleine, weiße Nadeln, F. 193 bis 194°, entsteht auch neben dem isomeren *4-Brom-2-acetylamido-1,3-xylol*, F. 136°, beim Bromieren des v. Acetxylids in Eg.-Lsg. Die Konstitution des *5-Brom-2-amido-1,3-xylols* folgt daraus, daß das v. *Acet-m-xylid*, $C_6H_4(CH_3)_2^{1,3}(NH \cdot CO \cdot CH_3)^2$, F. 176° (10 g), bei -15° mittels 50 g rauchender HNO_3 nitriert, das *4-Nitro-2-acetylamido-1,3-xylol*, F. 167—168°, liefert, das, mittels Zink + Essigsäure reduziert und mittels $NaNO_2$ diazotiert, beim Eintragen in Kupferbromürlsg. ein von seinem Acetylprod., F. 193—194°, verschiedenes Acetylderivat ergab. — *4-Brom-2-nitro-1,3-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)^2(Br)^4$. B. 60 g *2-Nitro-1,3-xylol* werden, in 320 g konz. H_2SO_4 gel., bei $+15^\circ$ mittels 40 g konz. HNO_3 + 80 g konz. H_2SO_4 nitriert, das gebildete *2,4-Dinitro-1,3-xylol*, F. 83—84° (vgl. GREVINGK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2423), in mit NH_3 -Gas gesättigtem A. gel. und unter Einleiten von H_2S so lange (etwa 12 Std.) unter Ersatz des schnell entweichenden NH_3 erhitzt, bis sich die theoretische Menge des S abgeschieden. Man verjagt den A., gießt den Rückstand in 1 l verd. HCl, kocht einige Minuten, filtriert ab und scheidet mittels NH_3 das *2-Nitro-4-amido-1,3-xylol*, aus A. lange, goldglänzende Nadeln, F. 81—82°, ab. 25 g dieses Prod., mit etwas W. zu einem möglichst feinen Brei angerührt, mit 500 g W. und 80 g konz. H_2SO_4 behandelt und mittels 75 ccm $\frac{2}{1}$ n. $NaNO_2$ diazotiert, giebt beim Eintragen in eine Kupferbromürlsg. das *4-Brom-2-nitro-1,3-xylol*, aus A. schwach gelbliche Prismen, F. 70—71°, mit Wasserdämpfen flüchtig. 15 g dieses Produkts werden, in A. gel., in eine Lsg. von 50 g Zinnsalz in 50 g HCl eingetragen, erwärmt, mit W. verd., alkal. gemacht, mit H_2O -Dampf destilliert; man extrahiert das Destillat mit Bzl., trocknet und fraktioniert im Vakuum. Das so gewonnene *4-Brom-2-amido-1,3-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(NH_2)^2(Br)^4$, glänzende, weiße Nadeln, F. 21,5°, Kp_{16} . 146 bis 147°, sl. in allen Solvenzien, liefert bei der Acetylierung das *4-Brom-2-acetylamido-1,3-xylol*, $C_{10}H_{12}ONBr$, aus A. mikroskopisch kleine, weiße Nadeln, F. 136°. Dieses Acetylderivat, das, wie oben angedeutet, aus dem v. Acet-m-xylid auf dem üblichen Wege durch Nitrieren, Reduzieren, Diazotieren und Eintragen in Kupferbromürlsg. erhalten wurde, liefs sich nicht zu der entsprechenden freien Base, dem *4-Brom-2-amido-1,3-xylol*, verseifen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2242—62. 20/7. [27/6.] Mühlhausen i. E. Chemieschule.)

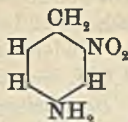
ROTH.

Eugen Bamberger und Thor Schentz, *Über die Oxydation des Benzylamins*. Die Oxydation der Fettbasen erfolgt langsamer als die ihrer zunächst entstehenden Oxydationsprodd.; daher bleibt bei der Rk. ein Teil des Amins unverändert, während der Rest schon bis zur letzten Oxydationsstufe abgebaut wird; die zwischenliegenden Oxydationsprodd. treten der Quantität nach zurück. Aus *Benzylamin* erhielten die Vff. unter Anwendung von *Sulfomonopersäure* (CARO's Reagens) folgende Verbb.: 1. Benzaldoxim, 2. Benzonitril, 3. Benzamid, 4. Benzhydroxamsäure, 5. Phenylnitromethan, 6. Benzaldehyd, 7. Benzoesäure, 8. Phenylnitrolsäure (?), sowie in sehr geringer Menge eine farblose, in Mineralsäuren gelb l. Base und drei neutrale Verbb. von den Schmelzpunkten 205°, 100—103° und ca. 100°.

Die Verschiedenartigkeit im Oxydationsverlauf bei aromatischen u. aliphatischen Basen tritt bei der ersten Oxydationsstufe, den Hydroxylaminbasen, auf: die aromatischen Hydroxylamine gehen durch H-Verlust in Nitrosokohlenwasserstoffe, die aliphatischen in Oxime über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2262—72. 20/7. [29/6.] Zürich. Polytechnikum.)

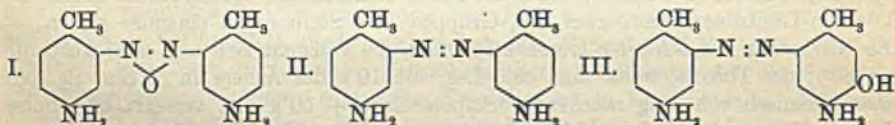
PRAGEB.

K. Elbs u. B. Schwarz, *Über einige Azoderivate des m-Nitro-p-toluidins* (siehe nebenstehende Formel). Das bei der elektrolytischen Reduktion des *m-Nitro-p-toluidins* (Z. f. Elektrochemie 5. 113; C. 98. II. 776) gewonnene Gemenge von *p-Diamino-o-azoxy-* und *p-Diamino-o-axotoluol* bildet Mischkrystalle (F. 132—133°), zu deren Trennung kein passendes Mittel aufgefunden wurde. Die Scheidung gelang durch Krystallisation der Chlorhydrate; die Azoverb. kann man vollkommen dadurch reinigen, daß man die noch anhaftende Azoxyverb. mit Schwefel-



säure in Diaminooxyazotoluol umlagert (vgl. NÖLTING und FOURNEAUX, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2938; C. 98. I. 239). *p-Diamino-o-azoxytoluol*, $C_{14}H_{16}ON_4 = I$. Goldgelbe, seidenglänzende, verfilzte Nadeln aus W. F. 148—149,5°. In Bzl., Aceton, CCl_4 , sd. A. ll., in sd. W. zl., in PAe. fast unl. $C_{14}H_{16}ON_4 \cdot 2HCl$, blaßgelbe, glänzende, viereckige Blättchen aus W. durch konz. Salzsäure; braune Nadeln (zusammengeschichtete Blättchen) aus sehr verd. Salzsäure bei langsamem Erkalten. 100 Tle. W. lösen bei 20° 0,264, bei 100° 2,502 Tle. Salz. Zers. sich beim Erhitzen ohne F. $C_{14}H_{16}ON_4 \cdot H_2PtCl_6$; blaßgelbe, mkr. Nadeln; in W., A., Ä. fast unl. $C_{14}H_{16}ON_4 \cdot H_2SO_4$; gelblichweiße Nadeln aus W. — *p-Diacetyldiamino-o-azoxytoluol*, $C_{18}H_{20}O_3N_4$. B. in Eg. durch Essigsäureanhydrid bei 50—60°. Lehmgelbe, stark lichtbrechende Krystallkörner. F. 280—281° unter Zers. In allen Mitteln swl. Sehr schwer verseifbar.

p-Diamino-o-axotoluol, $C_{14}H_{16}N_4 = II$. Darst. Am leichtesten durch Oxydation der Hydrazoverb. mit Natronlauge und Luft. Dunkelrote Nadeln oder bronzefarbige Blättchen aus A. F. 158—159°. In Bzl., Aceton, CCl_4 , h. A. ll., in h. W. zl., in PAe. fast unl. $C_{14}H_{16}N_4 \cdot 2HCl$. Dünne, glänzende, hellbraune, scharf zugespitzte Blättchen aus sd. W.; fällt beim Trocknen zusammen u. zeigt Silberglanz. Schwärzt sich bei hoher Temperatur ohne F. 100 Tle. W. lösen bei 20° 0,012 Tle., bei 100° 0,168 Tle. Salz. Dient zur Trennung des bei der elektrolytischen Reduktion von *m-Nitro-p-toluidin* (Darst. durch Nitrierung von *p-Toluidin* mit Salpeterschwefelsäure bei höchstens +5°) gewonnenen Basengemisches, indem man es mit sehr verd. Salzsäure kocht, bis Lsg. eintritt, und den nach dem Erkalten gebildeten Nd. auf die Azoverb., die Lsg. auf die Azoxyverb. verarbeitet. $C_{14}H_{16}N_4 \cdot H_2PtCl_6$; hellbraunes Pulver. Sulfat; mkr., zu Büscheln verwachsene, hellbraune Nadeln. — *Diaminooxyaxotoluol*, $C_{14}H_{16}ON_4 = III$. B. Aus der Azoxyverb. durch konz. Schwefelsäure bei



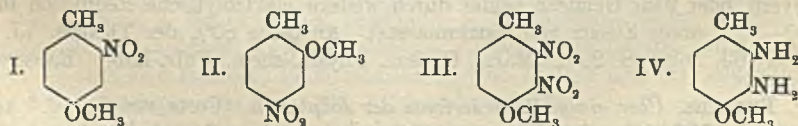
100—105° und Eingießen in W., wobei sich das Sulfat abscheidet, das durch sd. verd. Ammoniak zerlegt wird. Blaßgrünschimmernde, tiefrote Nadeln aus verd. A. F. 176—178°. Zers. sich beim Aufbewahren. Sulfat; dunkelrotbraune, glänzende Blätter aus W. — *p-Diamino-o-hydraxobenzol*, $C_{14}H_{16}N_4$. Darst. Aus der Azo- oder Azoxyverb. oder dem Gemisch beider durch weitere elektrolytische Reduktion in A. von 40—50% unter Zusatz von Natriumacetat. Ausbeute 80% der Theorie. (J. pr. Chem. [2] 63. 562—68. 29/6. [März.] Gießen. Physik.-chem. Univ.-Lab.) RASSOW.

P. Brenans, *Über einige Ätherderivate der Jodphenole*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 831; C. 1901. I. 1004.) Äther des Dijodphenols 1:2:4. *Propyläther*, $C_9H_{10}OJ_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH_2 \cdot O \cdot C_6H_3J_2$, farblose Blättchen aus Bzl., orthorhombische Tafeln aus Eg., F. 32°, ll. in Ä., Chl., Bzl., weniger leicht in A. und Eg. — *Isopropyläther*, $C_9H_{10}OJ_2 = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_6H_3J_2$, Fl., $K_{P_{77}}$, 235—237° (korr.). — *Allyläther*, $C_9H_9OJ_2 = CH_2 : OH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3J_2$, Fl., $K_{P_{133}}$, 110—112°. —

Äther des Trijodphenols 1:2:4:6. *Trijodanisol*, $C_7H_6OJ_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2J_3$, farblose Blättchen aus Bzl., Nadeln aus Ä., F. 98—99°. — *Trijodphenetol*, $C_8H_7OJ_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2J_3$, farblose, prismatische Nadeln aus Ä., F. 83°. — *Propyläther*, $C_8H_9OJ_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2J_3$, farblose Nadeln, F. 81°. — *Allyläther*, $C_8H_7OJ_3 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2J_3$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 113—114°. — *Benzyläther*, $C_{13}H_9OJ_3 = C_6H_5CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2J_3$, feine, farblose Nadeln aus Bzl., F. 123°. — Ester des Dijodphenols: *Benzoesäureester*, $C_{13}H_9O_2J_2 = C_6H_5COO \cdot C_6H_2J_2$, lange, farblose Nadeln, F. 96—97°. — *Neutraler Bernsteinsäureester*, $C_{16}H_{10}O_4J_4 = J_2C_6H_3 \cdot OCO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_6H_2J_2$, lichtbrechende Prismen aus h. Benzol, F. 209°. — *Neutraler Phtalsäureester*, $C_{20}H_{10}O_4J_4 = C_6H_4(COO \cdot C_6H_2J_2)_2$, prismatische Nadeln aus Bzl., F. 153°. — Ester des Trijodphenols: *Essigsäureester*, $C_8H_6O_2J_3 = CH_3COO \cdot C_6H_2J_3$, Nadeln oder trikline Prismen aus Bzl., F. 156°. — *Benzoesäureester*, $C_{13}H_7O_2J_3 = C_6H_5COO \cdot C_6H_2J_3$, grofse, farblose Prismen, F. 137°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 160—62. [15/7.*]) DÜSTERBEHN.

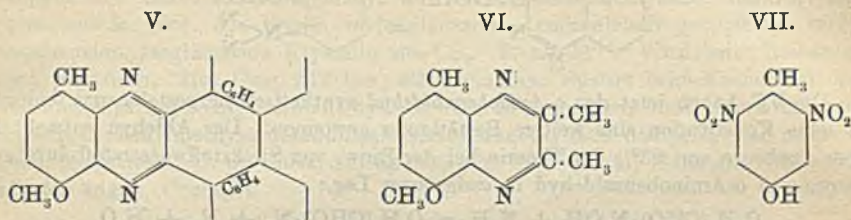
Carl Goldschmidt, *Über Phenacylphenacetin*. Vf. hat aus Phenacetinnatrium und Bromacetophenon ein ungiftiges hypnotisches Antipyretikum, das Phenacylphenacetin, $C_8H_9O \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{matrix} \text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5 \\ \text{COCH}_3 \end{matrix}$, dargestellt, F. 87°, l. in A., unl. in W. — Ferner hat Vf. aus guajakolsulfosaurem Ba und schwefelsaurem Triphenylguanidin das *guajakolsulfosaure Triphenylguanidin* bereitet, ein lokales Anästhetikum, Blättchen, F. 50°, l. in A. und Ä. (Chem.-Ztg. 25. 628. 24/7.) HESSE.

F. Kaufler und F. Wenzel, *Über den orientierenden Einfluss der Methoxylgruppe bei der Nitrirung*. Wie bekannt, dirigiert die Nitrogruppe einen neu eintretenden Salpetersäurerest fast ausschliesslich in die m-Stellung, während die Hydroxylgruppe vorwiegend in die o- und p-Stellung orientiert. Sind Nitro- und Hydroxyl gleichzeitig vorhanden, wie z. B. bei den Nitrophenolen, so verstärken sie bei den o- und p-Derivaten ihre Wirkung, während sie bei der m-Verb. in entgegengesetztem Sinne wirken, wobei jedoch der Einfluss der Hydroxylgruppe den der Nitrogruppe überwiegt. — Eine gleich starke Wirkung wie das Hydroxyl übt auch die Methoxylgruppe aus; bei der Nitrirung der beiden Kresoläther I. und II., welche NO_2 in m-Stellung zu OCH_3 enthalten, liefsen sich in fast quantitativer Ausbeute Verb. gewinnen, in welchen, trotz des sonst bemerkbaren Widerstandes gegen die B. von o-Dinitroderivaten, zwei NO_2 -Gruppen in o-Stellung zu einander stehen. — Die Nitrirung des *o-Nitro-p-kresolmethyläthers* (I.) vollzieht sich mit einer Ausbeute von 80% der Theorie, wenn man eine Lsg. von 10 g des Äthers in 50 ccm Eg. mit einem Gemisch von 30 g rauchender Salpetersäure + 50 g Eg. versetzt und unter Kühlung 30 ccm konz. Schwefelsäure hinzufügt. Wie sich durch Verhalten des zugehörigen Diamins IV. beweisen liefs, entstand hierdurch der *o,m-Dinitro-p-kresolmethyläther* (III.); gelbliche Blättchen aus verd. Essigsäure, Nadeln aus Methylalkohol; F. 126—128°; ll. in Ä., A., Eg.; unl. in W. — Wird von Sn + HCl zum *o,m-Diamino-p-kresolmethyläther* (IV.) reduziert; glänzende Prismen aus Ä. + Bzl.; F. 72 bis



73°; ll. in A., Ä., Essigester; wl. in W., Bzl.; tauscht beim Erhitzen mit W. keine Aminogruppe gegen Hydroxyl aus; wird von $FeCl_3$ zu keinem Chinon oxydiert. — Mit Phenanthrenchinon in Eg. liefert das Diamin *p-Methoxytoluphenanthraxin* (V.); hellgelbe, glänzende Nadelchen aus Eg.; F. 265—268°; unl. in Ä.; swl. in A., Essig-

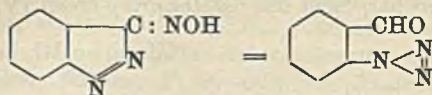
ester, Bzl. — Mit Diacetyl in A. entstand α, β -Dimethyl-p-methoxytoluchinoxalin (VI.); krystallalkoholhaltige Nadeln aus verd. A.; F. 125°; ll. — Aus dem Ergebnis der Nitrierung des o-Nitro-p-kresolmethyläthers schliessen die Vff., dass die Verb., welche KNECHT (LIEBIG's Ann. 215. 90) durch Einw. überschüssiger salpetriger S. auf o-Nitro-p-toluidin erhalten hat, nicht das o,o'-Dinitro-p-kresol (VII), sondern das o,m-



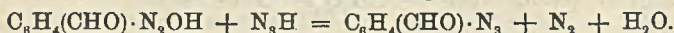
Dinitro-p-kresol ist, welches dem Ä. III. entspricht. — Den p-Nitro-o-kresolmethyläther (II.; NOELTING, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 3638) erhielten die Vff. durch Diazotieren von p-Nitro-o-toluidin in der Hitze, $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen, Methylieren des sich ausscheidenden Gemisches von p-Nitro-o-kresol und Nitroindazol mit Jodmethyl + Kali, Übersättigen mit Alkali und Übertreiben des Prod. mit Wasserdampf; Krystalle aus Lg.; F. 73°; sl. in Ä., A., Eg. — Lieterte durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure, wobei man die Temperatur 50—60° nicht übersteigen liess, in fast quantitativer Ausbeute einen Trinitro-o-kresolmethyläther, $(\text{NO}_2)_3(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}\cdot\text{OCH}_3$, in welchem ebenfalls zwei NO_2 -Gruppen zu einander in o-Stellung stehen müssen; Nadeln aus verd. A.; F. 111—112°; ll. in h. verd. A., Essigsäure; bildete sich auch bei der Einw. von Jodmethyl auf das Ag-Salz des Trinitro-o-kresols von NOELTING (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 270). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2238—42. 20/7. [29/6.] I. Chem. Univ.-Lab. Wien.) STELZNER.

Henri Imbert, Wirkung der Pyridinbasen auf die Tetrahalogenbenzochinone. Trägt man in 350 ccm sd. Essigäther 12,3 g Chloranil u. 13 g Pyridin und, sobald die Fl. sich rot zu färben und zu trüben beginnt, 4 ccm verd. Essigsäure (D. 1,050) ein, so erhält man eine rote Substanz, der entweder, unter der Annahme, dass der Pyridinkern während der Rk. oxydiert ist, die Formel $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{N}:\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ zukommt, oder aber, wenn das Pyridin analog dem wss. NH_3 auf das Chloranil (B. von Chloranilaminsäure $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)(\text{OH})$ gewirkt hat, die Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2\cdot\text{OH}$ zuerteilen ist. Nach der letzten, wahrscheinlicheren Auffassung ist die Verb. das Pyridylmonoxydichlorchinon; rote, mkr. Krystalle, wl. in k., leichter in sd. W., A., Ä. und Bzl., l. in konz. SS.; FeCl_3 färbt die h. wss. Lsg. nicht. Reduktionsmittel entfärben die Verb. Kalte Kali- und Natronlauge l. sie mit schwach gelber Farbe ohne Zers.; beim Erhitzen färbt sich die wss. alkal. Lsg. weinrot und scheidet auf Zusatz von SS. eine rote, chlorfreie Verb. ab; aus der alkoh.-alkal. Lsg. fällt bereits beim Erhitzen ein roter, krystallinischer Nd. aus. NH_3 reagiert weder in wss., noch in alkoh. Lsg. auf das Chinon. — α -Pikolin u. Chinolin wirken auf das Chloranil nicht ein. — β -Pikolin liefert eine dunkelrotbraune, aus mkr. Nadeln bestehende Verbindung, der eine der beiden Formeln: $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2\cdot\text{OH}$ oder $(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{N}:\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ zukommt; noch weniger l. in k. W. als das Pyridinderivat, dem sie im übrigen gleicht. — Aus 21,2 g Bromanil, 13 g Pyridin und 38 ccm verd. Essigsäure entsteht in Ggw. von 2500—3500 ccm Essigäther eine aus mkr. orangefarbenen Nadeln bestehende Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{C}_6\text{Br}_2\text{O}_2\cdot\text{OH}$, bezw. $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}:\text{C}_6\text{Br}_2\text{O}_2$, wl. in k., leichter in sd. W. u. A., gleicht dem Chloranilderivat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 162—65. [15/7.]) DÜSTERBEHN.

Eugen Bamberger u. Ed. Demuth, *Synthese des Orthoazidobenzaldehyds*. Wie die Vff. kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1309; C. 1900. I. 1314) mitgeteilt haben, lagert sich Indiazinoxim unter Einw. von Alkalien oder kochendem W. in o-Azidobenzaldehyd um:



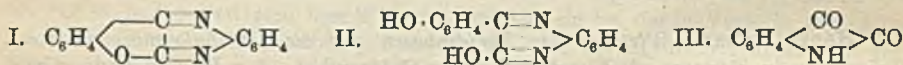
Die Vff. haben jetzt den *o*-Azidobenzaldehyd synthetisch hergestellt und dadurch für seine Konstitution eine weitere Bestätigung gewonnen. Der Aldehyd entsteht in einer Ausbeute von 93% der Theorie bei der Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure auf diazotierten *o*-Aminobenzaldehyd in essigsaurer Lsg.:



Man fügt zu der aus 0,6 g Aminoaldehyd bereiteten Diazoniumlsg. bei -5° 0,5 g in wenig W. befindliches Stickstoffnatrium und darauf so lange konz. Kaliumacetatlsg., bis die Fl. nicht mehr aufschäumt; nachdem die Lsg. drei Stunden in Eis gestanden, wird ihr der Azidoaldehyd durch Ä. entzogen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2292—93. 20/7. [8/7.] Zürich. Polytechnikum.)

PRAGER.

L. Marchlewski u. J. Sosnowski, *Zur Kenntnis des Isatins und seiner Derivate*. (8. Mitteilung.) Das *Cumarophenazin* (I.) verwandelt sich durch Kochen mit Natronlauge in *o*-Oxyphenyloxychinoxalin (II.; vgl. Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1108; C. 1901. I. 1228). Die Synthese der letzteren Verb. gelang jetzt wie folgt: Isatin (III.) wird durch Kochen mit Natronlauge in Isatinsäure, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$, übergeführt, welche bei der Diazotierung *o*-Oxybenzoylameisensäure, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$, liefert, deren Na-Salz als bellbräunlichgelbe M. erhalten wurde. Durch



Kondensation mit *o*-Phenylendiamin ging diese S. in die Verb. II. über. — Durch Destillieren des Ba-Salzes der I. c. beschriebenen Sulfosäure des *o*-Oxyphenyloxychinoxalins wurde Cumarophenazin gewonnen; sehr häufig aus verd. A. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildet diese Substanz völlig weisse Kryställchen vom F. 173,5°. — In analoger Weise liefert das *o*-Aminophenyloxyäthoxychinoxalin, $(\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4)(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, welches durch Verseifung des Kondensationsprod. aus Acetylisatin und *p*-Äthoxy-*o*-phenylendiamin entsteht und von MARCHLEWSKI und RADCLIFFE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1869; C. 99. II. 308) als ein Phenimesatin aufgefasst wurde, durch Diazotieren ein Äthoxycumarophenazin, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{ON}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$; II. Nadelchen aus A., F. 162,5°; die Lsgg., besonders die in Chlf., fluoreszieren bläulich. — Durch Kochen von *o*-Oxybenzoylameisensäure mit *p*-Äthoxy-*o*-phenylendiaminhydrat in W. entstand ein *o*-Oxyphenyloxyäthoxychinoxalin, $(\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$; gelbe Nadelchen aus A. und Essigsäure, F. 242—243°; wl. in Bzl.; zwl. in k. A.; II. in Ä., Eg.; in konz. Schwefelsäure mit dunkelrotbrauner Farbe unter B. einer in W. II. Sulfosäure I. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2294—98. 20/7. [2/7.] Krakau.)

STELZNER.

H. Erdmann, *Notiz über die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester*. Während MEHNER aus Anthranilsäuremethylester u. Formaldehyd Diphenylmethylen-diamin-dicarbon-säure-dimethylester bekam (J. pr. Chem. [2] 63. 244; C. 1901. I. 1369), hat Vf. die B. von Methylenanthranilsäuremethylester beobachtet (S. 348). Diesen Widerspruch klärt Vf. dahin auf, daß sich in erster Phase 1 Mol. Formaldehyd

mit 1 Mol. Ester zu Methylenanthranilsäuremethylester, $C_9H_9ON_2$, verbindet. In zweiter Phase entsteht aus 2 Mol. dieser Verb. unter Austritt von Formaldehyd und Eintritt von W. eine Verb. $C_{17}H_{18}N_2O_4 + H_2O$, die in dritter Phase die von MEHNER beschriebene Methylen-diaminverb., $C_{17}H_{18}O_4N_2$, liefert. Diese Phasen sind gegen einander nicht scharf abgegrenzt. *Verbindung* $C_{17}H_{18}N_2O_4 + H_2O$. B. aus dem Rohprod. der Einw. von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester durch Krystallisation aus h. verd. A. Feine, seidenglänzende, konzentrisch gruppierte, verfilzte Nadeln oder glasglänzende Krystalle aus CS_2 . F. ca. 117° . Wird beim Reiben sehr stark elektrisch. Mol.-Gew. 312 ber., 300 gefunden. Spaltet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure nur wenig Formaldehyd ab. Die Bedingungen, unter denen diese Substanz in Diphenylmethylen-diamin-carbonsäure-dimethylester übergeht, sind noch nicht genau festgestellt. (J. pr. Chem. [2] 63. 569—72. 29/6. [14/6.] Halle a/S. Unterrichts-lab. für angew. Chemie.)

RASSOW.

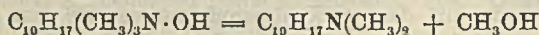
Fr. Fichter u. Sylvain Hirsch, *Versuche zu einer neuen Synthese γ - δ -ungesättigter Säuren*. Ungesättigte Aldehyde kondensieren sich, wie bekannt, mit dem α -Kohlenstoffatom von Fettsäuren zu $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -zweifachungesättigten Säuren, welche durch Reduktion, der THIELE'schen Regel entsprechend, β, γ -ungesättigte SS. liefern. Ungesättigte Aldehyde mit dem β -Kohlenstoffatom von SS. zur Kondensation zu bringen, gelingt nur bei solchen SS., bei welchen die betreffende Methylengruppe durch die Nachbarschaft negativer Gruppen sauren Charakter besitzt. — Aus Zimmtaldehyd u. Bernsteinsäure liefs sich mittels alkoholfreiem Na-Äthylat die Cinnamenylitakonsäure, $C_9H_8 \cdot CH : CH : CH \cdot C(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, also eine $\beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ -zweifachungesättigte S., darstellen, u. es gelang auch, die S. zu der γ, δ -ungesättigten Phenäthylidenbrenzweinsäure, $C_9H_8 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, zu reduzieren, doch blieben alle Vers., aus letzterer die mittelständige Carboxylgruppe abzuspalten, bisher erfolglos. — Das mittels Na-Äthylat aus Zimmtaldehyd und Bernsteinsäure erhaltene Kondensationsprod. bildet eine dunkelbraune, gallertartige M.; die aus derselben durch Ansäuern freigemachte S. wurde teils mit Chlf. extrahiert, teils verestert. Der Ester ging im Vakuum als farbloses Öl über u. gab durch Verseifen fast reine Cinnamenylitakonsäure, $C_{19}H_{12}O_4$; wollige Nadelchen aus Aceton, F. 215 — 218° unter Zers.; unl. in Chlf., W., CS_2 ; wl. in Eg.; leichter l. in Ä., Aceton. — Ca-Salz, $C_{19}H_{10}O_4Ca + H_2O$. Mkr. Nadelchen. — Bei der Dest. des Esters entstand als Nebenprod. 1,8-Diphenylökta-1,3,5,7-tetren, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$; durchsichtige Tafeln aus Bzl., F. 124° . — Durch Reduktion mit Na-Amalgam in k., zeitweise neutralisierter Lsg. ging die zweifach ungesättigte S. in Phenäthylidenbrenzweinsäure, $C_{19}H_{14}O_4$, über; aus radial angeordneten Nadelchen bestehende Warzen aus Bzl.; büschelförmig gruppierte Täfelchen aus Ä., F. 112° ; ll. in Bzl., Aceton, Ä.; zll. in W.; fast unl. in Eg. — Ca-Salz, $C_{19}H_{12}O_4Ca + 2H_2O$. Glänzende Flitterchen; wl. in W. — Ba-Salz, $C_{19}H_{12}O_4Ba + H_2O$. Schuppenartige Krystallaggregate; zwl. in W. — Durch 30-stündiges Kochen der S. mit 25%iger wss. Natronlauge trat Umlagerung in Phenäthylitakonsäure, $C_9H_8 \cdot CH_2 \cdot CH : C(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, ein; glänzende Nadelbüschel aus Bzl., F. 153° . — Ca-Salz, $C_{19}H_{12}O_4Ca + H_2O$. Weisser Nd. — Von Na-Amalgam in sauer erhaltener Lsg. wird diese S. zu Phenäthylidenbrenzweinsäure, $C_9H_8 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, reduziert; breite, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 83° ; geht leicht in das Anhydrid, $C_{19}H_{14}O_3$, vom F. 95° über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2188—91. 20/7. [19/6.] Univ.-Lab. Basel.)

STELZNER.

B. Schmidt, *Berichtigung bezüglich des Cyclocitralsemicarbazons*. In der Abhandlung von TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3721. Z. 17 von unten ist zu lesen: Das Semicarbazon (des Cyclocitrals) zeigt die für Aldehydsemicarbazone be-

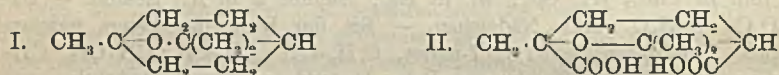
merkenswerte (anstatt charakteristische) Eigenschaft, sich mit SS. quantitativ spalten zu lassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2451. 20/7. [8/7.]) PRAGER.

L. Tschugaeff, *Überführung von Thujylamin in Thujen*. Das vom Vf. bereits nach dessen Xanthogensäuremethode dargestellte dicyclische Thujen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3118; C. 1900. II. 1239) läßt sich auch aus Thujylamin mittels der HOFMANN'schen Reaktion gewinnen. Thujylaminchlorhydrat liefert, trocken destilliert, Isothujen. *Thujonoxim*, $[\alpha]_D = +108,46^\circ$ (in A., $c = 21,79$), wird mit Na und A. zu *Thujylamin* reduziert, wasserbelle Fl. von coniinartigem, betäubendem Geruch, Kp. 195° , D_{20}^{20} . 0,8712, $[\alpha]_D = +101,00^\circ$. Nitrat, wl., $[\alpha]_D = +82,03^\circ$ (in W., $c = 1,947$). Mit Kali und überschüssigem CH_3J liefert Thujylamin *Trimethylthujylammoniumjodid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}(\text{CH}_3)_3\text{NJ}$, prismatische Krystalle (aus Chlf. mit CH_3OH gefällt), $[\alpha]_D = +42,61^\circ$ (in Chlf., $c = 3,979$). *Trimethylthujylammoniumhydroxyd* liefert bei der trockenen Dest. *Thujen*, $[\alpha]_D = -8,23^\circ$, dagegen zeigt Thujen aus Thujylalkohol (Xanthogensäuremethode) $[\alpha]_D = -4,23^\circ$. Bei letzterer Methode entstehen wahrscheinlich zwei isomere Thujene, hierüber sind weitere Unterss. im Gange. — Neben der Rk. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{OH} = \text{C}_{10}\text{H}_{16} + (\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ entsteht nach der Gleichung:

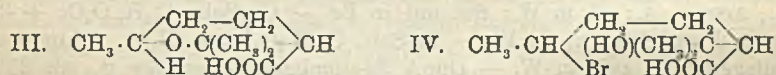


Dimethylthujylamin, Fl., Kp. $213,5-214^\circ$, D_{20}^{20} . 0,8606, $[\alpha]_D = +141,76^\circ$. HCl-Salz, sl. in W. und A. Nitrat, wl. Pt-Doppelsalz, $\text{PtCl}_4[\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}]_2$, orangefarbenes Krystallpulver (aus h. A.). Die HOFMANN'sche Rk. scheint somit einen Weg zur Darst. ungesättigter KW-stoffe unter Ausschluss von Isomerisationserscheinungen darzubieten. Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2276—81. 20/7. [5/7.] Moskau. Bakteriolog. Inst. d. chem. Univ.-Lab.) HESSE.

Hans Rupe und Max Ronus, *Über Cineolsäure*. (III. Abhandlung; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1129. 3541; C. 1900. I. 1131; 1901. I. 318.) Das *Cineol* (I.) wird von Ammoniak und Aminen nur sehr schwer angegriffen, von Halogenwasserstoffsäuren dagegen leicht zu *cis*-Dipentenhydrobromid aufgespalten; im Gegensatz hierzu ist die *Cineolsäure* (II.) gegen Halogenwasserstoffsäuren bei gewöhnlicher



Temperatur sehr beständig. Die aus der Cineolsäure durch Erhitzen mit W. unter Druck entstehende *Cinensäure* [III.; früher (C. 98. II. 1055) *Cineolensäure* genannt] giebt mit HBr-Eg. die Brom-2-methoxyäthylol-5-hexensäure-6 (IV.), bezw. bei sehr



langer Einw. eine leicht zers. dibromierte S. — Von W. und wss. Alkalien wird die S. IV. leicht in eine Dioxysäure V., die Hexanol-2-methoxyäthylol-5-säure-6 oder Cinogensäure übergeführt; mit alkoh. Kali liefert sie die schon beschriebene Methoxyäthylol-5-hexen-2-säure-6 (VI.). — Der in Ä. wl. Teil der Spaltungsprodd. der Cineol-



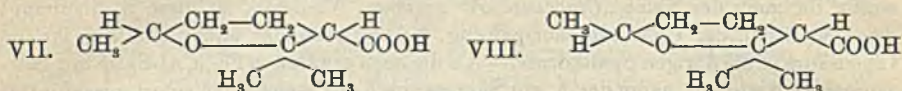
säure mit W., ein dicker, zäher Sirup, bestand zum Teil aus der Dioxysäure V., zum Teil aus den Al- und Fe-Salzen anderer SS. (die Metalle stammten aus dem Email des Autoklaven). — Die Dioxysäure enthält in der δ -Stellung zum Carboxyl eine

Hydroxylgruppe; daß sie trotzdem unter den Bedingungen der Rk. kein Laktone bildet, ist durch die räumliche Lagerung der Gruppen erklärlich. Wie sich am Modell zeigen läßt, befinden sich COOH u. HO in entfernter, die beiden Hydroxyle dagegen in benachbarter Stellung zu einander. Dem entspricht es, daß die Dioxysäure beim Destillieren unter vermindertem Druck, sowie beim Erhitzen mit W. auf 150° unter Abspaltung von H₂O in (α -)Cinensäure übergeht; aus diesem Grunde wurde ihr auch der Name „Cinogensäure“ gegeben. Vielleicht ist diese S. überhaupt das erste Prod. der Cineolsäureaufspaltung, u. erst sekundär bilden sich aus ihr die Cinensäure u. die übrigen Spaltkörper. — Als die oben erwähnten Fe- u. Al-Salze mit Salzsäure zerlegt wurden, nahm der Ä. ein Säuregemisch auf, welches bei sofort ausgeführter Destillation reine α -Cinensäure lieferte. Nachdem die äther. Lsg. jedoch 1/2 Jahr gestanden hatte, gab sie bei der Destillation (α -)Cinensäureäthylester u. ein flüssiges Isomeres der Cinensäure. Die Vf. bezeichnen diese neue S. als β -Cinensäure und legen der schon früher beschriebenen den Namen α -Cinensäure bei. Die Isomerie beider SS. ist stereochemischer Art; die α -Säure dürfte die *cis*- (VII.), die β -Säure die *trans*- (VIII.) Form sein. Die flüssige S. ist die stabile Modifikation, denn durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 150° geht die α - in die β -Säure über. Durch Aufspaltung des Ringes geben beide Formen Cinogensäure (V.). Die β -Säure ist aus Cineolsäure durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in relativ guter Ausbeute erhältlich; sie ist identisch mit der Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1132 erwähnten S., von der (irrtümlicher Weise) angenommen wurde, daß sie dieselbe Verb. sein könnte, welche WALLACH und GILDEMEISTER bei der Dest. von Cineolsäure in kleiner Menge erhielten. — Die bisher bekannt gewordene Cineolsäure dürfte, da sie leicht in das Anhydrid übergeht, die *cis*-Form sein; die zugehörige *trans*-S. ist noch nicht aufgefunden worden; beim Erhitzen mit W. könnte sie β -Cinensäure liefern.

Brom-2-methoäthylol-5-hexansäure-6 (IV.) wurde durch 24-stündige Einw. von bei 0° gesättigtem Eg.-HBr auf Cinensäure erhalten u. von unveränderter Cinensäure durch Umkrystallisieren aus Lg. getrennt; zu Sternchen vereinigte Nadelchen aus Ä. + Lg.; F. 97—98°; ll. außer in Lg.; entfärbt Sodapermanganat erst in einigen Minuten; durch Aufkochen mit W. entsteht die Dioxysäure V., durch Erwärmen mit alkoh. Kali die *Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6* (VI.), die nur schlecht krystallisierte und ein Mg-Salz der Formel (C₉H₁₅O₃)₂Mg + 2H₂O lieferte. — *Hexanol-2-methoäthylol-5-säure-6* (Cinogensäure; V.) fand sich unter den in Ä. wl. Prodd. der Einw. von W. auf Cineolsäure unter Druck u. bildete sich durch einstündiges Kochen der S. IV. mit der berechneten Menge Sodalsg.; glitzernde, sechsseitige Täfelchen, rautenförmige Prismen oder Warzen aus Chlf.; F. 104,5—105°; sl. in W., Ä., Eg.; zll. in sd. Chlf., Essigester; wl. in Ä., Bzl., Lg.; die Salze, mit Ausnahme des Mg- und Co-Salzes, sind in W. ll. — Mg-Salz, C₁₈H₃₄O₆Mg + 2H₂O. Schuppen aus W.; wird bei 130—140° wasserfrei. — Co-Salz, C₁₈H₃₄O₆Co + 2H₂O. Rosarotes, atlasglänzendes Krystallpulver (u. Mkr. Nadelchen); wird bei 140° wasserfrei u. ist dann lila gefärbt. — Durch Dest. der Cinogensäure unter vermindertem Druck wurde ein dickflüssiges Öl (Kp₁₁, 135—138°) erhalten, das teilweise krystallinisch erstarrte; es bestand größtenteils aus α -Cinensäure (VII.), enthielt aber noch als Beimengung ein dickes, unangenehm riechendes Öl (Kp₁₁, 147—155°), das K-Permanganat in Soda kräftig entfärbte und ein Mg-Salz der Zus. (C₉H₁₅O₃)₂Mg + 2H₂O lieferte, welches sich bei 121° unter Gelbfärbung zers. — Durch dreistündiges Erhitzen der Cinogensäure mit W. auf 150—155° entstanden 56% α -Cinensäure.

Entzieht man der zähen M., die man beim Eintrocknen der wss., mit Ä. extrahierten, von der Aufspaltung der Cineolsäure mit W. herrührenden Lsg. erhält, die Cinogensäure mit Essigester, so hinterbleibt ein Gemisch von Al- u. Fe-Salzen, das mit Salzsäure zerlegt u. wiederholt mit Ä. extrahiert wurde. Der Ätherrückstand bestand anfangs ausschließlich aus α -Cinensäure, hatte sich aber innerhalb 8 Monaten in eine

M. von honigartiger Konsistenz verwandelt, welche bei der Dest. unter vermindertem Druck nur wenig α -Cinensäure und etwas α -Cinensäureäthylester, $C_{11}H_{20}O_3$, liefert. Leicht bewegliches, wasserklares, nach Orangeblüten riechendes Öl; $K_{P_{10}}$, 89–90°; entstand auch aus dem Ag-Salz der S. und Jodäthyl. — Gleichzeitig wurden auch höhersd. Substanzen beobachtet, das charakteristische Prod. war jedoch die β -Cinensäure (VIII.); wasserklares Öl; $K_{P_{12}}$, 124,5–125° (F. i. D.); zwl. in W., doch hygroskopisch;



$n_D = 1,4486$; D^{20} , 1,0438; die elektrische Leitfähigkeit wurde von LABHARDT bestimmt. — Ca-Salz, $(C_9H_{15}O_3)_2Ca + 2H_2O$. Büschelförmige, an der Oberfläche der Fl. schimmelpilzartig verwachsene Nadelchen oder auch Sterne, aus W.; l. in 74 Tln. W. von 17° (das amorphe Ca-Salz der α -S. l. sich erst in 460 Tln. W. von 17°). — Cu-Salz, $(C_9H_{15}O_3)_2Cu$. Hell türkisfarbig; amorph. — Die gleiche S. entstand, neben anderen Prodd., durch 3–4-stündiges Erhitzen von Cineolsäure oder α -Cinensäure mit 10%iger Schwefelsäure auf 160–165°, bzw. 150–155°; reagierte mit HBr etwas langsamer als die α -S.; die entstandene Bromoxysäure lieferte mit W. Cinogensäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2191–2206. 20/7. [19/6.] Basel.) STELZNER.

E. Erdmann, *Notiz über Jasminblütenöl*. Der Vf. teilt mit, daß er seiner Zeit den Benzylalkohol im Jasminblütenöl (vergl. DRP. Nr. 122290) durch sein Diphenylurethan nachgewiesen habe. Dasselbe wird erhalten durch Erhitzen von Diphenylcarbaminchlorid mit Benzylalkohol und Pyridin auf dem Wasserbade; Nadeln, F. 111°, wl. in h. A. Der Anthranilsäuremethylester (l. c.) wurde aus einem garantiert reinen Präparat, welches durch Extraktion von Jasminblüten mit einem flüchtigen Lösungsmittel in Grasse gewonnen war, isoliert. Demnach ist es ausgeschlossen, daß dieser Ester sich erst bei der Enfleurage, wie HESSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 293; C. 1901. I. 629) annimmt, bildet. Die Schlußfolgerungen, welche HESSE (l. c.) aus seinen Verss. zieht, dürften zu weit gehen. Durch dieselben wird keineswegs bewiesen, was Vf. näher erörtert, daß „Jasminblüten während 24stündiger Enfleurage noch 9mal soviel Öl produzieren, als sie beim Abpflücken enthielten“. — (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2281–83. 20/7. [6/7.] Halle a./S. Privat-Lab.) v. SODEN.

E. Erdmann und H. Erdmann, *Zur Kenntnis des Neroliöles*. Vf. berichtigen die Angabe WALBAUM's, daß ihre Patentanmeldung E. 5958 (s. DRP. Nr. 122290) vom 28. Mai „1899“ datiere (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2994; C. 1900. II. 1274), dahin, daß dieselbe schon am 28. Mai „1898“ eingereicht worden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2283. 20/7. [6/7.]) v. SODEN.

P. Welmans, *Die Farbenreaktionen des Pfefferminzöles*. Vf. berichtigt seine Ansicht, daß die bekannte Farbenrk. des Pfefferminzöles mit Eg. durch geringe Mengen Cl hervorgebracht werde (S. 299), dahin, daß diese Rk. vielmehr auf einen Oxydationsvorgang zurückzuführen sei. Nicht nur Cl, sondern auch Br, J, HNO_3 , $HgCl_2$, Jodquecksilberchlorid geben blaue, bzw. violette fluoreszierende Färbungen. Die Ggw. von Eg. ist dabei nicht unbedingt nötig. Die von FIGRA (Boll. Chim. Farm. 40. 76; C. 1901. I. 843) fälschlich auf Esterifizierungsvorgänge zurückgeführte, mit Phenol und Pfefferminzöl erhaltene grünlichblaue Färbung entsteht mit reinem Phenol nicht (erst auf Zusatz eines Tropfens HNO_3). Ebensowenig giebt Menthol, mit oder ohne Eg., auf Zusatz oben genannter Reagenzien Farbenrk. — (Pharm. Ztg. 46. 591–92. 24/7. Köln.) v. SODEN.

F. Ullmann und Jean Bielecki, *Über Synthesen in der Diphenylreihe*. Durch

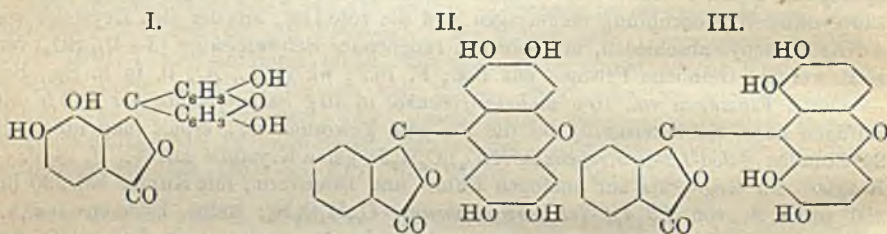
Erhitzen von aromatischen Halogennitroverb. mit Kupferpulver („Kupferbronze“, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1878; C. 96. II. 538) erhält man leicht und glatt Diphenylderivate; die Rk. tritt auch dann ein, wenn die Nitrogruppe dem Halogen nicht benachbart steht, ist aber in diesem Falle auf die Jodnitroverb. beschränkt. Überhaupt läßt sich das Jod durch Kupfer besonders leicht herausnehmen, denn die analoge Umsetzung erfolgte auch beim Jodbenzol, -toluol, -naphtalin u. s. w. Die Rk. vollzieht sich bei Temperaturen von etwa 180—260°; bei Körpern mit leicht beweglichen Halogenatomen muß die Heftigkeit der Einw. durch Verdünnen mit Nitrobenzol oder Zufügen von Sand gemildert werden. — Das von TAÜBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 197) bereits beschriebene *2,2'-Dinitrodiphenyl*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, bildete sich zu 76% der Theorie, als 5 g *o*-Bromnitrobenzol im Schwefelsäurebade auf 200° erwärmt und dann 3 g Kupferbronze in kleinen Portionen unter beständigem Durchrühren der M. mit dem Thermometer eingetragen wurden. — Für die Darst. in größerem Maßstabe wurden 30 g *o*-Chlornitrobenzol mit 50 g Sand auf 200—210° erhitzt und dann 30 g Kupfer so langsam eingetragen, als die Temperatur 250° nicht überstieg (oberhalb 260° zers. sich die Schmelze unter teilweiser B. von *Carboxol*); schließlicly wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf 240—245° erhitzt und das Prod. dann mit A. oder Bzl. extrahiert. — *m*-Chlor- und *m*-Bromnitrobenzol wurden vom Kupfer nicht verändert, *m*-Jodnitrobenzol (Kp. 278°) lieferte bei 220—225° dagegen leicht *3,3'-Dinitrodiphenyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$; gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln aus Toluol; F. 200°; ll. in w. Bzl., Eg.; schwerer l. in A. (vgl. BRUNNER, WITT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 1028). — *4,4'-Dinitrodiphenyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$, aus *p*-Jodnitrobenzol [Kp.₇₂₆ 287° (korr.)] und Cu bei 220—235° gewonnen; gelbe Nadeln aus Toluol; F. 237° (FITTIG: 233°); wl. in A.; etwas leichter l. in Bzl. — *2,2',4,4'-Tetranitrodiphenyl*, $(\text{NO}_2)_4\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3$, bildete sich durch 1-stündiges Kochen von *4*-Chlor- oder *4*-Brom-*1,3*-dinitrobenzol mit Cu in Nitrobenzol; es entstand auch, als 10 g *Diphenyl* in 60 g Salpetersäure unter Wasserkühlung eingetragen und die rote Lsg., aus der sich Krystalle von *4*-Nitrodiphenyl abgeschieden, mit schwach rauchender Schwefelsäure (3—4% SO_3) versetzt wurde. Gelbliche Prismen aus Bzl.; F. 163°; wl. in A., Ä.; ll. in h. Eg., Bzl. — Durch Eintragen von 10 g *m*-Jodnitrobenzol in 40 g Salpetersäure der D. 1,5 und Zufügen konz. Schwefelsäure, bis die Fl. gelb geworden ist, erhält man innerhalb 24 Stunden *4*-Jod-*1,2*-dinitrobenzol, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{J}$; gelbe Krystalle aus A.; F. 74,5°. — Reagiert, im Gegensatz zur analogen Chlor- und Bromverb., mit Kupfer bei 230 bis 250° unter B. von *3,3',4,4'-Tetranitrodiphenyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_4$; gelbe Prismen aus A.; F. 186°; ll. in Eg., Bzl.; etwas schwerer l. in A., Ä.; fast unl. in Lg. — Bei der Kondensation des *Pikrylchlorids*, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}$, mit Kupfer muß Nitrobenzol oder Toluol als Verdünnungsmittel hinzugefügt werden (in einem Falle, als das Toluol etwas feucht war, trat als Nebenprod. *1,3,5*-*Trinitrobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$, auf; Blättchen; F. 121°); als die Reagenzien trocken erhitzt wurden, erfolgte bei ca. 127° eine heftige Explosion. Das *2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenyl*, $(\text{NO}_2)_6\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_6$, scheidet sich aus Toluol in bräunlichen, dicken Krystallen ab, die $\frac{1}{2}$ Mol. Toluol enthalten (entweicht bei 140°) und bei 238° schm.; wl.; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb, in A. + etwas Ammoniak oder Ätznatron rot; durch Stofs oder Schlag nicht zur Explosion zu bringen. — Die *1,4*-Dihalogen-*2*-nitrobenzole reagieren nur mit dem in *o*-Stellung zur NO_2 -Gruppe befindlichen Halogenatom. — *4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyl*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$, aus *1,4*-*Dichlor-2-nitrobenzol* und Kupfer bei 240°; gelbliche Krystalle aus A., F. 136°; gut l. in w. A., Bzl.; wl. im Lg. — *4,4'-Dibrom-2,2'-dinitrodiphenyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2$, aus *1,4*-*Dibrom-2-nitrobenzol* und Cu bei 190—225°; gelbe Nadeln aus A., F. 138°; ll. in Bzl., A.; wl. in Lg.

Die *Bromnitrobenzoesäuren* liefern mit Kupfer nur ihre Cu-Salze; die *Ester* dagegen reagieren recht glatt unter B. von nitrierten Diphenyldicarbonsäureestern. — Die als Ausgangsmaterial dienenden Ester ließen sich durch Einleiten von HCl in

die sd. alkoh. Lsg. der SS. gewinnen. — *2-Brom-5-nitrobenzoesäuremethylester*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{COOCH}_3$. Glänzende Nadeln aus Methylalkohol; F. 82° ; unl. in k. W.; ll. in A., Ä., Bzl. — Gab mit Cu bei $180\text{--}220^\circ$ den *4,4'-Dinitrodiphenyl-2,2'-dicarbonsäuredimethylester*, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot (\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOCH}_3$, welchen SHADWELL aus der *p,p'-Dinitrodiphenylsäure*, $(\text{NO}_2)(\text{HOOC})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{NO}_2)$, bereits dargestellt hat; gelbe kleine Prismen aus Methylalkohol; F. 177° ; gab durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit konz. Schwefelsäure und etwas W. die freie S. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2$, gelbliche Nadeln (aus W.) vom F. 248° . — *4-Brom-3-nitrobenzoesäuremethylester*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{NBr}$. Glänzende Nadeln aus Methylalkohol; F. 104° ; unl. in W.; wl. in Lg., sonst ll. — Reagiert mit Cu bei $170\text{--}185^\circ$ unter B. von *2,2'-Dinitrodiphenyl-4,4'-dicarbonsäuredimethylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$; gelbe Prismen aus Methylalkohol; F. $159\text{--}160^\circ$; ll. in Eg. Bzl.; schwerer l. in A.; fast unl. in Ä., Lg. — *4-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäuremethylester*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{COOCH}_3$. Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol; F. 175° ; wl. in W., sonst ll. — Ergab durch Kochen mit Cu in Nitrobenzol den *2,2',6,6'-Tetranitrodiphenyl-4,4'-dicarbonsäuredimethylester*, $\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot (\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOCH}_3$; Nadeln aus wenig Bzl.; F. 173° ; wl. in A.; fast unl. in Lg. — Das α -Jodnaphtalin wird von Kupferbronze bei $260\text{--}285^\circ$ zu 74% der Theorie in *1,1'-Dinaphtyl*, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, übergeführt; Blättchen aus A.; F. 155° (korr.); l. in k. Bzl., sd. Lg. (LOSSEN, LIEBIG's Ann. 141. 79). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2174—85. 20/7. [1/6.] Univ.-Lab. Geuf.)

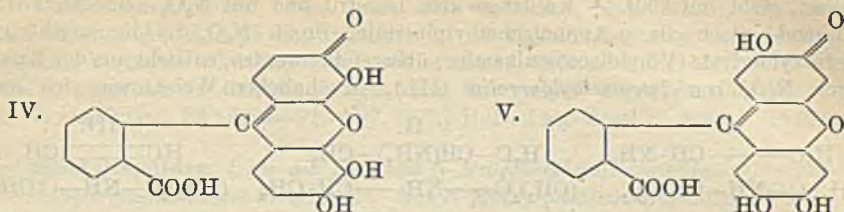
STELZNER.

C. Liebermann, *Über Dioxyfluorescein*. Wie bekannt, färben Fluorescein und Eosin oxydische Beizen nicht an; letztere Eigenschaft fand sich dagegen bei dem zwei Hydroxyle in o-Stellung enthaltenden Dioxyfluorescein der Formel (I), welches aus Norhemipinsäure, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_2$ ^{1,2}, erhältlich ist. Weit leichter zugänglich als letztere Verb. ist das isomere *Dioxyfluorescein* (II.) oder (III.), welches man



aus Oxyhydrochinon, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ ^{1,2,4}, (THIELE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1247; C. 98. II. 31) und Phtalsäureanhydrid nach BAEYER's Vorschrift, sowie durch kurzes Erhitzen von 10 Tln. Oxyhydrochinontriacetat mit 7 Tln. Phtalsäureanhydrid u. 4 Tln. konz. Schwefelsäure auf 145° erhält. In letzterem Falle tritt als Nebenprod. ein in A. unl. Farbstoff auf, der sich in Alkali mit blauer Farbe l. und durch vorsichtiges Erwärmen des Dioxyfluoresceins mit konz. Schwefelsäure direkt erhältlich ist; vielmehr stellt er das zugehörige Cörulein dar. — Das neue Dioxyfluorescein, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7$, scheidet sich aus A. + W. in goldgrün schimmernden, mkr. Blättchen ab, deren alkoh. Lsg. stark gelbgrün fluoresziert; Alkalien l. mit kirschroter, konz. Schwefelsäure mit kanariengelber Farbe (Beweis, dass nicht etwa Purpurin [1,2,4-Trioxyanthrachinon] entstanden ist). Ungebeizte Wolle u. Seide werden orange, Thonerdebeizen leuchtend orange, Eisenbeizen lebhaft violett, Chrombeizen rosenrot ohne Fluoreszenz angefärbt. Die entstehenden Nüancen sind sehr schön u. auch seifenecht, so dass der Farbstoff, falls das Oxyhydrochinon billiger zu beschaffen wäre, in der Technik Verwendung finden könnte. Das Anfallvermögen des neuen Dioxyfluoresceins auf Beizen ist so groß, dass, wenn man oberhalb $50\text{--}60^\circ$ zu färben versucht, auch der weiße Grund des Stoffes mit angefärbt wird. Das gleiche gilt für das *Gallein*,

für welches ORNDORFF und BREUER neuerdings (Amer. Chem. J. 23. 429; C. 1900. II. 99) die chinoide Formel (IV.) vorgeschlagen haben. Vielleicht ist die starke

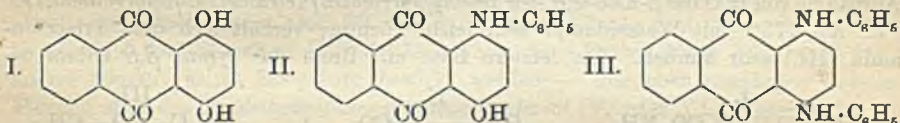


Färbekraft des Dioxyfluoresceins deshalb ebenfalls besser durch eine chinoide Formel (z. B. V.) statt durch eine laktonartige (II. und III.) wiederzugeben. — Von Essigsäureanhydrid + Na-Acetat wird das Dioxyfluorescein in eine Tetracetylverb., $C_{28}H_{20}O_{11}$, übergeführt; gelbliche, mkr. Prismen; F. 264° unter Zers.; wl. in A., leichter l. in h. Eg.; die alkoh. Lsg. fluoresziert nicht; k. verd. Natronlauge ist in der Kälte ohne Einw.; h. alkoh. Kali verseift sofort, wobei sich die Fl. rot färbt. — Mit Brom in Eg. reagiert das Dioxyfluorescein langsam unter B. eines *Dioxyeosins* (wahrscheinlich ein Dibromdioxyfluorescein); grüngoldige, mkr. Prismen aus Eg.; die alkal. Lsgg. sind rot gefärbt; färbt Beizen röter an als die nicht bromierte Verb. — Das Dioxyfluorescein aus Oxyhydrochinon hat auch W. FEUERSTEIN dargestellt, welcher hierüber demnächst publizieren wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2299—2303. 20/7. [8/7*.] Organ. Lab. d. Techn. Hochsch. Berlin.)

STELZNER.

A. Buntrock, Über die neuesten Fortschritte der Chemie der Alizarinfarben.

Die Erfahrungen, welche man den Derivaten des Anthrachinons machte, führten zu der LIEBERMANN-KOSTANECKY'schen Regel, daß als Farbstoffe nur die Hydroxylderivate desselben brauchbar sind, welche zwei Hydroxylgruppen in 1,2-Stellung („Alizarinstellung“) enthalten. Neuerdings sind nun aber auch vorzügliche Anthrachinonfarbstoffe bekannt geworden, welche dieser Regel nicht mehr gehorchen. So entstehen z. B. aus dem Chinizarin (I.), welches selbst als Farbstoff unbrauchbar ist,



durch Einw. von aromatischen Aminen Körper von dem Typus II und III, deren Sulfosäuren beide ausgezeichnete Farbstoffe sind, erstere sogar noch ein ausgesprochener Beizenfarbstoff. Das gleiche gilt von den Sulfosäuren des Diamido-

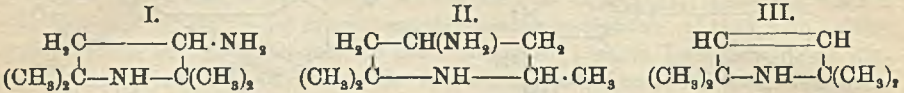


chryszins (IV.) und des Diamidoanthrarufins (V.). (Rev. gén. d. Mat. color. 1901. 99—101; Sep. f. Vf.)

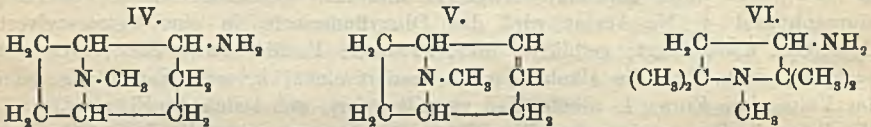
MUHLERT.

H. Pauly u. A. Schaum, Über Aminopyrrolidine. [III. (Vorläufige) Mitteilung über Pyrrolin- und Pyrrolidin-derivate aus Triacetonamin; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2000; 33. 919; C. 99. II. 368; 1900. I. 977.] Das β -Amino- α,α' -tetramethylpyrrolidin (I.; l. c.) zeigt mit dem p-Aminotrimethylpyridin (II.; HARRIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 521; C. 96. I. 859; LIEBIG's Ann. 294. 336), als dessen

niedriges Ringhomologes es aufzufassen ist, die größte Ähnlichkeit. Gleich dem letzteren vereinigt es sich — den Fettaminen analog — mit CO_2 zu einem Carbaminat, giebt mit Chlf. + Kallilauge kein Isonitril und mit N_2O_3 keine Diazoverb. Während jedoch die p-Aminotrimethylpiperidine durch N_2O_3 in die zugehörigen Hydroxylderivate (Vinyl-diacetonalkamine) übergeführt werden, entsteht aus der Base I. durch N_2O_3 α, α' -Tetramethylpyrrolin (III.), in ähnlicher Weise, wie sich nach



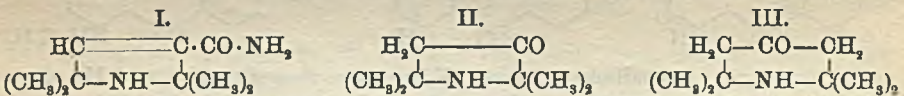
WILLSTÄTTER und MÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2655; C. 98. II. 112) aus Isotrotylamin (IV.) Tropidin (V.) bildet. — Wie die α -Form der Base II., liefert



auch das β -Amino- α, α' -tetramethylpyrrolidin mit CS_2 zwei isomere Thiocarbinate (F. 142—144°, bezw. 170°). — Auch das β -Amino-N-methyl- α, α' -tetramethylpyrrolidin (VI.), welches aus dem früher beschriebenen N-Methyltetramethylpyrrolidin-carbonsäureamid nach der HOFMANN'schen Rk. gewonnen wurde und eine eisartige M. vom F. 40° und dem Kp. 190° bildet, gab zwei verschiedene Thiocarbinate (F. 103°, bezw. 172°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2287—89. 20/7. [6/7.] Univ.-Lab. Basel u. Bonn.)

STELZNER.

H. Pauly u. C. Boehm, *Über das β -Ketotetramethylpyrrolidin*. [IV. (Vorläufige) Mitteilung über Pyrrolin und Pyrrolidin-derivate aus Triacetonamin; vgl. das voranstehende Ref.] Bei der Einw. von K-Hypobromit auf α, α' -Tetramethylpyrrolin- β -carbonsäureamid (I.; Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2000; C. 99. II. 368) entsteht nicht das zugehörige Amin, sondern es bildet sich unter Abspaltung von NH_3 und Aufnahme von H_2O das β -Keto- α, α' -tetramethylpyrrolidin (Tetramethyl- β -pyrrolidin, II.). Fl.; Kp. 175°; mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig; verhält sich dem Triacetonamin (III.) sehr ähnlich. Da letztere Base mit Brom das symm. β, β' -Dibromtri-



acetonamin liefert, welches sich mit NH_3 zu dem Amid (I.) umsetzt, so ist auf diesem Wege der Abbau des Triacetonamins zu seinem niederen Ringhomologen, dem Tetramethyl- β -pyrrolidin, gelungen. — Die Salze des letzteren sind in W. II.; mit N_2O_3 liefert es eine Nitroverb., $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (verfilzte, blafgelbe Nadeln; F. 75,5—76°), mit KCN das leicht zers. Cyanhydrin, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ON}_2$ (mkr. Täfelchen; F. 138°; in W. fast unl.) und mit $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ das Oxim $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ON}_2$ (rautenförmige Täfelchen oder schräg abgeschnittene Prismen; F. 172°), welches von Na und A. zum β -Amino- α, α' -tetramethylpyrrolidin (vgl. das voranstehende Ref.) reduziert wird. — Bei der Einw. von Na-Amalgam ergibt das Tetramethyl- β -pyrrolidin das β -Oxy- α, α' -tetra-

methylpyrrolidin, $\text{HO} \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH}$
 $(\text{CH}_3)_2\text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (rechtwinkelige Tafeln; F. 71°; Kp_{11,5}. 90

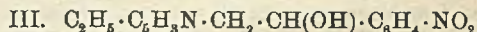
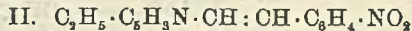
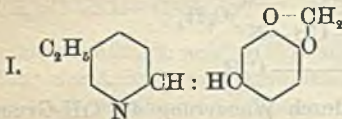
bis 91°), in überwiegender Menge jedoch eine Base $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ON}$ (zentrish gruppierte Prismen; F. 26°; Kp_{11,5}. 87,8—88°), die wahrscheinlich unter Aufspaltung des Pyrrolidinringes entstanden ist. Durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Chlorhydrate in

säure blau, nach Zusatz von W. violettblau mit roter Fluoreszenz. — Chlorhydrat, $C_{22}H_{18}ON_3Cl + 2H_2O$. Grünglänzende Nadeln. — Pt-Salz, $(C_{22}H_{18}ON_3Cl)_2PtCl_4$. Blaue, in W. unl. Flocken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2272–76. 20/7. [25/16.] Privatlab. Regensburg.)
STELZNER.

C. Schuyten, *Über die Konstitution der metallischen Salipyridine*. Entgegnung an ED. BOURGEOIS. Vf. kann die Gründe, die gegen seine Formeln (Bull. Acad. roy. Belgique [3] 37. 135; C. 99. II. 38) von BOURGEOIS (Rec. trav. chim. Pays-Bas 18. 451; C. 1900. I. 201) erhoben wurden, nicht für beweisend erachten und hält die von ihm aufgestellten Strukturschemen, auch die für das *Eisenäntipyridinsalicylat*, aufrecht. (Bull. de l'Assoc. Belge des Chimistes 15. April–Mai 1901. [Juni 1900.] Antwerpen. Privat-Lab.)
ROTH.

A. B. Griffiths u. N. J. Bluman, *Die stickstoffhaltigen Basen im rumänischen Petroleum*. Ein von den Vff. neuerdings untersuchtes rumänisches Petroleum, D¹⁵. 0,8445, hatte folgende Zus. Bzn. 10,65%, Lampenöl I. Qual. 61,20%, II. Qual. 20,08%, Paraffin 2,83%, Koks und Verlust 5,24%. In einem anderen Petroleum fanden Vff. eine geringe Menge einer stickstoffhaltigen basischen Verb. vom Geruch des *Pyridins*, die durch naszierenden H in Piperidin übergang. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 725–26. 20/7. London. Lab. d. Pharmazieschule von Brixton.)
DÜSTERBEHN.

Hermann Bach, *Über die Einwirkung des Aldehydkollidins auf substituierte aromatische Aldehyde*. — Ein Beitrag zur Kenntnis des *Phenyl- α -pikolyllalkins*. Aus zahlreichen Arbeiten LADENBURG's und seiner Schüler geht hervor, daß Basen vom Typus des Pikolins sich mit Aldehyden je nach den Versuchsbedingungen zu Stilbazolen. $C_6H_4N \cdot CH : CH \cdot R$, oder zu Alkinen, $C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot R$, kondensieren lassen. — Der Vf. hat das *Aldehydkollidin* (α -Methyl- β' -äthylpyridin), $C_2H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH_3$, welches vor kurzem von CASTNER (S. 355) mit o-Nitrobenzaldehyd vereinigt wurde, mit Piperonal, sowie m- und p-Nitrobenzaldehyd in Rk. gebracht; ferner untersuchte er das *Phenyl- α -pikolyllalkin* aus α -Pikolin und Benzaldehyd (ROTH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3478; C. 1901. I. 326) etwas näher. — Durch zehnstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen Aldehydkollidin und Piperonal mit einer Spur $ZnCl_2$ auf 230–250° erhält man ein braunes, schmieriges, mehr oder minder verharztes Prod., aus welchem sich nur sehr kleine Quantitäten *3,4-Methylendioxy- β' -äthyl- α -stilbazol* (I.) gewinnen lassen. Seidenglänzende Nadeln aus A., F. 92°; II. in A., Ä., Chlf.; unl. in W. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{16}O_2N \cdot HCl$. Hellgelbe Krystalle aus A. + Ä.; schwärzt



sich bei 204°; schm. bei 209° unter Zers. — Hg-Doppelsalz, $C_{16}H_{16}O_2N \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Gelbe Nadeln aus Salzsäure; bräunt sich bei 160°; schm. bei 200°; unl. in Ä., Bzl., k. W.; swl. in A., h. W. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{16}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelber, kristallin. Nd., F. 192° unter Zers.; unl. in h. W., A., Bzl.; swl. in Ä., Chlf., Salzsäure. — Mit sehr guter Ausbeute erhält man das *m-Nitro- β' -äthylstilbazol* (II.) durch 8–10-stündiges Erhitzen von 8 g Aldehydkollidin; 10 g m-Nitrobenzaldehyd u. 2 g $ZnCl_2$ auf 160°; glänzende Blättchen aus Ä., F. 66°; swl. in W. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$. Hellgelbe, seidenglänzende Nadelchen aus W., F. 194°; unl. in Ä.; l. in A.; wird von W. teilweise dissociert. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Hautfarbiger, kristallin. Nd., F. 178°; swl. — Au-Salz, $C_{15}H_{14}O_2N_2 \cdot HAuCl_4$. Gelber, kristallin. Nd., F. 176°; wird durch Erhitzen mit W. ziegelrot. — Bromhydrat. Krystalle aus

A.; zers. sich oberhalb 135°; fast unl. in k. W.; in A. mit intensiv gelber Farbe zll. — Dichromat, gelber, krystallin. Nd. aus W., F. 103—104°; l. in A. — Pikrat, $C_{15}H_{14}O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Intensiv gelbe Nadeln aus Aceton, F. 220°; swl. — Durch Hinzufügen von Brom zur wss. Lsg. des Chlorhydrats fällt das *m*-Nitro- β -äthylstilbazoldibromid als gelblichweisser, pulveriger Nd. aus, der sich alsbald in eine rötliche Schmiere verwandelt.

Aus den bisherigen Unterss. über die Kondensation von Pikolinbasen mit substituierten aromatischen Aldehyden scheint als Regel zu folgen, dafs die o-substituierten Aldehyde im allgemeinen zur B. von Alkinen, die m-substituierten Aldehyde zur B. von Stilbazolen geneigter sind. Um das Verhalten auch der p-Verbb. kennen zu lernen, wurde deshalb der p-Nitrobenzaldehyd mit dem Aldehydkollidin kondensiert. Derselbe ergab, ähnlich dem o-Nitroderivat, eine viel gröfsere Ausbeute an Alkin, als an Stilbazol. — 8 g Aldehydkollidin, 10 g p-Nitrobenzaldehyd u. 10 g W. lieferten, 10 Stdn. auf 150° erhitzt, mehr als 70% der Theorie an *p*-Nitrophenyl- β -äthyl- α -methylpyridylalkin (III); silberglänzende Blättchen aus A., F. 147°; unl. in k. W.; zwl. in Ä.; ll. in h. A.; sll. in Bzl., Chlf., Aceton. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl$. Gelbe Nadelchen aus h. W., F. 103°; l. in A. — Hg-Doppelsalz, $C_{15}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Hellgelber Nd.; färbt sich bei 166° schwarz, schm. bei 175—180°. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Hautfarbig, F. 141°; wl. — Bromhydrat. Gelber, krystallin. Nd. — Rhodanat und Pb-Salz. Dunkelgelbe, krystallin. Ndd. — Pikrat, $C_{15}H_{16}O_3N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Monokline Prismen aus Ä. + A., F. 126°; ll. in A.

Die Ausbeute aus Phenyl- α -pikolytalkin, $C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, wird eine bessere, wenn man länger u. höher (auf 150—160°) erhitzt, als ROTH (l. c.) angegeben hat. Die Base reinigt man durch Übergiessen mit viel W., wodurch das unveränderte α -Pikolin entfernt wird und das Prod. erstarrt; dann wird das Alkin aus W. umkrystallisiert oder in das *d*-Tartrat, $C_{13}H_{13}ON \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$, übergeführt. Letzteres Salz scheidet sich aus W. in Nadelchen oder kugeligen Aggregaten ab, die bei 150° noch nicht wasserfrei werden u. bei 171° schm.; zwl. in k. W., Ä. — Die aus dem Salz abgeschiedene Base war optisch inaktiv; es liegt, da sie ein asymm. C-Atom (dasjenige der Alkingruppe) enthält, demnach ein Fall von partieller Racemie vor. — Verss., das o- und p-Nitrophenyl- β -äthyl- α -methylpyridylalkin zu spalten, verliefen ebenfalls resultatlos. — Das α -Stilbazol, $C_6H_4N \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, giebt durch Reduktion mit Na + A. nach BAURATH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 822) α -Stilbazolin, $C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Als das Phenyl- α -pikolytalkin in gleicher Weise behandelt wurde, entstand ein Gemisch von Basen, welches kleine Mengen α -Pikolin und α -Stilbazol (F. 87°) enthielt, jedoch weit überwiegend aus α -Stilbazolin bestand. Farbloses Öl; Kp. 277—278°. — Bromhydrat, $C_{13}H_{13}N \cdot HBr$. Fasrig-krystallin. M. aus Bzl.; F. 173°; ll. in A.; zl. in h. W., Bzl.; unl. in Ä., Lg. — Während sich α -Stilbazol nicht nitrieren läfst, war das zugehörige Alkin durch rauchende Salpetersäure in das bereits von ROTH beschriebene o-Nitrophenyl- α -pikolytalkin, $C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, vom F. 137° überführbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2223—37. 20/7. [26/6.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.)

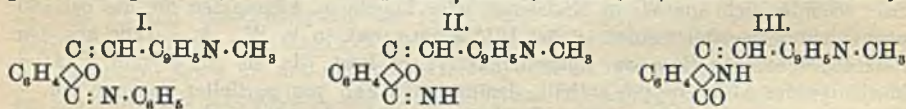
STELZNER.

A. Eibner u. E. Simon, *Zur Konstitution des p-Toluchinophthalons*. In gleicher Weise wie A. EIBNER und O. LANGE die Konstitution des Chinophthalons ermittelt haben (LIEBIG'S ANN. 315. 305; C. 1901. I. 948), zeigen Vff., dafs auch dem p-Toluchinophthalon die unsymmetrische Formel zukommt. Besonders beweisend sind auch in diesem Falle die Rkk. mit Anilin und Ammoniak, sowie die Kondensation von Phtalimid mit p-Toluchinaldin; aus der Existenz zweier isomerer Ammoniakderivate des p-Toluchinophthalons folgt mit Sicherheit dessen asymmetrische Konstitution, ferner deutet der Umstand, dafs aus Phtalimid das bedeutend beständigere (β) der beiden Toluchinophthaline erhalten wird, darauf hin, dafs Phtalimid symmetrisch gebaut sein mufs.

p-Toluchinophthalon, $C_{19}H_{13}O_2N$. B. ohne Anwendung von $ZnCl_2$, wie beim Chinophthalon; goldgelbe Nadeln (aus sd. A.), F. 231—232°, bei höherer Temperatur sublimierend; ll. in Bzl. u. Aceton, sl. in Chlf., l. in H_2SO_4 mit blutroter Farbe. Giebt mit Alkoholaten rote Salze. — *Monobrom-p-toluchinophthalon*, $C_{19}H_{12}O_2NBr$. B. beim Bromieren des Phtalons in verd. Eisessigs. mittels 2 Atomen Br bei gewöhnlicher Temperatur; licht ockergelbe, in dünner Schicht farblos erscheinende, sechseckige Blättchen oder Prismen (aus Bzl. + PAe.), F. 159—160°. Geht beim Kochen der alkoh. Lsg. langsam in das Phtalon, auf Zusatz von NaOH zur alkoh. Lsg. in das rote Na-Salz desselben über. — *Tribrom-p-toluchinophthalon*, $C_{19}H_{10}O_2NBr_3$. B. aus 1 Mol. *p*-Toluchinophthalon und 3 Atomen Br in Chlf.-Lsg.; orangefarbene Prismen mit violettlem Flächenschimmer, F. 233—234° (Zers.). Liefert beim Zusammenreiben mit h. W. oder k. A. Monobrom-*p*-toluchinophthalon, das auf Zusatz von 2 Atomen Br in Chlf. wieder in das Tribromid übergeht.

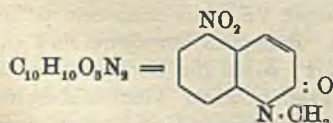
Gegen Stickstoffdioxid und salpetrige S. ist *p*-Toluchinophthalon in Eisessigs. viel unbeständiger als Chinophthalon. Ersteres Agens scheint den Farbstoff völlig zu zerstören, bei Anwendung des letzteren entsteht wahrscheinlich ein Gemisch eines Mono- mit einem Dinitroderivat, das beim Umkrystallisieren aus A. reines *Mononitro-p-toluchinophthalon*, $C_{19}H_{13}O_4N_2$, dunkelgelbe Prismen, F. 132°, liefert.

Anilinderivat des p-Toluchinophthalons (I.). B. beim allmählichen Eintragen von 5 g wasserfreiem $AlCl_3$ in eine bei Wasserbadwärme bewirkte Lsg. von 5 g Phtalon und 3 g Anilin in 50 g Bzl.; granatrote Nadelchen (aus Chlf. + A.), F. 233°. Wird durch verd. HCl leicht wieder in das Phtalon zurückverwandelt. — *p-Tolu- α -chinophthalin* (II.). B. beim Erhitzen (2 Tage) von *p*-Toluchinophthalon mit alkoh. NH_3 in geschlossenen Röhren auf etwa 200°; ziegelrote Nadeln (aus h. A.), F. 270—271°. Liefert beim Erhitzen mit konz. HCl das Phtalon, mit Anilin das Anilinderivat des *p*-Toluchinophthalons, F. 233°. — *p-Tolu- β -chinophthalin* (III.). B. Man schmilzt je



10 g *p*-Toluchinaldin u. $ZnCl_2$ und trägt in die Schmelze, ohne dass die Temperatur über 200° steigt, 9 g Phtalimid ein; gießt man die Lsg. des Reaktionsprod. in konz. H_2SO_4 in W. ein, so scheidet sich das Sulfat des Phtalins ab, das durch NaOH zerlegt wird. Goldglänzende Blättchen (aus A.), F. 209°. Bleibt im Gegensatz zum α -Phtalin beim Kochen mit konz. HCl unverändert; beim Erhitzen (5—6 Stunden) auf 150° bildet sich jedoch das Phtalon zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2303 bis 2311. 20/7. [8/7.] München. Organ.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) HELLE.

Herman Decker, *Bildung von ana-Nitrochinolin aus Metanitrilanilin*. Aus *m*-Nitroanilin, Glycerin und Schwefelsäure hat durch Nitrobenzol LA COSTE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 675) nur *Phenanthrolin* und CLAUS und STIEBEL bei Verwendung von Pikrinsäure neben 10% *m*-Nitrochinolin hauptsächlich *Phenanthrolin* gewonnen. Durch Benutzung von Arsensäure als Oxydationsmittel (vgl. KNEUPEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 709; C. 96. I. 967) erhielt Vf. neben 20% *m*-Nitrochinolin 80% einer in PAe. l. Verb., die die physikalischen Eigenschaften des Phenanthrolins hatte. Sie erwies sich aber als *ana-Nitrochinolin*, da sie durch Methylierung u. Oxydation in *ana-Nitromethylchinolin* (siehe nebenstehende Formel), F. 166°, übergang (vgl. J. pr. Chem. [2] 45. 174; C. 92. I. 701). — *ana-Nitrochinolin*; F. 72°. Chlorhydrat, quadratische Platten, F. 214°. — *ana- Δ -nitrochinolinjodäthylat*; granatrote



Prismen. (J. pr. Chem. [2] 63. 573—76. 29/6. [Mai.] Moskau. Chem. Univ.-Lab. Abteilung von Prof. MARKOWNIKOFF.) RASSOW.

Physiologische Chemie.

Wilhelm Zopf, *Zur Kenntnis der Flechtenstoffe*. (Achte Mitteilung.) Aus *Placodium alphophacum* (WAHLBG.) NYL., von Porphyr bei St. Ulrich im Grödener Thale in Südtirol stammend, löst sich durch Ä. ein bei 265—267° schm. Körper ausziehen, der nicht, wie Vf. früher (LIEBIG'S ANN. 295. 250) annahm, Psoromsäure, sondern *Salazinsäure* ist; er lieferte, verglichen mit Salazinsäure aus *Stereocaulon salazinum*, die gleichen Salze und beim Lösen in konz. H₂SO₄ dieselben beiden charakteristischen Spaltungsprodd., wie diese. Kocht man Salazinsäure etwa 1/2 Stde. lang mit Acetanhydrid, so erhält man ebenfalls ein charakteristisches (Acetyl-?) Derivat, Nadelchen (aus A.), F. 206—207°. Außer Salazinsäure enthält die Flechte noch einige andere Verbb., die wegen ihrer geringen Menge nicht eingehend untersucht wurden.

Placodium crassum HUDSON (*Psoroma crassum* KÖRBER, var. *caespitosum* SCHAEERER) von Wolkenstein in den Dolomiten enthält ebenso wie die von Kalk bei Cöllme unweit Halle a/S. gesammelte Flechte neben *Usninsäure* auch *Psoromsäure*, die Vf. in dieser Flechte früher nicht hatte auffinden können; die Menge der Usninsäure ist relativ beträchtlich, die der Psoromsäure dagegen nur gering. Die Usninsäure war linksdrehend, [α]_D in Chlf. — 477,3°, und schmolz bei 198°.

In *Placodium gypsaceum* SM. (*Psoroma crassum* KÖRBER, var. *gypsaceum* SM.), von den Kalkalpen Nordtirols stammend, kommt — entgegen den Angaben HESSE'S (J. pr. Chem. 62. 465) — ebenfalls 1-Usninsäure vor; die andere darin nachgewiesene farblose Flechtensäure, die früher Squamarsäure genannt wurde, ist thatsächlich *Psoromsäure*. Die gleichen beiden SS. sind auch in *Placodium Lagascae* ACH. enthalten. Abweichend von den bisher genannten Placodien erzeugt *Placodium fulgens* SOWERBY (*Psoroma fulgens* KÖRBER; *Fulgensia vulgaris* MASSALONGO), auf Kalk bei Halle a/S. gesammelt, gleich dem ebenfalls citronengelben *Placodium bracteatum* HOFFM. *Parietin*, goldgelbe Krystalle (aus Eg.), F. 202°, aber weder Psoromsäure, noch Zeorin; auch Usninsäure war darin nicht nachweisbar.

Im ätherischen Auszuge aus *Pachnolepia decussata* (FLOTOW) KÖRBER (*Arthonia decussata* FLOTOW, *Pachnolepia lobata* FLÖRKE var. *decussata* FLOTOW, *Leprantha lobata* var. *decussata* LAHM.) ließen sich *Lecanor-* und *Atranorsäure* nachweisen; von der Unters. eines dritten darin enthaltenen krystallisierten Körpers, der sich als in Alkalien unl. erwies, mußte der geringen Menge wegen Abstand genommen werden.

Am Spitzkop in Transvaal gesammelte *Sticta aurata* ACH. enthält *Stictaurin*, aber nicht in erheblich größerer Menge, als es in der in Westfrankreich (Bretagne) gesammelten Flechte vorkommt. Die gelbe Färbung des Markes von *Sticta flavicans* HOOK., *St. crocata* L. und *St. impressa* MNTN. (*St. aurata* ACH. var. *impressa* MNTN.) ist ebenfalls auf das V. dieses Körpers in den genannten Flechten zurückzuführen; in *St. orygmata* findet er sich in Begleitung der in monoklinen Formen krystallisierenden, bisher noch unbekannt *Orygmaeasäure*, F. 310° (Zers.), die sich in h. Ä. mit intensiv himbeerroter Farbe löst und wahrscheinlich in die Reihe der Anthracenderivate gehört.

Im Maggiadelta bei Locarno fand Vf. auf Gneißgeschiebe eine neue, braune, unter Umständen bis spanngroße Laubflechte, *Parmelia locarnensis* ZOPF genannt. Das Mark dieser Flechte enthält *Gyrophorsäure*; außerdem findet sich in ihr eine

neue, bei 103—104° schm. S., die weder mit der Rangiform-, noch Atranorinsäure identisch ist, und die daher als *Imbricarsäure* bezeichnet wird.

Gegen den von HESSE erhobenen Vorwurf, Vf. habe das von ihm (ZOPF) in *Parmelia sorediata* ACH. gefundene *Diffusin*, das er mit dem aus *Parmelia diffusa* WEBER isolierten Körper identifizierte, mit *Lecanorsäure* verwechselt, verwahrt sich Vf. und weist ihn als ganz unbegründet zurück. Da die von HESSE untersuchte Flechte sich auf dem Querschnitt mit Chlorkalklg. rot färbte, so hat ihm nicht die echte *P. sorediata* vorgelegen, denn diese giebt keine Chlorkalkkrk.

Aus *Parmelia omphalodes* (L.) ACH. (*Lobaria adusta* HOFFM.; *Parmelia saxatilis* β *phaeotropa* WALLR.; *P. saxatilis* β *omphalodes* Fr.) isolierte bereits 1872 W. KNOP eine farblose Flechtensäure, die er *Lobarsäure* nannte. Diese S. hat das merkwürdige Schicksal gehabt, wiederholt als neu beschrieben zu werden, nämlich 1877 von O. HESSE unter der Bezeichnung *Usnetinsäure* u. 1895 vom Vf. unter dem Namen *Stereocaulsäure*; bei eingehendem Vergleiche erwiesen sich diese drei SS. als identisch. Die *Lobarsäure*, mkr. Prismen oder schmale Platten (aus absol. A.), F. 192—193°, liefert beim Kochen mit Acetanhydrid ($\frac{3}{4}$ Stde.) eine (Acetyl-?) Verb., feine, weiße Nadelchen (aus A.), F. 186°; beim Kochen mit verd. NaOH entsteht eine rote Lsg., die, mit Chlf. versetzt, grüne Fluoreszenz zeigt. Nachgewiesen ist diese Säure (als *Stereocaulsäure*) vom Vf. bisher in folgenden Flechten: *Lepra chlorina* ACH., *Stereocaulon alpinum* LAURER und *St. pileatum* ACH., *Lecanora badia* PERS., *Parmelia omphalodes* (L.), *P. saxatilis* (L.) var. *vulgaris* und *P. aleurites* ACH. HESSE fand sie in *Unea barbata* (auf südamerikanischen Chinarinden), sowie in *Parmelia saxatilis* (L.) var. *panniformis*, einer Wuchsform der gewöhnlichen *P. saxatilis* L.

Die eigentümlich grünliche Färbung der *Evernia divaricata* (L.) wird durch *Usninsäure* hervorgerufen, die sich in der Flechte in der rechtsdrehenden Modifikation findet. Neuerdings untersuchtes Material dieser (von Fichten) vom Arlberge (Tirol), sowie von Zirben (Gotthardgebiet) stammenden Flechte lieferte wiederum *Usninsäure* neben der schon früher konstatierten *Divaricansäure*; beide SS. ließen sich auch in fast hellgrau, nur sehr schwach grünlich gefärbten Exemplaren der Flechte, im Thalkessel zwischen Krummhübel u. Schmiedeberg (Riesengebirge) gesammelt, nachweisen. Daraus ist mit Sicherheit zu schließen, daß *Evernia divaricata* zu den *Usninsäure*bildnern gehört; im Gegensatz zu anderen *Evernien* erzeugt sie aber keine *Atranorsäure* und ebensowenig die in *E. prunastri* var. *vulgaris* KÖRBER vorhandene *Evernsäure*.

Die rote Chlorkalkkrk., die Querschnitte des Thallus von *Gyrophora polyphylla* (L.) (*Gyromium polyphyllum* WAHLBG., *Umbilicaria polyphylla* NYL., *Gyrophora polyphylla* var. *glabra* (WESTR., TH. FR.) zeigen, ist nicht auf die bereits darin nachgewiesene *Umbilicarsäure*, sondern auf die neuerdings darin gefundene *Gyrophorsäure* zurückzuführen.

Seine Angaben über das V. von *Salazinsäure* in *Alectoria cana* ACH. (LIEBIG's Ann. 297. 296) hat Vf. aufs neue an Material aus dem Oberharz bestätigen können; es ist daher ganz sicher, daß die echte ACHARIUS'sche *Alectoria cana* *Salazinsäure* produziert. Das negative Resultat HESSE's (J. pr. Chem. 62. 437) ist dadurch zu erklären, daß HESSE nicht *Alectoria cana* ACH., sondern *A. implexa* HOFFM. untersucht hat.

Der die Färbung der *Pertusaria lutescens* (HOFFM.) (*Lepra lutescens* HOFFM., *P. fallax* ACH. var. *variolosa* FR., *P. Wulfenii* var. *variolosa* KÖRBER, *P. Wulfenii* var. *lutescens* TH. FR.) bewirkende Körper, schwefel- bis citronengelbe mkr. Nadelchen oder Prismen (aus Ä.), F. 264°, scheint identisch zu sein mit der aus *Thiophanensäure* durch Erhitzen mit HJ entstehenden *Thiopheninsäure* HESSE's.

Mallotium Hildenbrandii (Garovaglio) NYL. (*M. saturninum* MASSALONGO), eine im südlichen Europa häufige Gallertflechte, enthält wahrscheinlich einen phytosterin-

artigen Körper, aber keine freien Flechtensäuren; es scheint so, als ob diese in Gallertflechten nicht gebildet würden. (LIEBIG's Ann. 317. 110—45. 28/6. [14/4.] Münster i. W. Botan. Inst.) HELLE.

O. Hesse, *Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile*. (VI. Mitteilung; vgl. J. pr. Chem. [2] 62. 321; C. 1901. I. 47). *Usnea longissima* Ach. enthält nur *d*-Usninsäure, $[\alpha]_D^{20} = +490,3^\circ$ ($p = 1,424$, $t = 15^\circ$, in Chlf.-Lsg.), wie Vf. im Gegensatz zu SALKOWSKI (LIEBIG's Ann. 314. 100; C. 1901. I. 330) fand. Die S. ist eine Phenolcarbonsäure, die neutrale Salze, $C_{18}H_{16}M'O_7$, und basische Salze $C_{18}H_{14}M_2'O_7$, liefert. $(C_{18}H_{16}O_7)_2Ba + 4H_2O$. B. Auch in Ggw. von überschüssigem Baryt entsteht nur das neutrale Salz; gelblich weisse Krystalle. $C_{18}H_{14}O_7Sr + 2H_2O$. B. durch überschüssiges Strontiumhydroxyd in sehr verd. h. Lsg.; gelbliche Prismen; in W. etwas l.; reagiert alkal. — *Usnidinsäure*, $C_{18}H_{16}O_8 + 2H_2O$. Darst. aus *d*-Usninsäure durch ganz kurzes Schmelzen mit Kali unter intensiver Rotfärbung; Isolierung aus Ä., Abtrennung von unveränderter Usninsäure durch Chlf. Zarte, weisse Nadeln aus verd. A., F. 195° unter Zers., in W. unl., in h. Bzl. und Chlf. swl., in Ä. zl., in A. und Eg. ll. Einbasische S. Die alkoh. Lsg. wird durch Eisenchlorid blaugrün. Die gelbe, alkal. Lsg. oxydiert sich schnell. Die ammoniakalische Lsg. reduziert in der Wärme Silbernitrat. Unterscheidet sich von der „Usnetinsäure“ von SALKOWSKI (a. a. O.) durch die Eisenchloridreaktion.

Alectoria jubata (L.) Ach. *implexa* (Hoffm.) = *Bryopogon jubatum* Link. var. *implexum* (Hoffm.) = *Alectoria implexa* Nylander = *Alectoria jubata* var. *cana* Arnold an der Mendel (Tirol) gesammelt, zeigt mit Kalilauge Gelbfärbung, die in Braun übergeht; enthält in den äussersten Zellschichten *Bryopogonsäure*, in den tieferen *Alectorsäure*, deren Gemenge ZOPF als Salazinsäure bezeichnet hat (LIEBIG's Ann. 297. 295; C. 97. II. 953). Trennung beider SS. durch Eisessig, in welchem Alectorsäure swl. ist. *Bryopogonsäure*, $C_{28}H_{22}O_{14}$. Kleine, farblose, konzentrisch gruppierte Nadeln aus verd. h. Eg. Sintert bei 240° , Zers. bei 260° ohne F. In k. A., Chlf., Ä. und Aceton swl. Schmeckt beim Kauen schwach kratzend. Die alkoh. Lsg. reagiert sauer und wird durch Eisenchlorid braunrot. In Alkalien und Carbonaten mit gelber Farbe löslich; die Lsg. wird schnell dunkelrot. Die gelbe Lsg. in Ammoniak giebt mit $BaCl_2$ keinen Nd. — *Isobryopogonsäure*, $C_{28}H_{22}O_{14}$. B. aus Bryopogonsäure durch Stehen mit Kali und darauffolgende Fällung durch Salzsäure als roter, schleimiger Nd. Schwarzbraune, amorphe Masse oder rotes, krystallinisches Pulver aus Eg. Schm. bei sehr hoher Temperatur. In A., Chlf. und Aceton in der Hitze wl., in h. Eg. zl. Die alkoh. Lsg. reagiert sauer und färbt sich mit Eisenchlorid dunkelbraun. In Alkalien u. Ammoniak dunkelbraun l. Dieselbe S. scheint aus Bryopogonsäure durch konz. Schwefelsäure zu entstehen.

Evernia furfuracea (L.) enthält keine Erythrinsäure oder Olivetorsäure (vgl. ZOPF, LIEBIG's Ann. 313. 341; C. 1901. I. 188). Dagegen fand Vf. in einem Exemplar von Teinach (Schwarzwald) neben Atranorin eine neue S.; *Evernursäure*, $C_{22}H_{24}O_8$. Trennung von Atranorin durch Kaliumbicarbonat. Kleine farblose Nadeln aus verd. h. Eg., F. $191—192^\circ$. In Ä., A. und Aceton sl., in h. Eg. ll., in Chlf. zl., in Bzl. wl., in PAe. unl. Die saure alkoh. Lsg. wird durch Eisenchlorid violett, durch Chlorkalk gelb. Einbasische S. Wird durch sd. Jodwasserstoffsäure zerstört. Die gelbe Lsg. in Ammoniak giebt mit $BaCl_2$ einen flockigen Nd., spaltet beim Kochen mit Barytwasser Kohlensäure ab. Ist vielleicht identisch mit dem Everniol von ZOPF.

Parmelia acetabulum (Neck.) Dub. enthält *Salaxinsäure*, $C_{30}H_{24}O_{16}$. In Ammoniak mit gelber Farbe l.; die Lsg. giebt mit $BaCl_2$ mit $AgNO_3$ gallertartige Ndd.; in viel k. W. l. Beim Stehen mit Kalilauge oder Erwärmen mit Bicarbonat entsteht das scharlachrote Salz (prismatische Krystalle oder breiige Masse) einer neuen S.: *Rubidinsäure*, $C_{28}H_{24}O_{13}$, ziegelrote, pulverige M., Zers. bei hoher Temperatur unter

Schwarzfärbung; in h. Ä. und A. wl., frisch gefällt in k. W. etwas l. $K_4C_{28}H_{20}O_{12}$; rote M., in W. l.; oxydiert sich beim Erwärmen mit W. unter B. eines braunen Salzes. — Säure $C_{28}H_{20}O_{11}$, B. aus der Rubidinsäure beim Stehen der alkal. Lsg. an der Luft: $C_{28}H_{24}O_{13} + O = C_{28}H_{20}O_{11} + 2H_2O$. Schwarze, harte Brocken; in k. W. etwas l., in Ä. ll. Wird von Alkalien leicht aufgenommen.

Parmelia glabra Nylander, bei Feuerbach oder Calmbach (Schwarzwald) gesammelt, enthält beträchtliche Menge *Lecanorsäure*, $C_{18}H_{14}O_7 + H_2O$. Kleine, weiße Nadeln aus verd. Aceton; F. 166°. — *Pannaria lanuginosa* Ach. bei Todtmoos gesammelt, giebt an Ä. *Oxyroccelsäure* u. *Pannarsäure* ab; Trennung durch k. Barytwasser, welches die letztere S. nicht fällt. *Oxyroccelsäure*, $C_{17}H_{32}O_6$, farblose, platte Nadelchen aus verd. Alkohol, F. 128°. — *Pannarsäure*, $C_9H_8O_4 + 1\frac{1}{2}$, oder $2H_2O$. Reinigung durch Kochen mit überschüssigem Baryt. Kleine, farblose Nadeln (sechseitige Prismen) aus verd. h. A., F. nach dem Trocknen 224°. In h. A. ll., in Chlf. und Bzl. wl., in Ä. swl. Die alkoh. Lsg. reagiert sauer und färbt sich mit Eisenchlorid blau. Einbasische Säure. In Kalilauge mit gelbröthlicher Farbe l., in konz. Ammoniak orangefot bis rotbraun. Die ammoniakalische Lsg. reduziert Silbernitrat. Durch warme konz. Schwefelsäure entsteht ein stahlblauer Nd. eines Chinhydrons (?).

Gyrophora polyphylla (L.) Flotow; bei Todtmoos gesammelt, enthält *Gyrophorsäure* und *Umbilicarsäure*; Trennung durch fraktionierte Fällung der h. Acetonlsg. mit W., wobei die *Gyrophorsäure* zuletzt u. amorph ausfällt. F. 195°; liefert durch sd. Eg. Orsellinsäure, durch sd. A. Orcin und Orsellinsäureäthylester. — *Umbilicarsäure*, $C_{26}H_{22}O_{10} = C_{24}H_{18}O_9 \cdot OCH_3$. Reinigung durch längeres Kochen mit A., wobei nur die *Gyrophorsäure* zers. wird. Hübsche, farblose Blättchen aus A., F. 185—186°. In A., Acetonäther und Chlf. ll. Reagiert nicht mit Chlorkalk. Wird durch sd. Jodwasserstoffsäure zu Jodmethyl u. Orcin gespalten. Bei kurzem Kochen mit Baryt entsteht *Umbilicarsäure* und *Orcinsäure*, welch' letztere weiterhin in Kohlensäure und Orcin zerfällt; bei längerem Kochen erfolgt weiter gehende Zers. (B. von Everninsäure?) $K_2C_{26}H_{20}O_{10} + 5H_2O$, farblose, mikrokrystallinische M., in W. wl. — *Umbilicarsäure*, $C_{17}H_{16}O_7 = C_{16}H_{15}O_6 \cdot OCH_3$. Kleine, farblose Nadeln aus Essigsäure. F. 180° unter Zers. In A., Ä., Chlf. und Eg. ll. Die alkoh. Lsg. reagiert nicht mit Chlorkalk, wird aber durch Eisenchlorid prächtig violett. Kaliumsalz, in W. wl. — Das von ZOPF aus *Gyrophora vellea* (L.) Ach. isolierte „*Gyrophorin*“ (LIEBIG's Ann. 313. 322; C. 1901. I. 188) hält Vf. für *Umbilicarsäure*.

Blastenia arenaria Mass. enthält neben *Blastenin*, etwas Phytosterin. — In *Blastenia pererocata* Arnold findet sich *Blastenin* aber keine Chrysophansäure (BACHMANN, Jahrb. f. wiss. Botanik 21. Heft 1). — *Urceolaria seruposa* (L.) Ach. var. *bryophila* (Ehrh.); bei Feuerbach gesammelt, lieferte neben *Lecanorsäure* (F. 166°) Spuren einer zweiten, in Flocken sich abscheidenden Säure. — *Pertusaria corallina* Arnold = *Pertusaria ocellata* β . *coralina* Kbr. = *Isidium corallinum* Ach., bei Calmbach gefunden, lieferte *Ocellatsäure*, $C_{31}H_{18}O_{13} = C_{20}H_{15}O_{11}(OCH_3)$. Farblose, mkr. Krystallaggregate aus Eg. F. 208° unter Zers. In h. Eg. und A. wl., in Ä. swl. Die saure alkoh. Lsg. wird durch Eisenchlorid purpurviolett; die alkal. Lsg. wird beim Stehen rotbraun. Kaliumsalz, farblose Nadeln. — *Pertusaria communis* DC. β . *variolosa* (Wallr., var. 1) *orbiculata* Ach., bei Stuttgart auf Buchen oder Sandstein gefunden, enthält *Orbiculatsäure*, $C_{32}H_{38}O_7$. Schöne, farblose, fettglänzende Blättchen. F. 82°. In Ä., Chlf., A. und Bzl. ll. Einbasische S., deren saure alkoh. Lsg. von Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Verursacht beim Kauen Hustenreiz. Löst sich in Alkalien und Ammoniak; die letztere Lsg. giebt keine Ndd. mit Barium- oder Silbersalzen. (J. pr. Chem. [2] 63. 522—53, 29/6. [28/5.] Feuerbach.) RASSOW.

Max Engelhardt, *Untersuchungen über den Fettgehalt des menschlichen Blutes*. Die Fettunters. wurden mit dem Blute kräftiger und kachektischer [Personen be-

gonneu unter Benutzung der NERKING'schen Angaben über genaue Fettbestimmungsmethoden durch Ätherextraktion (PFLÜGER's Arch. 73. 172; C. 98. II. 947). Die mit einer 2%igen HCl gekochte Substanz wurde in einem eigens dazu konstruierten Extraktionsapp. 48 Stdn. lang mit Ä. behandelt.

Der Fettgehalt des Blutes verschiedener Personen beiderlei Geschlechts schwankte zwischen 0,101—0,273% und lag im Mittel bei 0,194%, bei kachektischen Personen zwischen 0,112—0,284%, Mittel 0,174%. Diese Befunde sind bedeutend geringer, als diejenigen anderer Analytiker, die sich mit der Fettbestimmung im Blute beschäftigten. (Deutsches Arch. f. klin. Med. 70. 182—89. Jena. Med. Univ.-Polyklinik.)

PROSKAUER.

Ernst Ziemke, *Zur Unterscheidung von Menschen- und Tierblut mit Hilfe eines spezifischen Serums*. Vf. bestätigt die von UHLENHUT, WASSERMANN u. SCHÜTZE u. A. (Dtsch. med. Wchschr. 27. Nr. 6 u. 17; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 38. Nr. 7; C. 1901. I. 206. 584. 637) mitgeteilten Angaben, wonach man auf dem Wege des biologischen Verf. Menschenblut von tierischem Blute unterscheiden kann. (Dtsch. med. Wchschr. 27. 424—26. Berlin. Unterr.-Anst. f. Staatsarzneik.) PROSKAUER.

Paul Mayer, *Über eine bisher unbekannt reduzierende Substanz des Blutes*. Es ist bekannt, daß das Blut außer Dextrose auch noch eine gärungsunfähige, reduzierende Substanz enthält, welche ihrer Ä.-Löslichkeit halber von fast allen Autoren, die sich mit ihr beschäftigten, als Jecorin angesehen worden ist. Dies ist aber durch nichts wirklich bewiesen; auch ist die chemische Natur des Jecorins selbst noch nicht aufgeklärt. Eine andere gärungsunfähige Substanz vermuten PAVY und STAU (The Journal of Physiology 26. 282) im Blute, weil das Reduktionsvermögen des letzteren nach der Einw. von Mineralsäuren zunimmt, und weil sich neben dem typischen Glucosazon noch ein weiteres bei 157—158° schm. Osazon aus Blut gewinnen läßt. Dieses Osazon halten jene Forscher für Isomaltosazon, indessen haben die Pentosazone fast den gleichen F., und auch die Glucuronsäure giebt, wie Vf. (Ztschr. physiol. Ch. 29. 59; C. 1900. I. 284) gezeigt hat, eine Phenylhydrazinverb. vom F. 159—164°.

Vf. hat deshalb die Unters. der gärungsunfähigen reduzierenden Substanz des Blutes in Angriff genommen. Das Blut wurde (in 8 Verss. mit Kaninchen- und Rinderblut und in 1 Vers. mit menschlichem Aderlaßblut) nach der Methode von ABELES enteiwefst und dann 12—15 Stunden lang bei 34° vergoren. Es hinterblieb stets eine deutlich reduzierende Fl., welche die Orcin- u. Ploroglucinrk. gab, so daß an eine Pentose oder an Glucuronsäure gedacht werden mußte. Ferner zeigte die Fl. Linksdrehung, die beim Kochen mit verd. H₂SO₄ verschwand, einmal sogar in Rechtsdrehung übergeng. Wurde das enteiwefste Blut 24 Stunden lang mit Hefe digeriert, so wurde die linksdrehende Substanz mitvergoren. Zur Darst. der letzteren wurde deshalb nach der Enteiwefung des Blutes (2 Liter Ochsenblut) überhaupt gar nicht Gärung eingeleitet, sondern die im Vakuum eingeengte Fl. mit Beieisig +NH₃ gefällt, der Nd. mit H₂S zers. und die hierbei resultierende Fl. in vakuo bis auf 150 ccm eingeengt. Die Fl. gab Phloroglucin- und Orcinrk. Die Fl. wurde hierauf zur Spaltung der vermuteten Glucuronsäureverb. mit verd. H₂SO₄ gekocht. Aus dem Rk.-Gemisch ließen sich durch p-Bromphenylhydrazin 0,1369 g einer bei 227—229° schm. Verb. erhalten, deren N-Gehalt und Unlöslichkeit in A. sie als glucuronsaures p-Bromphenylhydrazin charakterisierte. Die Glucuronsäure ist also in gepaarter Form ein normaler Bestandteil des Blutes. Da gepaarte Glucuronsäuren in Ä. l. sind, dürfte wenigstens ein Teil des Blut-„Jecorins“ der Autoren aus jener gepaarten Glucuronsäure bestehen. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 518—30. 6/7. [13/5.] Berlin. Chem. Lab. des pathol. Inst.)

BURIAN,

R. Lépine und Boulud, Über die Zucker des Blutes. Die von HÉDON gemeldete Differenz zwischen den Reduktions- und dem Drehungsvermögen des enteiweißten Blutes — eine Angabe, welche Vff. bestätigen und dahin erweitern, daß das eiweißfreie Lebervenenblut sogar oft Linksdrehung zeigt — veranlaßte die Vff. zu einer eingehenden Unters. der Kohlehydrate des Blutes. Sie fanden im Blute von ausschließlich mit Fleisch genährten Hunden neben Glucose eine *gepaarte Glucuronsäure* (vergl. vorstehendes Referat), ferner einen *linksdrehenden Zucker*, welcher sich als Ca-Salz mittels A.-haltigen Essigesters isolieren liefs, und *Pentosen*, die durch die Orcin- und Phloroglucinrk. und durch die B. von Furfuroil beim anhaltenden Kochen mit HCl nachgewiesen wurden. In einzelnen sehr seltenen Fällen wurde *Maltose*, die in Form ihres bei 205° schm. und in Ä. l. Osazon gewonnen wurde, entdeckt. Einige Male wurde auch ein rechtsdrehendes und vergärbares, aber nicht reduzierendes (der Saccharose ähnliches) Kohlehydrat im Blute gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 138—39. 15/7. Paris.)

BURIAN.

W. R. Orndorff u. J. E. Teeple, Über Bilirubin, den roten Farbstoff der Gallc. (Vorläufige Mitteilung.) Das untersuchte *Bilirubin* stellten Vff. aus Ochsen gallensteinen folgendermaßen dar: Getrocknete und gepulverte Ochsen gallensteine werden in einem Soxhlet-App. mit Ä. erschöpfend extrahiert, getrocknet, mit Chlf. extrahiert, wieder getrocknet und in einer Porzellanschale mit kochendem W. ausgezogen. Die rote M. wird dann einige Stunden lang mit überschüssiger HCl digeriert und durch Dekantation mit W. Ca u. HCl vollkommen ausgewaschen. Die getrocknete M. wird wieder im Soxhlet-App. zuerst mit Ä., dann mit absol. A. u. schließlich mit Chlf. (unter mehrfach wiederholter Erneuerung des Chlf.'s) ausgezogen. Die Chloroformextrakte enthalten das Bilirubin, das aus der konz. Lsg. durch absol. A. gefällt und durch wiederholtes Lösen und Ausfällen gereinigt wird. Rötlichgelbe (mkr.) Nadelchen (aus Dimethylanilin), F. 192—192,8°. Aus zahlreichen Elementaranalysen ergeben sich im Durchschnitt folgende Zahlen: C 66,66, H 5,96, N 9,21, O 18,17. Damit stimmt am besten die Formel $C_{34}H_{36}N_4O_7$ überein. (Amer. Chem. J. 26. 86 bis 92. 19/7. [Juni.] Cornell University. Ithaca. New-York.)

ALEXANDER.

D. Holde u. M. Stange, Gemischte Glyceride in natürlichen Fetten. Während man vor einigen Jahren allgemein annahm, daß die natürlichen Pflanzen- und Tierfette im wesentlichen aus Gemischen einfacher Glyceride beständen, sind neuerdings in verschiedenen Fetten auch gemischte Glyceride aufgefunden worden. Vff. haben aus *Olivenöl* durch Abkühlen der äth. Lsg. mittels A. und fester CO_2 auf —40 bis —45° gleichfalls ein festes *gemischtes Glycerid* zu 1—2% isoliert von der Zus. $C_3H_5(C_{17}H_{33}O_2)_2C_{18}H_{33}O_2$, weiße porzellanartige M. (aus A. und Ä.), F. ca. 31° oder ca. 29°, je nachdem er bei der krystallisierten oder umgeschmolzenen Substanz bestimmt wurde, D. 0,9948. Verseifung liefert Ölsäure und eine S. $C_{17}H_{33}O_2$, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Weitere Unters., auch darüber, ob in tierischen Fetten gemischte Glyceride vorkommen, behalten sich Vff. vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2402—8. 20/7. [8/7.*] Charlottenburg. Ölprüfungsabteilung d. kgl. mechan. techn. Versuchsanstalt.)

HESSE.

P. A. Levene, Darstellung und Analyse einiger Nukleinsäuren. Unter Anwendung der Methode, welche Vf. in Gemeinschaft mit ALSBERG (Ztschr. physiol. Chem. 31. 43; C. 1901. I. 749) zur Darst. der Vitellinsäure benutzte, hat Vf. aus verschiedenen Organen Nukleinsäuren isoliert und als Cu-Salze zur Analyse gebracht. Die Analysenresultate auf Cu-freie Substanz berechnet, sind folgende:

Organ	C Prozente	H Prozente	N Prozente	P Prozente
Pankreas I.	—	—	17,10	8,66
" II.	36,50	4,69	16,70	8,73
" IV.	—	—	16,85	9,00
" V.	36,67	5,10	17,18	8,65
Milz	36,40	5,24	17,30	9,03
Sperma vom Kabeljau	34,76	5,16	16,77	9,15
Hefe	36,65	4,57	17,89	8,93

Die nach dem Verf. des Vf.'s aus dem Pankreas erhaltene Nucleinsäure liefert bei der Spaltung Guanin und Adenin, aber keine reduzierende Substanz, ist also von BANG's Guanylsäure verschieden. Die Beziehungen der Guanylsäure zu der Pankreasnucleinsäure des Vf.'s sollen weiter untersucht werden. Thymin konnte bei der Spaltung der Pankreasnucleinsäure nicht erhalten werden. Dagegen konnte aus der bei der Selbstverdauung von Pankreas erhaltenen Fl. eine dem ASCOLI'schen Uracil, sowie eine dem Thymin ähnliche Substanz dargestellt werden. Die aus dem Pankreas und den anderen Organen nach dem Verf. des Vf.'s gewonnenen Nucleinsäuren sind den von KOSSEL, SCHMIEDEBERG, HERLANT und OSBORNE dargestellten Prodd. sehr ähnlich; vielleicht ist in allen Organen dieselbe Nucleinsäure vorhanden. — Aus trockenen pulverisierten Tuberkelbacillen liefs sich durch die vom Vf. ausgearbeitete Methode das Cu-Salz einer Guanin u. Adenin enthaltenden Nucleinsäure isolieren; doch wechselte die Zus. der letzteren bei verschiedenen Darstellungen u. wich auch erheblich von der Zus. der übrigen Nucleinsäuren ab. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 541—51. 6/7. [14/5.] New-York. Physiol-chem. Abteil. d. pathol. Inst.) BURIAN.

Fr. N. Schulz, *Die Krystallisation von Eiweifsstoffen und ihre Bedeutung für die Eiweifschemie.* Enthält alles bisher Bekannte über die natürlichen und künstlichen Eiweifskrystalle und bringt eine vollständige Zusammenstellung der für die Krystallisation der Eiweifskörper in Anwendung gebrachten Methoden. Auch das krystallographische Verhalten der Eiweifskrystalle und deren Bedeutung für die Eiweifschemie wird besprochen. In einem Schlufskapitel behandelt Vf. die Ursachen der Krystallisationsfähigkeit gewisser Eiweifskörper. (Jena. Verlag v. GUSTAV FISCHER. 1901. — Sep. vom Verleger.) BURIAN.

T. Lauder Brunton und Herbert Rhodes, *Über die Gegenwart eines glykolytischen Enzyms im Muskel.* Unter Anwendung eines starken Druckes auf Hammelfleisch erhielten die Vff. einen Fleischsaft, der durch ein PASTEUR-CHAMBERLAND-filter filtriert und keimfrei gemacht wurde. Ein Teil des Saftes wurde gekocht, der andere nicht. Während der gekochte Saft den Zuckergehalt eines sterilisierten, diabetischen Harns nicht veränderte, wurde durch den ungekochten Saft ein Teil des Zuckers zerstört. Die Muskeln enthalten aber ein Ferment, welches Zucker zerstört. Es gelang nicht, das Ferment durch Dialyse oder durch Fällung mit A. und Aufnehmen mit Glycerin zu isolieren. (Proc. Royal Soc. London 68. 323—26. 9/7. [23/5.*]) BODLÄNDER.

S. G. Hedin u. S. Rowland, *Untersuchungen über das Vorkommen von proteolytischen Enzymen im Tierkörper.* Mittels der von den Vff. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 341; C. 1901. I. 1231) bei der Milz angewandten Methode ist es denselben nunmehr gelungen, auch in den Lymphdrüsen des Kalbes, den Nieren des Kalbes, Pferdes u. Hundes und in der Leber des Rindes u. des Hundes kräftige proteolytische Enzyme zu finden, die am besten in saurer Lsg. wirken, während Alkali ihre Wirkung abschwächt. Im Muskelsaft ist nur ein sehr schwaches Enzym vorhanden, auf welches

die Rk. keinen deutlichen Einfluß hat. Ein etwas stärkeres, besonders in saurer Lsg. wirksames Enzym scheint dagegen der Herzmuskel (von Rind und Hund) zu enthalten. Im Blutplasma von Pferd u. Rind wurde keine Spur eines eiweißverdauenden Enzyms entdeckt; im Presssaft gequetschter Blutkörperchen findet sich hingegen vielleicht ein — freilich sehr schwaches — proteolytisches Enzym. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 531—40. 6/7. [14/5.] London. Jenner Instit. of preventive Medicine.)
BURIAN.

F. Malméjac, *Über die Milch vom Plateau de Sétif (Algier)*. Die Kühe auf genanntem Plateau leben unter ungünstigen Ernährungsverhältnissen. Ihre Milch erwies sich ärmer an Fetten (3,3—3,5%) u. an Trockensubstanz (11,6—14,2%) im Vergleich zu der Milch von Kühen, die in derselben Gegend gut ernährt worden waren (Fett 4,1—4,98%, Trockensubstanz 13,8—14,9%). (J. Pharm. Chim. [6.] 14. 70—74. Sétif.)
PROSKAUER.

N. Sieber, *Über die Entgiftung der Toxine durch die Superoxyde, sowie tierische und pflanzliche Oxydasen*. Calciumsuperoxyd, mit W. bei 37° C. digeriert, zers. sich allmählich unter O₂-Entw. Läßt man nun Diphtherietoxin, Tetanotoxin oder Abrin von bekanntem Giftwerte mit Calciumsuperoxyd bei Körpertemperatur stehen, so werden selbst vielfach tödliche Dosen dieser Gifte rasch entgiftet, die damit injizierten Meerschweinchen bleiben am Leben; Kalkhydrat erwies sich dagegen in Kontrollvers. unvergleichlich weniger wirksam. Wasserstoffsuperoxyd wirkt nicht so günstig wie Calciumsuperoxyd, da es an den Injektionsstellen entzündliche Schwellungen hervorruft. Die energische Zerstörung der Toxine durch Oxydationsmittel veranlaßte Vf., auch die Oxydationsfermente, die Oxydasen, in dieser Beziehung zu prüfen. Die tierischen Oxydasen, deren Wirksamkeit untersucht werden sollte, wurden durch Extraktion der Organe mit 8%iger KNO₃-Lsg. (unter Zus. von Chlf.) und Fällung des Auszuges durch $\frac{1}{2}$ -Sättigung mit (NH₄)₂SO₄ dargestellt; der so erhaltene Nd. wurde bis zur vollständigen Beseitigung des (NH₄)₂SO₄ dialysiert. Die aus Kalbsmilz, Hundeparotis, Kalbsfibrin u. aus dem Fibrin gegen Diphtherie immunisierter Pferde hergestellten Oxydasen wirkten, wenn sie nicht gekocht waren, entgiftend auf Diphtherie- und Tetanotoxin, u. zwar nicht bloß, wenn Toxin und Oxydase vor der Injektion eine Zeitlang bei Bruttemperatur miteinander in Berührung blieben, sondern auch, wenn das Gemisch von Toxin und Oxydase den Tieren direkt injiziert wurde. Gegen das Abrin waren die Oxydasen unwirksam. Ganz ebenso verhielt sich eine aus Scorzonera hispanica dargestellte pflanzliche Oxydase. — Aus dem Fibrin normaler Pferde läßt sich nach dem oben beschriebenen Verf. eine Guajakinktur bläuende Oxydase nicht extrahieren, wohl aber aus dem Fibrin von Pferden, die gegen Diphtherie immunisiert worden sind. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 573—91. 6/7. [29/5.] Petersburg. Chem. Lab. d. Inst. f. experiment. Mediz.)
BURIAN.

J. Kupziz, *Über den niedrigsten für das Leben der Fische notwendigen Sauerstoffgehalt des Wassers und über die für dieselben giftigen Mengen im Wasser gelöster Kohlensäure*. CHLOPIN u. NIKITIN haben durch zahlreiche Unterss. bewiesen, daß die Naphta und die Naphtaprodd. im W. in bestimmbareren Mengen l. sind und damit tödlich giftige Einw. auf die Fische ausüben können. Um den schädlichen Einfluß des O-Mangels auf die Fische während der Versuchszeit auszuschließen, wurden von ihnen die wichtigsten Lebensbedingungen der Fische untersucht und besonders die Verhältnisse zu dem im W. gel. O ermittelt. Rotaugen u. Kaulbarsche verlangten zu ihrem Leben nicht >1 ccm im W. gel. O im Liter, und sie gingen erst bei einem Gehalt von nur 0,51—0,68 ccm O in 1 l zu Grunde. Weitere Unterss. auf Veranlassung CHLOPIN's lehrten, daß bei Einhaltung gewisser Bedingungen die Fische auch in Leitungswasser ohne besonders bemerkbaren Schaden leben können.

Bei einem Gehalt des W. von 1,5 ccm O im Liter waren alle Fische gesund, selbst in sehr kleinen Wassermengen, unter 1 ccm oder weniger O im Liter erhoben sich die Fische unter die Wasseroberfläche und schnappten nach Luft. Dabei machten sie oft starke Bewegungen mit den Flossen, sprangen über die Wasseroberfläche, wodurch dem W. mehr Luft zugeführt wurde. Die ersten Asphyxieerscheinungen machten sich im Mittel bei 0,91 ccm O bemerkbar, und der Tod trat bei 0,66 ccm O im Liter ein. Dabei waren am empfindlichsten gegen O-Mangel Weißlinge (sie starben bei 0,58, 0,62, 0,74, 0,72 ccm O im Liter), Brachse und Rotaugen konnten dagegen in W. mit noch geringerem O-Gehalt leben. Bei obigen Unterss. konnte die Menge des CO₂ nicht diejenige überschreiten, welche dem zur Atmung verbrauchten O entsprach, und diese konnte wegen ihrer geringen Menge den Fischen keinen Schaden zufügen.

Bei Unterss. über die tödliche Menge des CO₂ für Fische ergab sich, daß bei den Fischen bei einem Gehalt von >126 mg von freiem CO₂ in 1 l W. eine schädliche Einw. beginnt, während zur Tötung der Fische eine Lsg. von >280 mg von freiem CO₂ erforderlich war. Ein Gründling vertrug sogar noch 56 mg CO₂ in 1 l mehr. Solche Mengen CO₂ können sich in Aquarien durch den Atmungsvorgang der Fische niemals ansammeln. Organische Stoffe, die durch den Stoffwechsel der Fische ins W. gelangen, üben selbst in größerer Menge auf die Fische eine schädliche Einw. nicht aus. Von Wichtigkeit ist nur der im W. gel. O. Im allgemeinen macht sich bei den Fischen bei einem O-Gehalt von ca. 1 ccm auf 1 l ein Unwohlsein bemerkbar, bei 0,5–0,8 ccm auf 1 l dagegen — je nach deren Art und Individualität — gehen die Fische Grunde. — Die Bestimmung des im W. gel. O geschah nach WINKLER's, und die des halbgebundenen und freien CO₂ nach VON PETTENKOFER's Methode. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. 4. 631–38. 15/7. Dorpat. Hyg. Univ.-Inst.)

HEFELMANN.

A. Chauveau und Tissot, *Kann in einer Atmosphäre, die durch Gegenwart von Schwefelwasserstoff delectür geworden ist, eine Vergiftung durch die Haut oder die äußeren Schleimhäute eintreten?* Vf. weisen nach, daß diese Frage zu verneinen ist, und daß nur bei Einatmung des H₂S dessen Giftwirkung zu Tage tritt. In einem abgeschlossenen Luftraum mit mehr als 8%, H₂S, in welchen ein Kontrollhund augenblicklich zu Grunde ging, befand sich ein Versuchshund, dessen Atmungsorganen durch eine Trachealkanüle von außen reine Luft zugeführt wurde, während der 1-stündigen Versuchsdauer vollständig wohl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 137–38. 15/7. Paris.)

BURIAN.

S. Salaskin, *Über die Bildung des Leucinimids bei der peptischen und tryptischen Verdauung des Oxyhämoglobins, resp. des Globins.* Das Leucinimid ist, abgesehen von seiner synthetischen Darst. aus dem Leucin, bisher nur als Prod. der S-Spaltung der Eiweißkörper erhalten worden. Vf. gelang es nun aber, dasselbe auch bei protahierter peptischer und tryptischer Verdauung von Oxyhämoglobin (bezw. Globin) nachzuweisen. Diese Leucinimide sind aber miteinander nicht identisch. Die aus der tryptischen Verdauung stammenden Leucinimidkrystalle sind in Solvenzien (h. W., h. A., Ä., Essigester) schwerer l., als die bei der peptischen Verdauung erhaltenen, und zeigen konstant den F. 295–296°, während die letzteren keinen konstanten F. besitzen, sondern in verschiedenen Darst. bei 250–274° schmolzen. Ähnliche Unterschiede sind bereits zwischen dem synthetischen und dem durch Eiweißspaltung dargestellten Leucinimid beobachtet worden. Während das erstere den F. 269–270° besitzt und anscheinend mit dem aus der peptischen Verdauung stammenden Leucinimid identisch ist, hat das von COHN bei der Hydrolyse von Eiweißstoffen erhaltene Leucinimid, gleich dem durch tryptische Verdauung gewonnenen Prod., den F. 295–296°. Es scheinen also verschiedene isomere Leucinimide zu ent-

stehen. Vf. glaubt, daß dieselben nicht etwa sekundäre Umwandlungsprod. von primär aus den Eiweißkörpern abgespaltenem Leucin darstellen, sondern daß sie vielmehr im Eiweißmolekül bereits vorgebildet enthalten sind. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 592—97. 6/7. [29/5.] Petersburg. Chem. Lab. d. Inst. f. experiment. Medizin.)

BURIAN.

E. Pflüger, *Die Resorption der Fette vollzieht sich dadurch, daß sie in wässrige Lösung gebracht werden.* In Fortführung seiner früheren Unterss. (PFLÜGER's Arch. 85. 1; C. 1901. I. 1231) hat Vf. eine große Zahl von Verss. über Lsg. und Verseifung der Fettsäuren durch Galle u. Alkali angestellt, deren wichtigste Ergebnisse die folgenden sind. *Ölsäure* wird durch 1%ige Sodalsg. bei 37° C. nur sehr langsam und unvollständig in Natriumoleat übergeführt. Zusatz von Ochsen-galle zu dem Gemenge von Ölsäure und Sodalsg. bewirkt zwar reichlichere Lsg. der Ölsäure, begünstigt aber deren Verseifung nicht. Für die Löslichkeit der Ölsäure in der Galle gelten die nachfolgenden Werte: 100 ccm frische (alkal.), neutralisierte oder schwach angesäuerte Ochsen-galle lösen 4—5 g Ölsäure — dieselbe Zahl geben bekanntlich auch MOORE u. ROCKWOOD an; wird der Galle aber Sodalsg. zugesetzt, so lösen 100 ccm der ersteren 7—10 g Ölsäure, ohne daß dabei indessen eine reichlichere Verseifung der S. Platz greift. — Anders verhalten sich die festen Fettsäuren, *Palmitin-* und *Stearinsäure*. Dieselben werden durch verd. Sodalsg. bei 37° zwar nur spurenweise verseift; dagegen werden sie durch Galle bei Ggw. von Soda (nicht aber ohne letztere) zu einem großen Teile in Seife übergeführt, die sich — wegen der Schwerlöslichkeit der Na-Salze der Palmitin- und Stearinsäure — als Nd. absetzt. Erheblich verstärkt wird sowohl die schwache verseifende Wirkung reiner Sodalsg., wie auch die kräftige verseifende Wirkung des Gemenges von Galle und Soda durch die Anwesenheit von freier Ölsäure. Diese letztere erhöht die Löslichkeit der Palmitin- und Stearinsäure in der Galle. Der Widerstand, den die Ölsäure der Verseifung durch Galle + Soda entgegengesetzt, hat somit physiologische Bedeutung; denn freie unverseifte Ölsäure ist nötig, um die festen Fettsäuren der Verseifung zugänglich zu machen.

Die Neutralsalze der Fettsäuren befinden sich, in W. gel., im Zustande hydrolytischer Dissociation. Hieraus läßt sich eine Vorstellung über die Resorption der verseiften Fette ableiten, welche den Einwand bestigt, daß zu wenig Alkali im Darne sei, um die Verseifung des gesamten resorbierten Fettes zu erklären. — Während der Fettresorption ist die Rk. des Dünndarminhaltes und der Dünndarmschleimbaut bald alkalisch u. bald sauer. Welche Rk. vorhanden ist, hängt ab von dem Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeit zu der Geschwindigkeit der Absonderung des Natriumcarbonats ab. Bezüglich der theoretischen Auseinandersetzungen sei auf das Original verwiesen. (PFLÜGER's Arch. 86. 1—46. 13/7. Bonn. Physiol. Lab.)

BURIAN.

Cipollina, *Über die Oxalsäure im Organismus.* Die menschlichen u. tierischen Organe enthalten nur kleine Mengen von Oxalsäure, am meisten die Milz, abgesehen von der Thymusdrüse; dieser Gehalt der Organe an Oxalsäure ist im ganzen doch ca. zehnmal so groß, als das Maximum der 24stündigen Ausscheidung durch den Harn. Die Milz, vielleicht auch die Leber und die Muskeln sind im stande, aus Harnsäure durch Oxydation Oxalsäure zu bilden. Unsere Nahrungsmittel enthalten so viel an dieser S., daß die Menge bei der Ernährung von Individuen, die an durch Oxalsäure verursachten Störungen leiden, in Betracht kommt. (Berl. klin. Wchschr. 38. 544—47. Genua. Chem. Lab. pathol. Inst. Berlin.)

PROSKAUER.

Ernst Bendix, *Über physiologische Zuckerbildung nach Eiweißdarreichung.* Bekanntlich enthalten einige Eiweißstoffe ein Kohlehydratradikal; so läßt sich z. B. aus Ovalbumin nach LANGSTEIN (Ztschr. physiol. Ch. 31. 49; C. 1901. I. 47) Chitosamin abspalten. Dagegen besitzt das Casein keine Kohlehydratgruppe. Vf. stellte

sich nun die Aufgabe, zu ermitteln, ob nach Darreichung eines zuckerhaltigen Eiweißkörpers, wie Ovalbumin, im Tierkörper mehr Zucker gebildet wird, als nach Verfütterung eines zuckerfreien Eiweißstoffes, wie Casein. Zur Entscheidung dieser Frage sind zwei Wege gangbar: entweder der nach der Fütterung im Organismus gebildete Zucker wird in den Urin übergeführt und so der Messung zugänglich gemacht, u. zwar mit Hilfe von Phlorhizin, welches bekanntlich durch renale Wirkung den Zucker, sobald er die Nieren passiert, dem Körper entzieht; oder aber es wird die nach der Fütterung im Körper entstandene Glykogenmenge bestimmt. In beiden Fällen muß der betreffende Organismus zuerst durch Hunger (nach vorausgehender Fettfütterung) u. durch anstrengende Muskelarbeit glykogenfrei gemacht werden, um Zucker, bezw. Glykogen, die aus früher gereicher Nahrung stammen, auszuschließen. Nach beiden Methoden führte Vf. nun mit Casein, Leim und Ovalbumin Verss. an Hunden aus. Es ergab sich, daß nach Verfütterung kohlehydrathaltiger Eiweißkörper (Ovalbumin) bei glykogenfreien Tieren weder der Phlorhizindiabetes, noch auch die Glykogenbildung stärker ist, als nach Verfütterung kohlehydratfreier Eiweißstoffe (Casein, Leim). Die Angaben von SCHÖNDORFF, BLUMENTHAL und WOHLGEMUTH, wonach weder nach Casein-, noch nach Leimdarreichung Glykogenbildung eintreten soll, beziehen sich auf Kaltblüter. Bei den Warmblütern tritt dagegen nach Verfütterung jener kohlehydratfreien Eiweißkörper eine ebenso hohe oder sogar eine stärkere Glykogenbildung auf, wie nach Verfütterung des kohlehydrathaltigen Eieralbumins. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 479—503. 6/7. [30/4.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. kgl. landwirtschaftl. Hochschule.)

BURIAN.

Henry Stassano, *Über die Rolle der Leukocyten bei der Ausscheidung.* Die Leukocyten beladen sich mit den in Zirkulation befindlichen, gel. Substanzen, wenn diese für den Organismus unnötig oder schädlich sind, um sie in den Darm u. die verschiedenen Ausscheidungsorgane abzuleiten. Um dieses zu beweisen, injizierte Vf. Hunden, die durch Morphium narkotisiert waren, oder denen zuvor eine große Menge Pepton intravenös eingespritzt war, Sublimat. In beiden Fällen, sei es, daß durch die Narkose die Diapedesis der Leukocyten beträchtlich reduziert wurde, sei es, daß durch die intravenöse Einführung des Peptons ein weitgehender Zerfall der Leukocyten hervorgerufen wurde, erfolgte die Überführung des Hg in den Darm in weit schwächerem Maße, als bei n. Hunden von gleichem Gewicht und gleichem Alter. Der Hg-Gehalt der Nieren schwankte bei den n. und den narkotisierten Hunden kaum. Wie auch aus den weiteren Ausführungen des Vf.'s hervorgeht, ist die Beteiligung der Leukocyten an der Ausscheidung ohne Zweifel eine der wichtigsten Funktionen des leukocytären App. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 110—13. [8/7.*].)

DÜSTERBEHN.

A. A. Kuliabko, *Über das Ureïn des Dr. Moor und seine physiologischen Wirkungen.* Unter dem Namen „Ureïn“ hat W. OVID MOOR ein Prod. beschrieben, welches durch Extraktion des bei 50° eingedampften Harnes mit absol. A., Fällen des alkoh. Auszuges mit alkoh. Oxalsäurelsg. in Eiseskälte (Beseitigung des Harnstoffes) und Abdest. des A. bei 50° gewonnen wird. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl von bitterem Geschmack, großer Toxizität und der Fähigkeit, $KMnO_4$ bereits in der Kälte zu zersetzen. Dies „Ureïn“ hält MOOR für die Ursache der Urämie. Vf. zeigt nun, daß das Ureïn kein einheitlicher Stoff, sondern eine Kreatinin, Pigmente und anorganische Salze enthaltende gesättigte Harnstofflsg. ist. Daneben müssen allerdings Substanzen vorhanden sein, die $KMnO_4$ schon in der Kälte reduzieren, und die die Giftwirkungen des „Ureïns“ verursachen. Vf. hält den von POUCHET aus Harn gewonnenen und als „matière extractive de l'urine“ bezeichneten Sirup für fast identisch mit MOOR's Ureïn, vor welchem der erstere die größte Reinheit voraus habe. Die Prodd. von MOOR u. POUCHET sind vor allem dadurch interessant, daß

sie die giftigen u. die reduzierenden Eigenschaften des normalen Harns in konzentriertester Form enthalten. Zum Schlusse beschreibt Vf. die bei Fröschen u. Kaniichen nach subkutaner und intravenöser Injektion des „Ureins“ auftretenden Intoxikationserscheinungen. (Bull. Acad. St. Pétersb. 13. 489—508. 16/7. [13/12. 1900.]

BURIAN.

W. Ovid Moor, *Weitere Untersuchungen über Urein, den hauptsächlichsten organischen Bestandteil des menschlichen Harns.* Im Gegensatz zu KULIABKO (vergl. vorsteh. Ref.), der das „Urein“ des Vf.'s für ein Gemenge hält, dessen Hauptanteil in quantitativer Hinsicht durch Harnstoff gebildet wird, sieht Vf. im „Urein“ einen wohlcharakterisierten Körper. Zur Darst. des Ureins verfährt Vf. jetzt folgendermaßen: Der Harn wird bei 45—50° zum dicken Sirup eingedampft, dann in der Kälte in A. aufgenommen. Die dekantierte alkoh. Lsg. wird mit gepulverter Tierkohle geschüttelt und dann bei 40—45° eingedampft. Nach der vollständigen Verjagung von A. und W. wird der Rückstand mit Eis gekühlt und mit eiskaltem A. versetzt. Von den ausgeschiedenen Harnstoffkrystallen wird dekantiert, die alkoh. Lsg. wiederum bei 40—45° abgedampft und die soeben beschriebene Prozedur mehrmals wiederholt. Schliesslich wird der letzte Rückstand noch für 24 Stunden in Eis gestellt. Das so erhaltene Urein ist ein goldgelbes Öl; es soll vier- bis fünfmal mehr Kohlenstoff enthalten als der Harnstoff und die Hauptmenge der N-haltigen Harnbestandteile ausmachen. Mit POUCHER's „matière extractive de l'urine“ ist das Urein nach der Ansicht des Vf.'s nicht identisch. (Bull. Acad. St. Pétersb. 14. [16/5.*] Rom. — Sep. v. Vf.)

BURIAN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Carlo Formenti, *Analysen angeblicher italienischer Bauxite.* Man nahm bisher an, dafs auch in Italien, speziell in Calabrien sich *Bauxite* finden. FR. SALMOIRAGHI wies bereits die Irrigkeit dieser Annahme nach, und auch Vf. bestätigt, dafs sich in Italien keine abbauwürdigen Vorkommnisse von Bauxiten finden. Die von ihm untersuchten angeblichen Bauxite — Vf. beschreibt eingehend die benutzten analytischen Methoden — ergaben folgende Zahlen in Prozenten:

Proben	1.	2.	3.	4.
Gewichtsverlust bei 100°	6,390	15,220	6,940	9,376
Gewichtsverlust bei der Veraschung	—	2,361	—	2,945
SO ₃	—	0,256	—	0,781
SiO ₂	64,494	50,739	72,886	53,023
Fe ₂ O ₃	4,544	8,481	5,258	14,655
Al ₂ O ₃	16,747	12,118	14,224	15,349
CaO	—	3,170	Spuren	1,161
MgO	—	Spuren	„	0,723
Unbestimmte Substanzen .	7,825	7,655	0,692	1,987

Sie enthalten die für Bauxite charakteristischen Bestandteile ja zum Teil, aber in weit geringeren Mengenverhältnissen, als diese. (Gaz. chim. ital. 31. I. 452—55. 3/7. 1901. [Dezember 1900.] Mailand. R. Scuola superiore d'agricoltura.) ROTH.

A. Lacroix, *Über den Tephroit der Hautes-Pyrénées.* Vf. fand in der Nabias-Mine bei Aderville Körner und winzige Krystallaggregate von Tephroit inmitten devonischer Kalkschichten, deren Mn-Reichtum sich durch das Auftreten von Manganspat, Rhodonit u. Friedelit zeigt. Die kaum 1½ mm überschreitenden Tephroit-

körner sind dunkelbraun, durchsichtig oder durchscheinend, weisen die Krystallformen und die optischen Eigenschaften der Mn-haltigen Glieder der Olivvingruppe auf und gelatinieren sehr leicht in HCl. Der *Viellaurit* LIENEAU's stellte sich als Gemenge von 51 Tln. Manganspat und 49 Tln. Tephroit, der *Torrensit* desselben Autors als Gemenge aus 45 Tln. Manganspat und 51 Tln. Rhodonit heraus. (Bull. du Mus. d'hist. nat. Paris 1899. 258—60; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 57. Ref. SOMMER-FELDT.) HAZARD.

E. Manasse, *Stilbit und Foresit im Elbaner Granit*. Der *Stilbit* überkrustet als gelblichweiße aus radiärangordneten Kryställchen bestehende M. die Drusenmineralien (Turmalin etc.). Mittlere Zus. 1. Der Formel $H_4(Na_2 \cdot Ca)Al_2Si_2O_{18} \cdot 4H_2O$ entsprechende Zahlen unter 1a. 11,87% des W. entwichen unter 250°, 5,68% bei höherer Temperatur. Bei einem anderen Vers. entwichen an W. 1,09% im Exsikkator nach 12 Tagen, 2,30% bei 100—110°, 7,84% bei 180—185°, 11,87% bei 250 bis 255°, 14,80% bei 350°, 17,55% beim Glühen. Zum Teil wird das W. wieder aufgenommen. Bis 235° gingen in einem Falle 11,72% W. weg, die in 24 Stunden bis auf 2,79% wieder aufgenommen wurden. Nach dem Glühen wurde fast kein W. mehr aufgenommen, das Pulver zeigte keine Krystallform und keine Einw. auf das polarisierte Licht. — Kugelige u. büschelförmige Krystallgruppen besaßen die mittlere Zus. 2. Wasserverlust 1,07% im Exsikkator nach 7 Tagen, 1,84% bei 75°, 3,73% bei 115—120°, 4,97% bei 180°, 9,93% bei 245°, 12,92% bei 340—345°, 14,93% bei Glühhitze. Das W. wird außer nach dem Glühen ganz oder teilweise wieder aufgenommen. Offenbar liegt ein SiO_2 -reicher *Desmin* vor. — *Foresit* bildet stets schneeweiße Krusten oder auch sehr dünne Tafeln, meist auf Turmalin, selten auf Orthoklas und Quarz. D. 2,09, Zus. 3., der Formel $12SiO_2 \cdot 4Al_2O_3 \cdot 2CaO(Na_2O) \cdot 13H_2O$ unter 3a. Wasserabgabe: 8,21% bei 260°, 8,11% über 260°. Vf. vermutet Isomorphismus mit dem *Desmin*, wobei H des *Desmins* durch die einwertige Gruppe $Al(OH)_2$ ersetzt wird. Nach durchgeführten Analysen der Granitverwitterungsprodd. besteht wohl kein Zweifel, daß die *Stilbit*mineralien der Zers. des Orthoklasses ihre Entstehung verdanken und ebenso vielleicht noch einige andere Zerolithe, während andere sekundäre Mineralien der Drusen aus anderen primären hervorgegangen sind, so *Castor* u. vielleicht auch *Pollux* aus *Lepidolith* u. *Turmalin*, und jene haben ihrerseits wieder *Hydrocastorit* und *Desmin* geliefert, die sie inkrustieren.

	H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Summe
1.	17,75	56,59	17,73	7,03	1,73	—	100,83
1a.	17,20	57,64	16,25	8,91		—	100,00
2.	14,94	61,51	15,01	6,74	1,91	—	100,11
3.	16,66	48,93	27,56	5,16	1,14	Sp.	99,45
3a.	15,83	48,98	27,62	7,57	—	—	100,00.

(Atti Soc. tosc. d. Scienze nat. Pisa. Memorie. 17. 27 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 28—31. Ref. M. BAUER.) HAZARD.

A. Gawalowski, *Untersuchung einiger industriell verwertbarer Mineralien*. In einer Einsattelung zwischen zwei Basaltkegeln bei Kaaden in Nordböhmen wurde ein *grünerdeähnlicher Lehm* oder Letten gefunden. Nach Analyse 1. liegt zwar keine eigentliche Grünerde vor, doch soll man in größerer Tiefe thatsächlich auf *Glaukonit*, bezw. *Seladonit* gekommen sein. Die Verwendung des chloritischen Mergels zu Cement und hydraulischem Kalk ist naheliegend. D. bei einem Gehalt von 26,6% W. 1,8, lufttrocken 2,5. — Ein angeblicher Kalkstein aus Südmähren ist nicht solcher, sondern zeigt schiefrigen Bruch u. ein perlmutterblättriges, glimmerblättchenartiges Gefüge. D. 2,6, Härte 4—5. Zus. 2. Ausgezeichnetes Material für hydraulischen Kalk.

	H ₂ O	H ₂ O (gebunden)		SiO ₂ u. in HCl unl.		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	
1.	26,6	3,0		59,5		4,2	1,1	
2.	—	—		31,4		4,3	—	
	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	CaCO ₃	MgCO ₃	CaSO ₄
1.	1,0	1,6	Sp.	3,0	Sp.	—	—	—
2.	—	—	—	—	—	54,6	2,2	7,5.

(Österr. Chemiker-Ztg. 4. [Neue Folge] 326—27.)

ETZOLD.

A. F. Rogers, *Mineralogische Notizen. Calcit*. Krystalle mit der seltenen Pyramide der zweiten Ordnung {8·8·16·3} wurden in der Bleiregion am oberen Mississippi beobachtet. An einem Calcit aus der Seguache Co., Colorado, wurde die neue Form $k\{49\cdot41\cdot90\cdot8\}$ gemessen. An einem solchen von Frizington, England, dominierte die neue Pyramide II. Ordnung $x\{5\cdot5\cdot10\cdot1\}$. — *Bleiglanz* fand sich mit Sphalerit und Calcit vereint auf einer Stufe unbekannter Herkunft u. wies die neue Form {13·1·1} auf. — *Leadhillit* bildete, mit Linarit und Caledonit vereint, matt seegrüne, kurze Prismen oder dicke Tafeln von hexagonalem Habitus in den Cerro Gordo Mines, Inyo Co., Cal. Er löst sich unter Aufbrausen in HNO₃ und hinterläßt einen weissen Rückstand. — *Linarit* u. ebenso *Caledonit* kommt aufser an dem eben genannten Ort in den Vereinigten Staaten noch in der Alice Mine, nahe Butte City, Mont., u. in der Daly Mine, Park City, Utah, vor. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 12. 42—48. Columbia University. New-York.)

ETZOLD.

L. Jatschewski, *Die Alibertsche Graphitlagerstätte auf dem Botogolskij-Golex*. Die Lagerstätte ist seit 1838 bekannt, 1848 von ALBERT gekauft, 1858 auflässig geworden. Die nächste Umgebung setzt sich aus wechsellagernden oft überkippten Biotitgneisen, Glimmer-, Thon-, Kieselschiefern und graphit- und graphitreichen Kalksteinen zusammen, während der Berggipfel selbst aus graphithaltigem Nephelinaugitsyenit besteht. Der Graphit des letzteren nun ist stets mit Augit assoziiert und bildet kleine Häufchen oder Körnchen, nie Krystalle. Augit und Graphit bilden gegenseitig u. beide zusammen im Nephelin Einschlüsse. Der Feldspat ist Orthoklas und Mikroklin, Orthoklas- und Mikroklinperthit. Das ganze Gestein steht dem Laurvikit nahe und schließt Schollen grobkörnigen Kalksteins ein. Der Schacht setzt in grobkörnigem Nephelinsyenit auf (Gemeingetheile: Mikroklin, Mikroperthit, Mikroklinperthit, Nephelin, Augit, Biotit, Hornblende, lokal viel Graphit, ferner Sodalith, Titanit, Pyrit; an einer anderen Stelle fehlt der Nephelin, u. Graphit überwiegt in Nestern u. Bändern alle anderen Gemeingetheile). Der Graphit gehört z. Tl. zum Graphit z. Tl. zum Graphitit im Sinne LUZ's. D. schwankt zwischen 2,06 u. 2,401. Im O-Strom verbrennt er ziemlich schnell, im Bunsenbrenner verlor er in einer Stunde 17,24⁰/₁₀₀, in einer Sodaschmelze in der nämlichen Zeit 16,31⁰/₁₀₀. Diese Umstände bestimmen Vf., entgegen WEINSCHENK die Trennung von Graphit und Graphitit beizubehalten und auch dem Schungit INOSTRANZEFF's und Graphitoid SAUER's Existenzberechtigung zuzusprechen. Graphit sei ausschliesslich die krystallinische Varietät, Graphitit eine Kollektivbezeichnung der graphitähnlichen Substanzen, die kein Aufblähungsvermögen besitzen und sich in Oxydationsmitteln nicht lösen. Der Graphit und Graphitit der ALBERT'schen Lagerstätte ist nach Vf. den vom Syenit durchbrochenen, kohlige Substanzen enthaltenden Kalken und krystallinen Schieferen entnommen, von denen einige geradezu als Graphitschiefer bezeichnet werden könnten. Die Möglichkeit einer anorganischen Entstehung wird nicht anerkannt. (Explorations géol. et minières le long du chemin de fer de Sibérie II. 19—56; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 74—77. Ref. Doss.)

HAZARD.

J. Lorié, *Die Brunnengase in den Niederlanden*. Die neuerdings auch industriell

verwerteten Brunnengase in Holland und Friesland steigen teils von selbst in die Höhe, teils werden sie mit W. ausgepumpt und von diesem durch „Separatoren“ getrennt. Das Brunnengaswasser stammt meist aus einer Tiefe von 25—32 m, seine Steighöhe liegt stets unter dem Spiegel des benachbarten höheren W.'s. Das Gas ist im W. absorbiert bis zu 6%. Das W. enthält immer NaCl, bisweilen auch Phosphorsäure und Alkalicarbonate. Das Gas besteht bis 86,5% aus Sumpfgas, CH₄, dann N, CO₂, H und CO. Zwei Analysen gaben:

CH ₄	CO ₂	N	O	K	CO
97,7*)	10,4	9,0	0,5	0,4	—
74,8	3,4	16,2	0,4	4,6	0,6

*) wohl 79,7.

Die Bohrtiefen liegen zwischen —12 und —80 m. Die Bodenart ist meist scharfer Diluvialsand oft mit Muschel-, auch Pflanzenmassen. Muschelreste finden sich stets, und aus der Zers. von Muscheltieren dürfte das Gas stammen. Möglich wäre auch eine Entstehung aus Cellulosegärung, da die Gasbrunnen geographisch mit dem großen Moorgebiet zusammenfallen. (Tijdschr. k. Nederl. aardrijkskundig Genotsch. Leiden. 1899. 35 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 84. Ref. GEINITZ.)

HAZARD.

F. Parmentier, *Über die intermittierende Quelle von Vesse in der Nähe von Vichy*. Diese durch Bohrung in der Tiefe von 115 m erschlossene Quelle ist innerhalb 25—27 Stdn. nur dreimal, und zwar je eine Stunde, in Thätigkeit, wobei sie nach einer stürmischen CO₂-Entw. in einer 7—8 m hohen Wassersäule je 18—20000 l 31° w. W. folgender Zus. liefert:

Mineralrückstand	5,354	Eisenoxydul	0,002
Freie CO ₂	1,046	Kalk	0,135
Gebundene CO ₂	3,691	Magnesia	0,048
Salzsäure	6,352	Kali	0,117
Schwefelsäure	0,147	Natron	2,778
Arsensäure	0,0015	Lithion	0,008
Phosphorsäure	0,003	Thonerde	Spuren
Kieselsäure	0,0775	Organische Substanz	—

Das W. ist völlig steril und bleibt, in Flaschen gefüllt, klar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 120—21. [8/7.*].) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

H. Pellet, *Bestimmung der Phosphorsäure des Ammoniumphosphomolybdats*. Gegenüber LEDOUX (C. 1901. I. 134) weist Vf. darauf hin, daß er in mehreren Arbeiten die von LEDOUX aufgestellten Bedingungen zur Erlangung eines reinen Ammoniumphosphomolybdats genau angegeben habe. Die Vorteile des Fällens in der Kälte unter 1/2-stündigem Rühren mit einem besonderen App. gegenüber dem Fällen im sd. Wasserbade, von denen LEDOUX redet, kann Vf. nicht einsehen und befürchtet, daß bei Ggw. von viel Fe und anderen Verunreinigungen wenig P₂O₅ in der Kälte nicht vollständig ausgefällt werde. — Anhangsweise befürwortet Vf. nochmals, P₂O₅ als Ammoniumphosphomolybdats zur Wägung zu bringen und nicht erst in Mg₂P₂O₇ überzuführen, da die Genauigkeit der Bestimmung dadurch nur beeinträchtigt werde. (Ann. Chim. anal. appl. 6. 248—51. 15/7.) HEFELMANN.

A. Hollard, *Bestimmung des Silbers in schwefelhaltigen Mineralien*. Das Erz wird mit einem Gemisch von Königswasser u. H₂SO₄ zers. u. die Lsg. zur Trockne

gebracht, wobei aller S als SO_2 entweicht. Man kann mit einer sehr kleinen Menge des Säuregemisches sehr große Mengen Schwefelerz zers. und den Verdampfungsrückstand mit wenig HCl enthaltender HNO_3 aufnehmen, AgCl abfiltrieren u. elektrolytisch zu Ag reduzieren. — 1. Bestimmung des Ag in Ag -armem Kupferkies. Man zers. 100 g Kies mit einer Mischung von 100 ccm konz. H_2SO_4 und 300 ccm Königswasser (3 Vol. 36° HNO_3 und 1 Vol. 22° HCl). Man raucht das Säuregemisch bis zum fast völligen Verschwinden der dicken weißen H_2SO_4 -Dämpfe ab und nimmt den Rückstand mit einer Mischung von 75 ccm W. , 5 ccm HCl und 20 ccm HNO_3 auf. Das Unlösliche, das alles Ag enthält, wird abfiltriert, mit h. W. ausgewaschen. Alsdann l. man das AgCl mit KCN -Lsg., filtriert, verd. das Filtrat, das 2% KCN enthalten soll, auf 250 ccm und fällt Ag durch einen Strom von 0,05 Amp. aus; nach einigen Stunden ist die Fällung vollendet. Das elektrolytische Ag wird in 100 ccm einer 1 + 1 verd. HNO_3 gel., die Lsg. zur Verjagung der nitrosen Dämpfe aufgeköcht u. in derselben nach dem Erkalten Ag nach VOLHARD titrimetrisch bestimmt. Ist der Kupferkies stark Pb -haltig, so behandelt man den in Königswasser unl. Rückstand behufs Lsg. des PbSO_4 mit NaOH -Lsg. von 12° Bé. und extrahiert dann erst das AgCl mit KCN -Lsg. — 2. Bestimmung des Ag in Ag -armem Bleiglanz. 100 g Glanz werden mit 140 ccm HNO_3 u. 600 ccm W. gel., die Lsg., ohne zu filtrieren, mit einigen Tropfen konz. PbCl_2 -Lsg. versetzt und auf 80° erwärmt, bis sich der AgCl -Nd. zusammengeballt hat. AgCl wird abfiltriert, mit KCN -Lsg. ausgezogen und weiter wie unter 1. verfahren. (Ann. Chim. anal. appl. 6. 251—53. 15/7.)

HEFELMANN.

A. Biltéryst, Unterscheidung der Albumine, Syntonine, Albumosen und Peptone des Muskels. 1. *Lösliche Muskelalbumine.* Durch Extraktion mit k. W. aus knochen-, sehn- und fettfreiem Ochsenfleisch erhalten. — 2. *Lösliche Muskelsyntonine.* 100 g obigen Ochsenfleisches wurden h. in 100 g NaOH -Lsg. (D. 1,035) gel., die Lsg. $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, mit HCl neutralisiert u. filtriert. — 3. *Lösliche Muskelalbumosen.* 100 g Fleisch, 100 g W. , 5 g aktives Pepsin und 1 g HCl von 22° Bé. werden 8 Stunden bei 45° C. digeriert unter häufigem Umrühren; alsdann wird zum Sd. erhitzt, filtriert, mit Na_2CO_3 neutralisiert und nochmals filtriert. Die Lsg. enthält außer Albumosen noch Pepton, Extraktivstoffe etc. — 4. *Muskelpeptone.* Dargestellt wie unter 3. Zur Trennung von den Albumosen dient 95%ig. A. , wodurch letztere ausgefällt werden.

Zur Unterscheidung der Präparate aus Rindsmuskelfleisch können folgende Rkk. dienen:

Reagens	Albumine	Syntonine	Albumosen	Pepton
Löslichkeit in W.	teilweise l.	löslich	löslich	löslich
Löslichkeit in 95%ig. A.	unlöslich	unlöslich	unlöslich	zl.
Wärme	koaguliert beim Kochen	nicht koaguliert		
Essigsäure	Nd.	Nd.	kein Nd.	kein Nd.
HCl	Nd.	Nd.	kein Nd.	kein Nd.

Reagens	Albumine	Syntonine	Albumosen	Pepton
HNO ₃	Nd.	Nd., lösl. in der Wärme, entsteht beim Erkalten wieder	schwache Trübung, klärt sich in der Wärme, entsteht wieder beim Erkalten	kein Nd.
Ferrocyankalium und Essigsäure	Nd.	Nd.	schwache Trübung	kein Nd.
(NH ₄) ₂ SO ₄	Nd.	Nd.	Nd.	kein Nd.
Biuretreaktion		keine Rosafärbung		Rosafärbung, zeigt sich scharf in der alkoh. Lsg.

(Ann. Chim. anal. appl. 6. 241—43. 15/7. Brüssel.)

HEFELMANN.

A. J. Ferreira da Silva, *Über die Empfindlichkeit der Methoden zum Nachweis der Salicylsäure in den Weinen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 726—31. 20/7. — C. 1901. II. 446.)

HESSE.

Hans Proelss, *Beiträge zum Nachweis von Alkaloiden, Glucosiden und Bitterstoffen bei forensisch-chemischen Arbeiten.* III. Über die Widerstandsfähigkeit von Alkaloiden, Glucosiden und Bitterstoffen bei Fäulnisprozessen. (Fortsetzung von S. 236.) Es wurden je 500 g Fleisch u. Blut mit je 0,5 g Brucin + Strychnin, Morphin + Strychnin, Codein, Atropin, Veratrin, Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin u. 2 g Opium gemischt, die Mischungen in Gläsern 14 Tage der Luft ausgesetzt, die Gläser darauf in eine Kiste gepackt, letztere zugenagelt und etwa 20 cm tief in die Erde gegraben. Nach 4½ Monaten wurde die Kiste wieder ausgegraben, der zum Teil zers. Inhalt eines jeden Glases für sich durchgemischt und 100 g der M. zur Unters. verwendet. Nachweisen liefen sich sehr scharf: Strychnin, Brucin, Codein, Colchicin, Veratrin; schwach: Pikrotoxin, Digitalin, Opiumalkaloide, Morphin; nicht: Atropin. Die mit den faulenden MM. wieder gefüllten Gläser wurden von neuem in die Kiste gepackt u. vergraben. Nach weiteren 3½ Monaten liefen sich (in 200 g M.) noch nachweisen: Colchicin, Brucin, Veratrin, Strychnin, Codein und Morphin. Es ergab sich ferner, daß Strychnin und Brucin gut und leicht nebeneinander nachgewiesen werden können, und daß andererseits Strychnin u. Morphin wirklich gegenseitig die Rk. zu stören scheinen. — Daß Morphin hier so lange nachweisbar war, läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß bei diesen Verss. Morphin nur mit den Leichenteilen gemischt worden war, während es bei früheren Verss. zuerst in den lebenden Organismus eingeführt wurde. Es scheint dieser Umstand auch auf die Nachweisbarkeitsdauer der anderen Alkaloide von Einfluß zu sein. — Die Abhandlung enthält einen ausführlichen Litteraturnachweis über diesen Gegenstand. (Apoth.-Ztg. 16. 492—93. 13/7.)

DÜSTERBEHN.

H. Quantin, *Beobachtungen bei der Handelsanalyse des Weinstein.* Bei der französischen Kasseroleprobe (procédé à la casserole) findet ein Auskochen des Materials mit nachfolgender Wägung der aus der Lauge beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallmenge statt. Diese annähernde Bestimmung des Weinstein leistet für die Fabrikkontrolle gute Dienste und wird von Arbeitern ausgeführt. Es kommt alles auf den Kunstgriff an, genügend große Krystalle zu erhalten, die sich von der

Mutterlauge ohne wesentlichen Verlust trennen lassen, nämlich auf ein langsames Abkühlen. Unter Beibehaltung des Prinzips der Kasseroleprobe giebt Vf. eine Modifikation des Verf. an, wodurch das Trocknen und Wägen der Krystalle vermieden wird durch Titration der Lsg. des Materials u. der Mutterlauge von der Kasseroleprobe unter Berücksichtigung der Temperatur bei der Ausscheidung der Krystalle. (Ann. Chim. anal. appl. 6, 244—48. 15/7. Havre. Analyt.-chem. Lab.) HEFELMANN.

A. Biltéryst, Formaldehyd in der Milch. Versetzt man Milchproben behufs Konservierung mit zu viel Formalin, so läßt sich das Fett weder nach dem GERBER'schen Verf., noch nach dem PAE.-Verf. (L. LIEBERMANN's D. Ref.) isolieren. In diesem Falle muß man Ä. oder ein anderes Extraktionsmittel anwenden. Zur Konservierung der Milchproben für die Analyse genügen zwei Tropfen Formalin auf 250 cem Milch. Die polarimetrische Milchezuckerbestimmung muß vor dem Formalinzusatz ausgeführt werden. (Ann. Chim. anal. appl. 6, 253. 15/7. Brüssel.) HEFELMANN.

A. Partheil, Zur Kenntnis des Butterfettes. I. W. Peschges, Die kryoskopische Unterscheidung von Butter und Margarine. POURET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21, 738—40; C. 99. II, 540) fand bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung im RAOULT'schen App. für Butterfett ein mittleres Molekulargewicht von 640 und für Margarinefett ein solches von 840. Die aus Kokosöl dargestellte Vegetaline gab der Butter nahestehende Zahlen. Da hiernach der Unterschied im Molekulargewicht von Butter und Margarine 200 betragen und ein Gehalt von 15% Margarine in einer Butter die Molekulargewichtszahl um 30—35 über die bei der Butter beobachteten Maximalzahlen erhöhen würde, so hält POURET die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Zweifelsfällen für den Nachweis einer Butterfälschung für entscheidend. Aus den Grenzwerten für die KÖTTSTORFER'sche Zahl bei Butter von 220 u. 240 ergibt sich das Molekulargewicht des Butterfettes zwischen 716 und 763, aus der KÖTTSTORFER'schen Zahl bei Margarine zwischen 192 u. 200 berechnet sich ein Molekulargewicht zwischen 840 und 875. Wären die POURET'schen Mittelwerte tatsächlich zutreffend, so müßte das Butterfett chemisch wesentlich anders konstituiert sein u. könnte unmöglich aus Triglyceriden bestehen. Als Lösungsmittel verwendete Vf. wie POURET Bzl. Sowohl bei Butterfett wie bei Margarine ergaben sich hierbei um rund 100 niedrigere Werte für das Molekulargewicht, als aus der KÖTTSTORFER'schen Zahl. Hiernach ist nicht zu schließen, daß das Butterfett chemisch anders konstituiert sei, als das Margarinefett. Wahrscheinlich scheiden sich bereits vor dem E. des Bzl. Teile des gel. Fettes aus. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, bestimmte Vf. das Molekulargewicht beider Fette nach BECKMANN's Siedemethode mit Bzl. als Lösungsmittel. Diese gefundenen Molekulargewichte waren noch niedriger als die nach der Gefriermethode erhaltenen. Dagegen wurden bei beiden Fetten normale Werte erhalten, als nach der Siedemethode Ä. als Lösungsmittel verwendet wurde. Ein Unterschied zwischen beiden Fetten, wie ihn POURET gefunden haben will, tritt aber nicht in die Erscheinung. Die erheblich bequemere bestimmbarere KÖTTSTORFER'sche Zahl für die Unterscheidung von Butter und Margarine leistet sehr viel mehr als die von POURET empfohlene Molekulargewichtsbestimmung, weil sie wenigstens scharfe Analysenzahlen liefert. (Arch. der Pharm. 239, 358—63. 6/7. [14/5.] Bonn.)

HEFELMANN.

Karl Windisch, Ergebnisse der Untersuchung reiner Naturweine des Jahres 1899. Die Analysen beziehen sich meist auf Weine großer Weingüter aus guten Lagen, die in ihrer chemischen Zus., ihrer Qualität und ihrem Wert vielfach weit über den zu erwartenden Durchschnittsweinen des Jahres 1899 stehen. Außerdem sind sämtliche Weine Jungweine nach dem ersten Abstiche von der Hefe und deshalb nicht völlig durchgegoren, so daß sie ausnahmsweise bis zu 1,96 g Zucker in

100 ccm enthalten. Untersucht wurden 39 Weißweine, davon 29 aus dem Rhein- u. Maingau, 8 aus dem Moselthal u. 2 aus Unterfranken, außerdem 2 Rotweine. Die in der Regel säurereichen Moselweine enthielten mit 2 Ausnahmen freie Weinsäure, wenig Extrakt und namentlich wenig Asche. — Der Extrakt nach Abzug der Gesamtsäure bleibt durchweg weit über der gesetzlichen Grenze von 0,1 g in 100 ccm, ebenso der Extrakt nach Abzug der nicht flüchtigen SS. weit über 1,1 g in 100 ccm. Der Säurerest nach MÖSLINGER (nicht flüchtige S. minus freie Weinsäure und die Hälfte der halbgebundenen Weinsäure) ist meist sehr hoch und bleibt weit über der von MÖSLINGER angegebenen Grenzzahl von 0,28 g in 100 ccm Wein. Auf 100 Tle. Extrakt kommen 6,5—9,7 Teile Asche, auf 100 Teile A. 5,6—14,4 Teile Glycerin. Bei 5 Proben konnte der Vergleich der Moste und der aus ihnen gewordenen Weine durchgeführt werden. Entsprechend der bekannten Erfahrung betrug der Alkoholgehalt des Weines, ausgedrückt in g in 100 ccm, annähernd den 10. Teil des Mostgewichts, ausgedrückt in Grad ÖCHSLE. Die Säureabnahme während der Vergärung und Lagerung bis zum 1. Abstich schwankte innerhalb sehr weiter Grenzen von 15 bis 53%. (Z. Unters. Nahr.-Genusm. 4. 625—31. 15/7. Geisenheim. Önochem. Vers.-Stat.)

HEFELMANN.

A. Jaboin, *Über eine neue Art der graphischen Darstellung von Harnanalysen.* Vf. ordnet die Kurve an einem Schema an, dessen Ordinaten die Prozentzahlen von 0—290%, und dessen Abscissen durch das Volum, den Rückstand, die Mineralstoffe, die Acidität, den N, Harnstoff, die P_2O_5 , das Chlor und Urobilin gebildet werden. Die n. Zus. des Harns wird durch eine horizontale Linie bezeichnet, die mit der Ordinate 100% zusammenfällt. Die bei den Analysen des betr. Harns erhaltenen Maxima und Minima für die einzelnen Bestandteile werden in das Schema so eingetragen, daß die Maxima durch eine zusammenhängende, und die Minima durch eine unterbrochene Kurvenlinie kenntlich gemacht werden. Auf diese Weise läßt sich nicht nur die absolute, sondern auch die relative Vermehrung oder Verminderung der einzelnen Harnbestandteile sofort überblicken. (J. Pharm. Chim. [6.] 14. 50—54. 15/7. Paris.)

PROSKAUER.

O. Freund, *Zur Methodik des Peptonnachweises im Harn und in den Fäzes.* Nach SALKOWSKI (Berl. klin. Wchschr. 34. 353; C. 97. I. 1133) kann man bei Ggw. von Urobilingehalt des Harnes die Biuretrk. erhalten u. somit Albumosen („Pepton“) im Harn irrtümlich vermuten. Die Entfernung des Urobilins mit Bleizucker, Bleiessig, Tierkohle oder Amylalkohol ist nach demselben Autor von keinem Erfolg, weil das Urobilin nur unvollkommen beseitigt wird, dann aber auch Verluste an Albumosen (Peptonen) eintreten. — Wenn man nach BANG verfährt (Fällen mit 8 g $(NH_4)_2SO_4$ auf 10 ccm Harn in der Wärme, Zentrifugieren, Zerreiben des Nd. mit A., Lösen des in A. unl. Teiles, mit dem man dann die Biuretrk. anstellt), so soll man nach Vf. dann, wenn nach der Fällung mit $(NH_4)_2SO_4$ ein rotes Alkoholextrakt erhalten wird, welches die charakteristischen Spektralfarben des alkal. Hämatorporphyrins giebt, zuerst den Harn mit $BaCl_2$ fällen; Urobilin u. Albumosen werden dabei nicht abgeschieden, wohl aber das Hämatorporphyrin. Uroerythrin-, urocoeseinhaltige und ikterische Harnen geben keine Biuretrk.

Da ein Gehalt an $(NH_4)_2SO_4$ die Empfindlichkeit der Biuretrk. beeinträchtigt, eine Kombination von Bleiacetatfällungen aber die Abscheidung von Urobilin ermöglicht, ohne einen mehr als unwesentlichen Verlust an Albumosen mit sich zu bringen, so versetzt man 10 ccm Harn mit 2—3 Tropfen 20%iger Essigsäure, fügt 5 ccm 20%iger Bleizucker- oder Bleiessiglg. zu, kocht auf und filtriert warm. Zum Filtrate wird, solange ein Nd. entsteht, Kalilauge zugegeben, dann einmal aufgeköcht und filtriert. Dieses Filtrat ist urobilinfrei; man stellt mit ihm die Biuretrk. an. Vf.

hat an Lsgg. von Wittepepton untersucht, ob und in welcher Menge bei diesem Vorgange Albumosen im Nd. bleiben oder zu Grunde gehen. Er untersuchte den Nd., der durch Fällung der essigsäuren Lsg. des Wittepeptons mit Bleizucker u. Erhitzen entsteht, u. denjenigen, der durch Zusatz von Lauge im Filtrate des Bleind. sich bildet. Die Durchführung obiger Methode ist mit einem Verluste an Biuretgebender Substanz nicht verbunden, welcher die Probe etwa beeinträchtigen könnte. Das Verf. schützt auch vor Täuschungen mit Eiweiß, da selbst größere Mengen davon im ersten Nd. verbleiben. Selbst bei Ggw. von Uroerythrin, Urocosein, Gallenfarbstoffen und Hämatoporphyrin erhält man ein wasserhelles, farbloses Filtrat. — Das gleiche gilt für Fäzes; dieselben enthalten im n. Zustande keine albumosenartige Substanz. Ggw. von Urobilinogen täuscht eine Biuretrk. nicht vor; dieses kann auch durch Jod oder N_2O_3 in Urobilin übergeführt werden, welches man dann in obiger Weise entfernt. (Centr.-Bl. f. inn. Med. 22. 647—51. 6/7. Wien. Pathol. Chem. d. Rudolfstiftung.)

PROSKAUER.

Otto Folin, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn*. Ein bequemes und kurzes Verf., die quantitative Aufspaltung des Harnstoffs in CO_2 und NH_3 zu bewirken, ist nach dem Vf. das folgende: Krystallisiertes Magnesiumchlorid, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, schmilzt in seinem Krystallw. bei $112-115^\circ$ zu einer Lsg., die bei 160° sd. und in diesem Zustand Harnstoff binnen einer halben Stunde vollständig in NH_3 und CO_2 zu spalten vermag. 3 ccm Harnstofflg. werden mit 2 ccm konz. HCl und 20 g Magnesiumchlorid versetzt und an einem Rückflußrohr 10 Minuten lang (bis zur Entfernung des W.) lebhaft, hierauf 25—30 Minuten lang in mäfsigerem Grade gekocht. Das Gemenge wird sodann verd. und unter Zusatz von Talk alkalisch gemacht und destilliert; aus der abdestillierten NH_3 -Menge läßt sich die Harnstoffmenge berechnen. — In reinen Harnstofflgg. giebt die Methode gute Resultate. Auch für den Harnstoffgehalt des Harns erhält man nach obigem Verf. selbst ohne vorherige Beseitigung der dem Harnstoff beigemengten Substanzen zuverlässige Werte. Will man ganz sicher gehen, so verwendet man nicht direkt den Harn, sondern das bei der MÖRNER-SJÖQVIST-Methode erhaltene nur mehr Harnstoff enthaltende Filtrat; dasselbe wird eingedampft und dann nach obigem Verf. weiter behandelt. Weniger rätlich ist es, die dem Harnstoff im Harn beigemengten Stoffe durch Phosphorwolframsäure nach dem Vorgange von PFLÜGER-GUMLICH zu beseitigen, weil hierbei Harnstoff mit ausgefällt werden kann, selbst wenn der Harn bis auf einen Harnstoffgehalt von 0,9% verdünnt worden ist. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 504—14. 6/7. [4/5.] Waverley, Mass. Chem. Lab. d. „MC LEAN-Hospital“ f. Irrenkranke.) BURIAN.

Otto Folin, *Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks im Harn*. Wird Harnstofflg. längere Zeit mit gebrannter Magnesia gekocht, so findet eine geringfügige Zers. des Harnstoffs statt; dieselbe verläuft anscheinend recht gleichmäfsig, so daß anfänglich in gleichen Zeiträumen stets die gleiche Menge NH_3 aus dem Harnstoff entsteht. Diese auch von BERTHELOT hervorgehobene Thatsache läßt sich experimentell leicht nachweisen. Kocht man deshalb NH_3 -haltige Harnstofflg. oder Harn 45 Minuten lang mit MgO, wobei die Gesamtmenge des präformierten NH_3 und etwas NH_3 aus dem Harnstoff überdestilliert, und kocht man hierauf den Destillationsrückstand nochmals die gleiche Zeit lang, wobei nun nur mehr das aus dem Harnstoff stammende NH_3 übergeht, so erhält man den Wert des präformierten NH_3 , wenn man die bei der zweiten Dest. übergegangene NH_3 -Menge von der bei der ersten Dest. erhaltenen abzieht. Bei einer mit NH_4Cl versetzten Harnstofflg. erhielt Vf. auf diese Weise den richtigen Wert und bei Harn dieselbe Zahl, wie nach dem Verf. von SCHLÖSING. Zu Harn zugesetztes NH_4Cl wurde quantitativ wiedergefunden. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 515—17. 6/7. [4/5.] Waverley, Mass. Chem. Lab. d. „MC LEAN-Hospital“ f. Irrenkranke.)

BURIAN.

Otto Folin u. Phil. A. Shaffer, *Über die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn*. Das von FOLIN (Ztschr. physiol. Ch. 24. 224; C. 98. I. 351) zur Bestimmung der Harnsäure im Harn angegebene modifizierte HOPKIN'sche Verf. ist seither von WÖRNER (Ztschr. physiol. Ch. 29. 70; C. 1900. I. 318) und von JOLLES (Ztschr. physiol. Ch. 29. 222; C. 1900. I. 1105) nachgeprüft und als nicht ganz verlässlich befunden worden. Die Vf. anerkennen die Berechtigung einiger von den Einwänden, die gegen FOLIN's Methode erhoben wurden. Zu beachten ist vor allem, daß der Harn nach dem Zusatz von 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NH_3 nicht bloß zwei, sondern 12—24 Stunden stehen muß, damit die Ammoniumuratfällung vollständig werde. Auf diese Weise erhält man indessen nach FOLIN's Verf. stets etwas, ja manchmal sogar erheblich höhere Werte als nach der Methode von SALKOWSKI-LUDWIG. Dies beruht auf der Mitausfällung eines Körpers, der schon in saurer Lsg. durch 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gefällt wird und somit bei saurer Rk. von der Harnsäure getrennt werden kann. Da der Körper sich schwer abfiltrieren läßt, so muß in der sauren Lsg. gleichzeitig noch ein anderer Nd., z. B. von Uranphosphat, erzeugt werden. Die FOLIN'sche Methode ist deshalb folgendermaßen zu modifizieren: 500 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 5 g Uranacetat u. 60 ccm 10%ige Essigsäure werden mit 650 ccm W. gel. 75 ccm dieser Lsg. werden mit 300 ccm Harn gemischt; die Mischung wird 5 Minuten lang stehen gelassen u. dann durch ein Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wird zu einer Doppelbestimmung verwendet, indem zweimal je 125 ccm desselben mit 5 ccm konz. NH_3 versetzt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen werden; dann wird das abgeschiedene Ammonurat filtriert und in der bekannten Weise mit Kaliumpermanganat titriert. Die auf diese Art erhaltenen Resultate stimmen mit den nach SALKOWSKI-LUDWIG gewonnenen gut überein. (Ztschr. physiol. Ch. 32. 552—72. 6/7. [24/5.] Waverley, Mass. Chem. Lab. d. „MC LEAN-Hospital“ f. Irrenkranke.)

BURIAN.

Julius Tóth, *Neue Methode zur Bestimmung des Nikotins im Tabak und in den wässerigen Auszügen der Tabakblätter*. (Chem.-Ztg. 25. 610. 17/7. Lab. d. Kgl. ungarisch. chem. Landesanstalt. — C. 1901. I. 973.)

HESSÉ.

Richard Kissling, *Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinmassen und Handelsparaffin*. Vf. führt das von ihm früher (Chem.-Ztg. 22. 209; C. 98. I. 1005) angegebene Verf. am zweckmäßigsten u. einfachsten in folgender zuverlässigen Weise aus: In ein starkwandiges Bechergläschen bringt man etwa 10—30 g geschm., völlig klares Paraffin (oder Ceresin, Paraffinmasse, Talg etc.), so daß beim Umrühren der geschm. M. mittels eines Thermometers die Kugel des letzteren sich stets noch einige Millimeter unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Als Thermometer benutzt Vf. bei gewöhnlichen Handelsparaffinen, F. 50—60°, das dem amtlichen Petroleumprober beigegebene Wasserbadthermometer, bei Paraffinmassen das Ölthermometer desselben App. Die Länge des Thermometers soll nicht mehr als 200 mm betragen. Das mit Paraffin etc. beschickte Becherglas wird durch Erwärmen, resp. Abkühlen auf die ca. 10° über dem E. der betreffenden Substanz liegende Versuchstemperatur gebracht u. in ein mit W. von gleicher Temperatur beschicktes Becherglas eingesetzt, dessen Durchmesser etwa 10 mm größer ist, als der des ersteren. Man rührt alsdann die zu prüfende geschm. M. mit dem Thermometer so lange gleichmäßig um, bis die Ausscheidung von Flocken beginnt, und die in diesem Moment abgelesene Temperatur gilt als Erstarrungstemperatur. (Chem. Rev. Fett-u. Harz-Ind. 8. 141—42. Juli.)

ROTH.

G. Giorgis u. G. Feliciani, *Beitrag zur technischen Analyse und zum Weichmachen des Kesselspeisewassers*. Antwort auf die Bemerkungen von G. GIANOLI. Vf. verweisen GIANOLI, der (L'industria 13. 346—48) die von ihnen angegebene

Methode (Gaz. chim. ital. 29. I. 152; C. 99. II. 458) für unpraktisch hält, auf die Arbeit von CARNEVALI (Staz. sperim. agrar. ital. 33. 365; C. 1900. II. 1212), der die Methode der Vff. für die beste zur Bestimmung der gesamten und permanenten Härte des W. erklärt hat. Im weiteren Teil der Arbeit beschäftigen sich Vff. eingehend mit den übrigen von GIANOLI erhobenen Einwänden. (Gaz. chim. ital. 31. I. 416—25. 3/7. [1/1.] Rom. Chem. Lab. der Scuola per gl'Ingegneri.) ROTH.

Otto H. Klein u. S. F. Peckham, *Weitere Notizen über Cementprüfung*. Vff. haben früher (J. Soc. Chem. Ind. 19. 644—45; C. 1900. II. 648) den Vorschlag gemacht, Cement ohne jedes Trocknen u. weiteres Zerkleinern in derselben Beschaffenheit zu analysieren, wie er der physikalischen Prüfung unterworfen wird, und haben die Behauptung aufgestellt, daß sich die wirksamen Bestandteile des Cements in 10%ig. HCl vollkommen lösen. In der vorliegenden Abhandlung besprechen Vff. die gegen ihre Ausführungen erhobenen Einwände u. halten die l. c. ausgesprochenen Ansichten in vollem Umfange aufrecht. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 539—44. 29/6. [24/5.*] New-York.) ALEXANDER.

Technische Chemie.

C. H. Volney, *Die Fabrikation von Salpetersäure. I. Teil*. Vf. bespricht die im Verlauf der letzten 30 Jahre bei der Fabrikation von Salpetersäure eingeführten Verbesserungen. Dieselben betreffen fast ausschließlich die Konstruktion des Kühl- u. Regeneratorapp., während die Retorten nur unwesentliche Veränderungen erlitten haben. Ebenso ist die Zers. von Natriumnitrat durch Schwefelsäure die einzige Darstellungsmethode für Salpetersäure geblieben. Alle Verbesserungen an den Apparaten bezwecken, die Ausbeute der theoretischen möglichst nahe zu bringen. Vf. bespricht sodann die Verf. von GUTTMANN u. VALENTINER und weist darauf hin, daß, wenn auch die gebildete HNO_3 in vacuo niedriger siedet, deshalb die Zers. des Salpeters in vacuo nicht bei niedrigerer Temperatur stattzufinden braucht, als bei gewöhnlichem Druck. Um zu ermitteln, ob die Zers. in vacuo bei niedrigerer Temperatur erfolgt, destillierte Vf. 100 g trockenes Natriumnitrat mit 110 g konz. H_2SO_4 bei einem Druck von 300 mm. Zwischen 45—77° destilliert Monohydrat über, während die Temperatur des Retorteninhaltes 65—100° beträgt. Dann ist die erste Phase der Einw. von H_2SO_4 auf NaNO_3 beendet, und die Retorte enthält neben unzersetztem Nitrat ein flüssiges Natriumpolysulfat, das in zweiter Phase auf das noch vorhandene Natriumnitrat einwirkt, während die Temperatur des Retorteninhaltes von 100—129° ansteigt. Die in zweiter Phase gebildete Salpetersäure besteht aus fast reinem Monohydrat. Bei einem Druck von 760 mm finden die entsprechenden Rkk. statt, während die Temperatur des Retorteninhaltes 97—122°, bzw. 130—165° beträgt. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 544—46. 29/6. [24/5.*] New-York.) ALEXANDER.

T. E. Thorpe und C. Simmonds, *Bleisilikate in ihrer Beziehung zur Töpferwarenfabrikation*. (J. Chem. Soc. London 79. 791—807. 3/7. The Government Laboratory. — C. 1901. I. 1391.) FAHRENHORST.

E. Kochs und F. Seyfert, *Über die Beurteilung von Email und der Schmelzbarkeit der Silikate*. Die Rezepte zur Darst. von Email, Glasuren und Glasflüssen verraten alle mehr oder weniger eine große Unsicherheit und rohe Empirie, so daß das Urteil über die Zweckmäßigkeit eines bestimmten Ansatzes nach den Ergebnissen der Analyse entweder unmöglich oder sehr erschwert war. Um wenigstens nach einer Richtung hin eine begründete Beurteilung von Email auf Grund analytischer Daten zu ermöglichen, haben Vff. versucht, mit einer Abänderung der Berechnung den bereits für die Beurteilung von feuerfesten Materialien gültiger Feuerfestigkeits-

oder Schmelzbarkeitsquotienten in die Technik einzuführen. Diesem Maßstabe liegt das RICHTER'sche Gesetz über die Schmelzbarkeit der Thonarten zu Grunde, das C. BISCHOF für die Praxis verwendbar gemacht hat. Als Maßstab für die Feuerfestigkeit eines Thones wird ermittelt, wie viel Al_2O_3 auf eine gewisse Menge oder auf 1 Teil der Flusmittel und wieviel SiO_2 auf 1 Teil Al_2O_3 kommt. Berechnet man aus der Analyse eines Thones das Flusmittelverhältnis und das SiO_2 -Verhältnis, und dividiert man mit letzterem in den Zahlenwert des Flusmittelverhältnisses, so erhält man einen Quotienten, der den Grad der Schwermelzbarkeit erkennen läßt: den Feuerfestigkeits- oder Schmelzbarkeitsquotienten. Wie im Thone spielt Al_2O_3 auch dieselbe Rolle noch in Gemischen, die nicht mehr feuerfest, sondern mehr oder weniger leicht schm. sind, z. B. in Glasflüssen. Auf Zusatz von Al_2O_3 zu geschm. leichtfl. Glas wird dieses zäh oder starr.

Bei Berechnung des Feuerfestigkeitsquotienten für 7 Klassen feuerfester Thone hat BISCHOF für die Zus. eines jeden Thones eine chemische Formel aufgestellt auf Grund der O-Mengen, die Al_2O_3 , SiO_2 und den Flusmitteln zukommen. Bei Email, Glasflüssen etc. begegnet die Berechnung einer chemischen Formel aus der Analyse aber unüberwindlichen Schwierigkeiten. Um zunächst für die Berechnung des Schmelzbarkeitsquotienten des Email eine leichter zugängliche Grundlage zu schaffen, haben Vf. die Berechnung des Flusmittel- und des Kieselsäureverhältnisses dahin abgeändert, daß die Menge eines jeden einzelnen Bestandteiles oder derselben chemischen Verb. dividiert wird, und daß dann mit Hilfe aller gewonnenen Zahlengrößen jene Verhältnisse berechnet werden. Die Berechnung auf Salze unterbleibt also, so daß nur gerechnet wird mit Molekeln oder Molekelmengen der Bestandteile, sie mögen als Verb. oder als Elemente bestimmt worden sein. Das Flusmittelverhältnis besagt dann: Auf 1 Mol. der Flusmittel kommt eine gewisse Anzahl Mol. Al_2O_3 . Das SiO_2 -Verhältnis drückt aus: Auf 1 Mol. Al_2O_3 kommen so und so viele Mol. SiO_2 . Dividiert man nun die Zahl, die das Flusmittelverhältnis ausdrückt, durch diejenige Zahl, die sich für das SiO_2 -Verhältnis ergeben hat, so erhält man den Schmelzbarkeitsquotienten. Die den Quotienten ausdrückende Zahlengröße ist eine Verhältniszahl, so daß sich vergleichshalber die Quotienten C. BISCHOF's für die 7 Klassen feuerfester Thone nach der neuen Weise berechnen lassen, wenn man den Glühverlust der Thone von 8,66—17,78% berücksichtigt. Es ergaben sich stets etwas niedrigere Quotienten als nach BISCHOF. Bei allen feuerfesten Materialien ist der auf alte wie neue Art berechnete Schmelzbarkeitsquotient erheblich >1 , während die Quotienten für die Materialien, auf die es weiter unten ankommt, stets <1 sind und echte Brüche bleiben.

Vf. haben für die Segerkegel, welche die zur Zeit gebräuchlichsten technischen Pyroskope darstellen, aus der von SEGER angegebenen chemischen Formel die prozentische Zus. berechnet, daraus das SiO_2 - und das Flusmittelverhältnis und den Schmelzbarkeitsquotienten bestimmt. Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß der Schmelzbarkeitsquotient mit dem Al_2O_3 -Gehalt steigt und fällt. Bei den leicht schm. Segerkegeln bewegt sich SiO_2 in ihrem Verhältnis zu den Flusmitteln innerhalb enger Grenzen: auf 1 Mol. Flusmittel kommen 2,06—3,16 Mol. SiO_2 . Von Kegel 1 an, und zwar bis Kegel 26 einschließlich von 3,3 auf 70,3 Mol. SiO_2 . In Kegel 27 entfallen auf 1 Mol. Flusmittel sogar 202,4 Mol. SiO_2 . In den Nummern 28 bis inkl. 31 fallen die SiO_2 -Mengen wieder von 178 Mol. auf 103 Mol., in den Nummern 32, 33 und 34 endlich weiter von 72,3 Mol. auf 44,4 Mol. SiO_2 .

Das SiO_2 -Verhältnis hält sich in den leicht schm. Kegeln ebenfalls in engen Grenzen: auf 1 Mol. Al_2O_3 treffen 11,66—13,17 Mol. SiO_2 , in Nr. 1 steigt SiO_2 auf 13,3 Mol., sinkt von da ab bis Nr. 4 auf 8 Mol., erhebt sich in Nr. 5 wieder auf 10 Mol. SiO_2 , ein Verhältnis, das bis Nr. 28 inkl. dasselbe bleibt. Von Nr. 29 bis Nr. 34 sinkt das SiO_2 -Verhältnis wieder von 8,15 Mol. auf 2,53 Mol.

Für die 7 Klassen feuerfester Thone nach C. BISCHOF ergaben sich folgende Verhältnisse: Auf 1 Mol. Flußmittel kommen höchstens 47,2 Mol. SiO_2 , mindestens 10,06 Mol. SiO_2 ; auf 1 Mol. Flußmittel treffen höchstens 23,0 Mol. Al_2O_3 , mindestens 4,38 Mol. Al_2O_3 ; auf 1 Mol. Al_2O_3 kommen höchstens 3,5 Mol. SiO_2 , mindestens 2,0 Mol. SiO_2 .

Die Stellung dieser Thonklassen zu den Pyroskopen ist nach SEGER und den Schmelzbarkeitsquotienten der Vff. die folgende:

Seegerkegel Nr.	Schmelzbarkeitsquotient	Klasse feuerfester Thone	Schmelzbarkeitsquotient
26	0,703	VII.	1,355
27	2,024	—	—
28	1,707	VI.	1,601
29	2,572	—	—
30	2,877	V.	1,908
31	2,972	—	—
32	4,381	IV.	3,064
33	5,684	III.	3,641
34	6,943	—	—
35	7,765	II.	7,765

Eine vollständige Übereinstimmung zwischen Pyroskop u. Thonklasse war nicht zu erwarten, da zur Berechnung der Quotienten bei den Thonen eine vollständige Analyse, bei den Seegerkegeln eine chemische Formel verwendet wurde; schon von Kegel 20 ab läßt sich die Schmelzbarkeit der Pyroskope durch eine bestimmte Temperatur nicht mehr festlegen. Einen Beweis für die Richtigkeit ihres rechnerischen Verf. erblicken Vff. aber darin, daß eine lange Reihe ihrer Schmelzbarkeitsquotienten der Reihe der Pyroskope parallel läuft und ebenso gleichmäßig ansteigt, obwohl das Flußmittelverhältnis und das SiO_2 -Verhältnis großen Schwankungen unterliegen, u. darin, daß für Gemische mit Zettlitzer Kaolin (Pyroskop 28—34) trotz anderer Flußmittel- und SiO_2 -Verhältnisse wiederum Quotienten erhalten wurden, die mit den Quotienten für die feuerfesten Thonklassen übereinstimmen.

Aus bekannten Analysen gewerblicher Prodd. berechneten Vff. folgende Quotienten, die dem praktisch bekannten Grade ihrer Feuerfestigkeit entsprechen:

Schlacken	Quotient
Eisenhohofenschlacke	0,008
Kupferhohofenschlacke	0,003
Thomaseisenschlacke (aus vielen Analysen)	0,002
Bleihohofenschlacke	0,007
Glasuren für Töpfereien	0,007
„ „ Ofenkacheln	0,003
Glas. Jenaer (alkalifrei)	0,0027
„ Prefs Glas	0,0002
„ Böhmisches (Kali-Kalk-Glas)	0,00004
„ Desgl. desgl.	0,00002
„ Prefs Glas, fehlerhaft weich	0,00001

Vff. diskutieren im weiteren Verlaufe ihrer Arbeit die Zus. und die Schmelzbarkeitsquotienten von Deckemail und Emailglasur, sowie von Grundmasse und besprechen die Wege, die zur Verbesserung solcher Erzeugnisse möglich sind, falls in praxi sich Fehler herausgestellt haben. Es wird sich meist darum handeln, ein Silikat, das verbessert werden soll, in seiner wesentlichen Zus. zu erhalten, oder

darum, gleichzeitig der zu erzielenden Mischung eine zweckmäßigerer Zus. zu erteilen, die dadurch bedingt wird, daß SiO_2 zu den Basen, zunächst nur zu Al_2O_3 , in einem bestimmten Verhältnis stehen soll. Da sich diese Aufgabe durch vielfaches Probieren kaum lösen läßt, so haben Vff. für die hauptsächlichsten der in Betracht kommenden Fälle Formeln abgeleitet, deren Benutzung zu rascher Lsg. der Aufgaben führt. Mit der Aufstellung dieser Formeln ist die Gültigkeit der Beziehungen, die sie ausdrücken, für die Al_2O_3 -haltigen Silikate im allgemeinen ausgesprochen. — In den folgenden Formeln bedeuten:

q = Quotient der Schmelzbarkeit; K = in Prozenten ausgedrückter Gehalt eines Materials an SiO_2 ; T = in Prozenten ausgedrückter Gehalt an Al_2O_3 ; $A, B, C \dots$ = Prozente Flufsmittel; $M_a, M_b, M_c \dots$ = Molekulargewichte der Bestandteile $A, B, C \dots$; F = Abkürzung für den Ausdruck:

$$\left(\frac{A}{M_a} + \frac{B}{M_b} + \frac{C}{M_c} + \dots + \frac{N}{M_n} \right).$$

Alle Formeln leiten sich von der Gleichung ab, zu der man bei der Berechnung des Schmelzbarkeitsquotienten q gelangt:

$$q = \frac{\left(\frac{T}{102} \right) : \left(\frac{A}{M_a} + \frac{B}{M_b} + \dots + \frac{N}{M_n} \right)}{\left(\frac{K}{60} \right) : \left(\frac{T}{102} \right)} \quad \text{oder:}$$

$$q = \frac{\left(\frac{T}{102} \right) : F}{\left(\frac{K}{60} \right) : \left(\frac{T}{102} \right)}.$$

Bei einem Silikat von bekannter Zus. berechnet sich:

$$q = \frac{T^2}{173.4 \cdot F \cdot K} \quad (\text{I.})$$

Wird für ein Silikat von bekannter Zus. ein Zuschlag von x Teilen Al_2O_3 zu je 100 Teilen Silikat gesucht, um einen bekannten Schmelzbarkeitsquotienten q zu erzielen, so ist:

$$x = \pm \sqrt{173.4 \cdot q \cdot F \cdot K} - T \quad (\text{II.})$$

Wird nur ein Zuschlag von y Teilen SiO_2 zu 100 Teilen eines Silikats gesucht, um auf bekanntes q zu kommen, so ist:

$$y = \frac{T^2}{173.4 \cdot q \cdot F} - K \quad (\text{III.})$$

Müssen zur Abänderung des Schmelzbarkeitsquotienten sowohl Al_2O_3 , als auch SiO_2 zugesetzt werden, so ergeben sich schliesslich:

$$x = 102 \cdot q \cdot v \cdot F - T \quad (\text{IV a.})$$

$$y = 60 \cdot q \cdot v^2 \cdot F - K \quad (\text{IV b.}),$$

worin v eine gegebene Zahl bedeutet.

Soll nur die Schmelzbarkeit abgeändert werden bei etwa gleicher chemischer Zus., so vereinfacht sich obige Berechnung, da y ein bestimmtes Multiplum von x sein muß.

Da man in praxi statt Al_2O_3 und Quarzpulver ein Al-Silikat zur Verbesserung der Emailsätze verwendet, so geben Vff. auch hierfür eine Formel an. Das zuzusetzende Al_2O_3 -Material enthalte K_1 % SiO_2 , T_1 % Al_2O_3 u. $a_1, b_1, \dots n_1$ % Flufsmittel. Es sollen 100 Teile Silikat mit $x \cdot 100$ Teilen Al_2O_3 -Material gemischt wer-

den, um eine Mischung vom gewünschten Schmelzbarkeitsquotienten q zu erhalten. Es berechnet sich:

$$q = \frac{(T + T_1 x)^2}{173 \cdot 4 (K + K_1 x) (F + F_1 x)} \text{ und daraus:}$$

$$173 \cdot 4 \cdot q \cdot F \cdot K - T^2 = x^2 (T_1^2 - 173 \cdot 4 \cdot q \cdot F_1 \cdot K_1) + x [2 T T_1 - q \cdot 173 \cdot 4 (F \cdot K_1 + F_1 \cdot K)] \quad (\text{V.})$$

Soll endlich einem Silikat von bekannter Zus. eine bestimmte Menge Flußmittel zugesetzt werden, um ein bekanntes q zu erhalten, so ist:

$$q = \frac{T^2}{173 \cdot 4 \cdot \left(F + \frac{x}{m_s} \right) \cdot K}; \quad \frac{x}{m_s} = \frac{T^2}{173 \cdot 4 \cdot q \cdot K} - F;$$

$$x = m_s \cdot \left(\frac{T^2}{173 \cdot 4 \cdot q \cdot K} - F \right) \quad (\text{VI.}),$$

wobei x die gesuchte Menge Flußmittel vom Molekulargewicht m_s ist und x zu je 100 Teilen Silikat zugefügt werden sollen.

Da F in der Praxis eine sehr kleine GröÙe und kaum veränderlich ist und im allgemeinen der Menge des vorhandenen Flußmittels proportional ist, so kann man rasch zu Schmelzbarkeitsquotienten gelangen, wenn das Flußmittelverhältnis u. das SiO_2 -Verhältnis, mithin q , einfach mittels der Prozentzahlen allein berechnet werden, die eine Analyse für den Gehalt an Al_2O_3 , an SiO_2 und an Flußmitteln insgesamt, d. i. $100 - (T + K)$ ergeben hat.

Die obigen sechs Formeln gestalten sich dann einfacher wie folgt:

$$q = \frac{T^2}{F \cdot K} \quad (1)$$

$$x = \pm \sqrt{q \cdot F \cdot K} - T \quad (2)$$

$$y = \frac{T^2}{q \cdot F} - K \quad (3)$$

$$x = q \cdot v \cdot F - T \quad (4a)$$

$$y = q \cdot v^2 \cdot F - K \quad (4b)$$

$$q \cdot F \cdot K - T^2 = x^2 (T_1^2 - q \cdot F_1 \cdot K_1) + x [2 T T_1 - q (F K_1 + F_1 K)] \quad (5)$$

$$x = \frac{T^2}{q \cdot K} - F \quad (6)$$

Das rechnerische Verf. der Vf. ermöglichte die Schmelzbarkeit der Silikate, in erster Linie aller aus pyrochemischen Prozessen hervorgegangenen Prodd. zu beurteilen, ohne zuvor langwierige pyrochemische Unterss. vornehmen zu müssen. Liegt eine chemische Analyse eines Silikats vor, so läßt sich der Schmelzbarkeitsgrad exakt ziffernmäßig feststellen und selbst innerhalb enger Grenzen durch genaue Berechnung der Zuschläge nach obigen Formeln leicht abändern. Die Berechnungen ermöglichen ein sicheres und ökonomisches Arbeiten bei pyrochemischen Prozessen der verschiedensten Art und ersparen das bisher übliche unsichere Probieren. (Z. f. angew. Ch. 1901. 719—28. 16/7. Wiesbaden. Hofrat Dr. SCHMITT's Laboratorium.)

HEFELMANN.

W. Jackson u. E. M. Rich, *Die Konstitution des Glases*. Über die Konstitution der Gläser bestehen noch verschiedene Ansichten. Von verschiedenen Autoren werden die Gläser aufgefaßt: 1. als chemische Individuen, 2. als gegenseitige Lösungen von Silikaten, 3. als unbestimmte Mischungen bestimmter Silikate, 4. als Gemische heterogener Substanzen. — Bei der Entglasung findet eine Ausscheidung von Krystallen aus der Muttersubstanz statt. Durch fraktionierte Lsg. konnten entglaste Gläser in

freie SiO_2 und feldspatähnliche Mineralien zerlegt werden. Entglastes Glas ist demnach ein Gemisch heterogener Substanzen. Dieses Verhalten ist für die Konstitution des ursprünglichen Materials nicht beweisend, da die Scheidung in heterogene Substanzen während der Entglasung stattfinden kann. Für die Annahme, daß Glas ein Gemenge heterogener Substanzen ist, spricht nach Ansicht der Vff. die Beschaffenheit der durch Fluorwasserstoffätzung hervorgerufenen Korrosionsfiguren. Durch eine Reihe von Abbildungen werden die mkr. Bilder solcher Korrosionsfiguren wiedergegeben. Bei den gewöhnlichen Gläsern sind gut entwickelte Kristallformen zu erkennen, während Bleigläser abweichend davon keine Spur kristallinischer Formen, sondern Reihen konzentrischer, an den Enden spitz zulaufender Kurven zeigen. — Wenn Glas ein Gemisch heterogener Substanzen ist, so muß sich durch physikalische Methoden eine Trennung ermöglichen lassen. Dies gelang den Vff. bei Anwendung der folgenden Methode: Kleine Stücke von Bleigläsern, wie sie für Steingutglasuren verwandt werden, wurden fein zerrieben und durch Schlämmen die Teilchen, deren Durchmesser 0,01 mm nicht überstieg, von den gröberen Anteilen getrennt. Bei acht verschiedenen Proben war der Bleigehalt des abgeschlämmten Anteiles um durchschnittlich 10%, geringer, als der des Rückstandes, und auch die übrigen Bestandteile zeigen wesentliche Differenzen. Ähnliche Unterschiede zeigten die gewöhnlichen Glassorten des Handels, dagegen ließen sich bei optischen Gläsern keine Unterschiede in der Zus. der feineren und gröberen Anteile nachweisen. Vff. ziehen aus ihren Unterss. den Schluss, daß Glas als eine je nach der Art der Darst. mehr oder weniger homogene Mischung verschiedener Silikate und Oxyde anzusehen ist. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 555—60. 29/6. [5/6.*] Nottingham.) ALEXANDER.

C. Schärtler, *Neues aus der Steinzeugindustrie*. Steinzeug ist nicht zu verwechseln mit Steingut. Während letzteres in der Regel einen weiß bis hellrot gefärbten, porösen Scherben ohne große Festigkeit hat, ist Steinzeug ein gesinterter, d. i. scharf gebrannter Thon und besitzt daher einen dichten, für SS. und Alkalien undurchlässigen Scherben von feinkörnigem Schiefer- oder blaugrauem Bruch. Die Glasur ist eine auf chemischem Wege erzielte Salzglasur, und diese ist das äußere Kennzeichen des Steinzeugs. Die heutige Steinzeugtechnik gestattet die Darst. aller nur denkbaren App. jeder Form und Größe, sofern man nur die Konstruktion der App. den Eigentümlichkeiten des Materials anpaßt und in den Maßen einen Spielraum von $\pm 3\%$ zuläßt, der durch die bei der Darst. schon berechnete Schwindung des Thones beim Trocknen und Brennen vorkommen kann. Näher bespricht Vf. Flanschrohrleitungen mit Schraubenbolzen, den GUTTMANN'schen Turm als Rk.- und Absorptionsturm, die GUTTMANN'schen Hohlkugeln, GUTTMANN'sche Glas- und Saugapp., GUTTMANN'sche Montejus, SCHULZE'sche Kontaktkörper aus Steinzeug und die HOFFMANN-KRÜGER'schen Stand- und Kochgefäße, die bis zu 6000 l fassen. Um einer mechanischen Zertrümmerung vorzubeugen, sind die aus einzelnen zylindrischen, gasdicht auf einander geschliffenen Ringen zusammengesetzten Kochgefäße mit einem Mantel aus Eisenblech umgeben, und, um eine innige Verb. zwischen Steinzeuggefäß u. Eisenmantel zu schaffen, wird der Zwischenraum zwischen beiden mit einem säurefesten, nicht treibenden Kitt ausgefüllt. Nach diesem System lassen sich auch Druckgefäße (Montejus) aufbauen, ferner sichere Reservoirs für Säuretransporte nach Art der Petroleumkesselwagen, Türme für Rk.- und Absorptionszwecke. — Endlich ist es gelungen, poröse säure- und alkalifeste Thonzellen von besonders hoher elektrischer Leitfähigkeit herzustellen, die in Kürze in Verkehr kommen sollen. (Z. f. angew. Ch. 1901. 728—33. 16/7. [16/3*.] Mannheim.) HEFELMANN.

P. D. Zacharias, *Über die Theorie des Färbvorgangs*. (Schluß zu S. 379.) Die Fixation. Der durch Diffusion in die Faser übergegangene Farbstoff muß durch die

Fixation unl., d. h. waschecht gemacht werden, es entsteht die „Farbe“. Die Fällung kann auf chemischem Wege erfolgen (Indigo, Chromgelb), oder es kann eine sog. kolloidale Fällung (Gerinnung) sein (die direkten Färbungen). Zu den Färbevorgängen rechnet Vf. auch den Beizvorgang. Bei den sauren und basischen Farbstoffen sind die „Farben“ die kolloidalen Farbstoffsäuren oder Farbstoffbasen. Bei den hochmolekularen Baumwollfarbstoffen besteht zwischen Farbstoff u. Farbe nur ein physikalischer Unterschied, dieselben sind deshalb auch weniger waschecht. Die Faser verhält sich bei allen Färbenvorgängen chemisch indifferent, sie beschleunigt blofs katalytisch die Fällung. Je nachdem aus den Farbstoffen mit oder ohne besondere Zusätze die unlösliche Farbe entsteht, kann man sie in krystallinische und kolloidale trennen. Ein häufig angewandtes Mittel, um die kolloidale Fällung zu beschleunigen, ist der Zusatz von SS. (Färberzeitung 12. 165—67. Juni. Athen.) MUHLERT.

J. Merritt Matthews, *Die Synthese des Indigos*. Nach einem kurzen Rückblick über die Geschichte des Indigos erörtert Vf. die Arbeiten, die zur Aufklärung der Konstitution dieses Farbstoffes geführt haben, und stellt dann chronologisch die verschiedenen Methoden zur Synthese desselben zusammen. Im Anschluß daran bespricht Vf. die in den letzten Jahren durch den synthetischen Indigo verursachten Verschiebungen der Marktverhältnisse. Im ersten Halbjahr 1900 betrug der Import von natürlichem Indigo nach Deutschland 961837 Lb. gegen 1771805 Lb. im ersten Halbjahr 1899, zeigt also eine Verminderung um 45%. Im gleichen Zeitraum stieg der Export von synthetischem Indigo aus Deutschland um ca. 75%, und zwar von 1191700 Lb. (1899) auf 2085447 Lb. (1900). Nach einer Veröffentlichung der indischen Regierung ist der Export von Indigo aus den Provinzen Calcutta u. Madras von 17242000 Lb. im Jahre 1895—1896 auf 9777900 Lb. im Jahre 1899—1900, also um ca. 43% gefallen. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 551—55. 29/6. [24/5.*] New-York.) ALEXANDER.

J. M. Eder, *Chapman Jones' Sensitometer oder Plattenprüfer*. Der Plattenprüfer besteht aus einer Glasplatte, die in eine Anzahl von numerierten Felder verschiedener Durchsichtigkeit und zum Teil verschiedener Farbe geteilt ist. Die zu untersuchende Platte wird hinter dem Plattenprüfer belichtet, wobei die Nummer des Feldes, welches eben noch nach Entwickeln und Fixieren ein sichtbares Bild auf der Platte gegeben hat, die Allgemeinempfindlichkeit anzeigt. Auch die Farbenempfindlichkeit wird ähnlich bestimmt. Die Prüfung des Plattenprüfers ergab, dafs er weniger empfindlich ist als der SCHEINER-Sensitometer, dafs er aber praktisch nützlich sein kann. (Phot. Korr. 153. 1—6. Sep. f. Vf.) BODLÄNDER.

Hermann Fischer, *Neuerungen und Vorschläge auf dem Gebiete der Holzdestillation*. Die Hauptsätze des BÜHLER'schen Artikels (S. 243) finden sich schon in Vf.'s Abhandlung, Z. f. angew. Ch. 1900. 192; C. 1900. I. 789. (Z. f. angew. Ch. 14. 675. 2/7.) Wox.

J. Kramers, *Soll der Wassergasbetrieb kontinuierlich oder diskontinuierlich sein?* Gegenüber den von CLAUSS in seiner Broschüre: „Wassergaserzeugung im kontinuierlichen Betriebe“, vertretenen Standpunkte ist Vf. der Ansicht, dafs das diskontinuierliche System, rationell angewandt, nicht weit hinter dem kontinuierlichen System zurücksteht, und dafs man bei ersterem nahezu die Grenze erreicht hat, die durch letzteres erreichbar ist, ferner dafs die Methode von CLAUSS eher einen Schritt rückwärts als vorwärts bedeutet, und der von ihm angegebene Weg zu nichts führt. (Z. f. angew. Ch. 14. 667—72. 2/7.) Wox.

Theodor Rosenthal, *Beiträge zur Chemie des Braunkohlenteers*. Das bei der

trockenen Dest. der Braunkohlen gewonnene Schweißwasser enthält: 1. Aldehyde, gesättigte u. ungesättigte, von den ersteren wurde der Acetaldehyd isoliert. 2. Ketone, von denen das Aceton und das Methyläthylketon isoliert und untersucht wurden. 3. Methylalkohol. 4. Acetonitril. Hierdurch werden die Angaben von GROTOWSKY (Ztschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im Preufs. Staate 24. Lief. 6) bestätigt. (Z. f. angew. Ch. 14. 665—67. 2/7. Lab. d. Sächs.-Thüring. Aktiengesellsch. f. Braunkohlenverwertung zu Halle a. S. Fabrik Teuchern.) Woy.

Bibliographie.

- Berghof, A.**, Die organischen Farbstoffe tierischen und pflanzlichen Ursprungs und deren Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei. Wien 1901. 8. 384 SS. mit 30 Abbildungen. Mark 6.
- Berthelot, M.**, La Synthèse chimique. 8. édition. Paris 1901. 8. toile. Mark 5.
- Blair, A. A.**, The chemical Analysis of Iron. Complete account of all the best known methods for the analysis of Iron, Steel, Pig-iron, Iron-ore, Limestone, Clay, Sand, Coal, etc. 4. edition. Philadelphia 1901. 8. XI and 319 pg. with 105 illustrations. hf. bd. Mark 19.
- Boudouard, O.**, Recherches sur les Equilibres chimiques. Paris 1901. gr. in-8. 109 pag. av. figures. Mark 5.
- Brasch, R.**, Die unorganischen Salze im menschlichen Organismus. Nach den Grundsätzen der modernen Chemie systematisch dargestellt. Abteilung 2 u. 3. Wiesbaden 1901. gr. 8. SS. III u. 89—202. Mark 2,40.
Die jetzt vollständige Abhandlung, 205 SS., Mark 4,80.
- Buchner, G.**, Die Metallfärbung und deren Ausführung, mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Metallfärbung. 2., verbesserte u. vermehrte Auflage. Berlin 1901. gr. 8. Mark 6.
- Defacqz, E.**, Contributions à l'étude du Tungstène et de ses composés. Paris 1901. gr. in-8. 55 pg. Mark 3.
- Deventer, C. M. van**, Physikalische Chemie für Anfänger. Mit einem Vorwort von J. H. VAN'T HOFF. 2., vermehrte Auflage, bearbeitet von E. Cohen. Leipzig 1901. 8. Leinenband. Mark 4.
- Dujardin, J.**, Recherches rétrospectives sur l'art de la Distillation. Paris 1901. gr. in-8. 236 pg. av. figures. Mark 8,40.
- Duparc, L., et Leuba, A.**, Méthodes volumétriques (Chimie analytique qualitative). Paris 1901. 8. Mark 2,80.
- Englisch, W. E.**, Das Schwärzungsgesetz für Bromsilbergelatine. Halle 1901. Lex. 8. 45 SS. mit 10 Holzschnitten. Mark 3.
- Franche, C.**, Manuel pratique du fabricant de Vinaigre. Paris 1901. 8. av. 29 figures. Mark 3,80.
- Führer durch die chemische Industrie Deutschlands.** Leipzig 1901. gr. 8. 149 SS. Leinenband. Mark 5.

- Grimaux, E.**, Chimie inorganique élémentaire. 8. édition, revue. Paris 1901. 8. av. figures. cart. Mark 4,50.
- Chimie organique élémentaire. 8. édition, revue. Paris 1901. 8. av. figures. cloth. Mark 4,50.
- Grimm, H.**, Die Fabrikation des Feldspatporzellans. Wien 1901. 8. V u. 167 SS. mit 69 Abbildungen. Mark 3.
- Henrich, F.**, Über die negative Natur ungesättigter Radikale. Erlangen 1901. gr. 8. 55 SS. Mark 1.
- 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 III. Braunschweig 1901. gr. 8. SS. 641—690. Mark 10.
- Jørgensen, A.**, Die Hefe in der Praxis. Anwendung u. Untersuchung der Brauerei-, Brennerei- u. Weinhefe. Berlin 1901. 8. VIII u. 104 SS. mit 11 Abbildungen. Leinenband. Mark 2,50.
- Kobell, F. v.**, Tafeln zur Bestimmung der Mineralien mittels einfacher chemischer Versuche auf trockenem und nassem Wege. 14. Auflage, von K. Oebbeke. München 1901. gr. 8. XXIV u. 122 SS. geb. Mark 2,80.
- Kohlrausch, F.**, Lehrbuch der praktischen Physik. 9., umgearbeitete Auflage des Leitfadens der praktischen Physik. Leipzig 1901. gr. 8. XXVII u. 610 SS. mit Holzschnitten. Leinenband. Mark 8,60.
- Lookeren-Campagne, C. J. N. van**, Pflanzenindigo. Wageningen 1901. gr. 8. 53 pg. mit 2 Tafeln. Mark 3,50.
- Martin, W.**, and **Rockwell, W. H.**, Chemistry of Physics. London 1901. 8. cloth. Mark 7,80.
- Meyer, V.**, und **Jacobson, P.**, Lehrbuch der organischen Chemie. (2 Bände.) Band II: Chemie der Kohlenstoffringe (in 2 Teilen). Teil 2. Abteilung I: Gruppe der mehrkernigen Benzolderivate, von P. Jacobson und A. Reissert. Leipzig 1901. gr. 8. SS. 1—288. Mark 7,50.
Band II. Teil 1. Abteil. I und II. 1894—96. 576 SS. Mark 13,20; Abteil. III (Schluß) erscheint später. — Band I: Allgemeiner Teil; Verbindungen der Fettreihe. 1893. 1126 SS. mit Holzschnitten. (Mark 26.) Vergriffen.
- Mitteilungen** der photographischen Industrie. Redakteur: E. Bühler. Karlsruhe. gr. 8 mit Abbildungen. — Jahrgang I: Mai 1901—April 1902 (12 Nrn.). Mark 1,80.
- Oechsner de Coninck**, La Chimie de l'Uranium. Historique, comprenant les recherches principales effectuées sur l'Uranium et ses composés de 1892 à 1901. Montpellier 1901. 8. 24 pg. Mark 2,40.
- Poulenc, C.**, Les Nouveautés chimiques pour 1901. Paris 1901. 8. 337 pg. av. 213 figures. Mark 3,50.
- Rudolf, J.**, Die Brandlöschung vom wissenschaftlichen Standpunkt aus betrachtet; eine chemisch-physikalische Studie. Leipzig 1901. gr. 8. VIII und 71 SS. Mark 2.

- Rudolphi, M.**, Die Molekularrefraktion fester Körper in Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln. Ravensburg 1901. 8. 57 SS. Mark 1,20.
- Russner, J.**, Elementare Experimentalphysik für höhere Lehranstalten. (5 Teile.) Teil IV: Wärme und Reibungselektrizität. Hannover 1901. gr. 8. VII und 148 SS. mit 221 Abbildungen. Leinenband. Mark 3,50.
Teil I—III. 1900—1901 mit 1 Spektraltafel und 353 Abbildungen. Leinenband. Mark 11,60.
- Wohltmann, F.**, Das Nährstoffkapital westdeutscher Böden, mit besonderer Berücksichtigung ihrer geologischen Natur, ihrer Katasterbonität und ihres Düngersbedürfnisses. Bonn 1901. gr. 4. VII und 63 SS. mit 3 Tabellen und 3 Abbildungen. Mark 5.
- Zeuner, G.**, Technische Thermodynamik. 4., vollständig neu bearbeitete Auflage der „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie“. Band II: Lehre von den Dämpfen. Leipzig 1901. gr. 8. VIII, 461 u. (Tabellen) 29 SS. mit 65 Holzschnitten. Mark 14.
Band I. 1900. 452 SS. mit 65 Holzschnitten. Mark 13.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12k. Nr. 122825 vom 13/6. 1900. [29/7. 1901].

Paul Mascow, Rixdorf, *Verfahren zur Gewinnung von Alkalicyaniden aus cyanhaltigen Rohmaterialien*. Man erhitzt die cyanhaltigen Rohmaterialien mit Zink oder Eisen oder deren mit Kohle oder Carbiden gemischten Oxyden oder Carbonaten oder mit Carbiden eventuell unter Zusatz von Alkalicarbonaten zu dem Zwecke, alle Cyanverbb. in Alkalicyanide überzuführen, welche in verflüssigtem Ammoniak l. sind, und zugleich die Verunreinigungen in Ammoniak unl. zu machen. Die so behandelten Rohmaterialien werden in bekannter Weise (vergl. die Patentschrift 113 675; C. 1900. II. 830) zur Gewinnung von *Alkalicyaniden* mit verflüssigtem Ammoniak ausgelaugt.

Kl. 12o. Nr. 122851 vom 27/5. 1900. [30/7. 1901].

Rudolf Sommer, Wien, *Verfahren zur Gewinnung von Vanillin aus Protokatechualdehyd*. Zur Darst. von *Vanillin* aus *Protokatechualdehyd* behandelt man letzteren bei Ggw. oder Abwesenheit von Alkalien mit *Dimethylsulfat*. Bei der Verwendung des Dimethylsulfats an Stelle der in der Patentschrift 63 007 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. R. 823; C. 92. II. 767) genannten Methylierungsmittel wird ein glatter Reaktionsverlauf herbeigeführt, so daß das Vanillin in besserer Ausbeute und fast völlig rein entsteht.

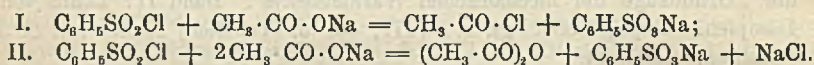
Kl. 12o. Nr. 122852 vom 29/7. 1900. [27/7. 1901].

Ernst Wirth, Dortmund, *Verfahren zur Reinigung des Rohanthracens von Carbazol und seinen Homologen*. Rohanthracen wird in Ggw. eines indifferenten Lösungsmittels, in welchem Anthracen wl. ist, während die Nitrosocarbazole sich darin l. (z. B. Bzl.), mit salpetriger S. behandelt und die erhaltene Lsg. vom als

Rückstand zurückbleibenden Anthracen getrennt. Letzteres wird mit Bzl. gewaschen und getrocknet. Die das *Nitrosocarbazol* enthaltende Bzl.-Lsg. wird mit Schwefelsäure (D. 1,5) erwärmt, wodurch das Nitrosocarbazol in das von ZEIDLER (Ann. d. Chemie 191. 285) zuerst aus festem Nitrosocarbazol dargestellte grüne, in allen Lösungsmitteln unl. Oxydationsprodukt von unbekannter komplizierter Zus. übergeht. Das dabei entweichende Stickoxyd wird gesammelt und von neuem zur Herst. von Salpetrigsäuregas benutzt. Das neue Verf. bietet gewisse Vorteile gegenüber bereits bekannten Reinigungsverf. für Rohanthracen (s. die Patentschrift).

Kl. 12 o. Nr. 123 052 vom 29/8. 1900. [29/7. 1901].

Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft, Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden und -anhydriden. Das Verf. zur Herst. der Chloride und Anhydride von Carbonsäuren beruht auf der Einw. von aromatischen Sulfonsäurechloriden auf die trockenen Salze der Carbonsäuren gemäß den Gleichungen:



Beim Erwärmen der entsprechenden Mischungen tritt unter Temperatursteigerung Rk. ein. Man erhält so *Acetylchlorid* aus *p-Toluolsulfochlorid* und *Natriumacetat*; *Essigsäureanhydrid* aus Natriumacetat u. *p-Toluolsulfochlorid* oder *Benzolsulfochlorid*, *Propionsäureanhydrid* aus propionsaurem Natrium und *p-Toluolsulfochlorid*, *Benzoesäureanhydrid* aus Natriumbenzoat und Benzolsulfochlorid. Kocht man salicylsaures Natrium mit *p-Toluolsulfochlorid* in Bzl.-Lsg. am Rückflusskühler, so erhält man *Salicylsäurechlorid*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO} \cdot \text{Cl}$, das nach Abtrennung der in geringer Menge entstehenden Nebenprodd. wie Salicylid, Salicylsäuretoluolsulfosäureester, beim Verdampfen des Bzl. als helle, gelbe, butterartige M. hinterbleibt, die mit Ammoniak Salicylamid und mit Phenolen Salole liefert.

Kl. 12 q. Nr. 123 099 vom 27/3. 1900. [27/7. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von im Magensaft unlöslichen Resorcinderivaten. In W. und SS. unl., geschmacklose Acidylderivate des in der Patentschrift 117890 (vergl. C. 1901. I. 548) beschriebenen *Diresorcylmethylensalicylaldehyds* werden erhalten, wenn man dieses Prod. der Einw. von acylierenden Agenzien, wie Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Propionylchlorid etc. unterwirft. Der Verwendung der nicht acetylierten, für die Darmantiseptis wichtigen Prod. stand dessen schlecher Geschmack entgegen. Die neuen Prodd. sind geschmacklos, passieren unverändert den Magen u. werden erst im Darm gespalten unter Rückbildung der nicht acetylierten wertvollen Prodd. Je nach der Menge des angewendeten Acylierungsmittels entstehen verschiedene Säurederivate. Wertvoll ist besonders die Diacetylverb., ein feines, rotgelbes Pulver, unl. in W., ll. mit rotbrauner Farbe in verd. Sodalsg., F. 205—220° unter Zers. Die höher acetylierten Prodd. sind von hellerer, mehr gelblicher Farbe, weniger l., bzw. unl. in verd. Sodalsg. und zeigen niedrigeren F. Das rotgelbe Monoacetylderivat, F. gegen 240°, ist noch leichter l. in verd. Sodalsg. als das Diacetylderivat.

Kl. 12 q. Nr. 123 128 vom 4/11. 1900. [30/7. 1901].

Adolf Heinemann, Magdeburg, Verfahren zur Abscheidung reiner Ellagsäure aus den Rückständen der Gallussäurefabrikation. Zur Reinigung der *Ellagsäure* löst man den beim Invertieren von Gallextrakten vermittelt SS. entstehenden Nd. nach dem Waschen mit W. in h. Alkalilauge, filtriert und fällt mit einem Ammoniumsalz, z. B. Chlorammonium, das Ammoniumsalz der Ellagsäure aus. Die Verunreinigungen

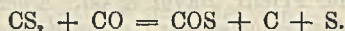
der rohen Ellagsäure bleiben hierbei gel. Man kann auch die Rückstände von der Inversion direkt mit Ammoniak waschen und das gebildete unl. Ammoniumsalz der Ellagsäure mit einer S. zerlegen.

Kl. 12 q. Nr. 123138 vom 1/7. 1900. [30/7. 1901].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. SCHERING), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Äthylendiamincarbonat*. Durch Einleiten von Kohlensäure in Äthylendiamin mit oder ohne Verdünnungsmittel unter Bewegen, bezw. Verteilen und Abkühlen der M. erhält man festes *Äthylendiamincarbonat* von der Formel $C_2H_8N_2 \cdot CO_2$, ll. in W., luft- u. lichtbeständig; verflüchtigt sich, im Röhrchen erhitzt, gegen 170° . Die Lsg. in W. reagiert stark alkal. und schmeckt schwach laugenhaft.

Kl. 12 r. Nr. 123053 vom 28/6. 1900. [29/7. 1901].

Friedrich Daub, Haarlem (Holland), *Verfahren zur Beseitigung der Schwefelverbindungen aus Kohlenteerdestillaten*. In das zu destillierende *Rohbenzol*, Teeröl etc. leitet man einen Strom von Kohlenoxyd oder kohlenoxydreichen Gasgemischen (Generatorgasen) ein und erhitzt das so erhaltene Dampf- oder Gasgemisch auf etwa 200 bis 300° . Bei dieser Überhitzung zersetzen sich die Schwefelverbb., hauptsächlich Schwefelkohlenstoff, wahrscheinlich gemäß der Gleichung:



Man erhält ein von Schwefel fast freies Bzl., wenn man das Kondensationsprod. mit verd. Schwefelsäure behandelt und nochmals destilliert.

Kl. 16. Nr. 122683 vom 21/2. 1900. [29/7. 1901].

Aktiengesellschaft der chemischen Produkten-Fabrik Pommerensdorf, Stettin, *Verfahren zur Darstellung von angereichertem Superphosphat*. An Stelle der sonst neben Schwefelsäure zum Aufschließen von Phosphaten benutzten Phosphorsäurelsgg. verwendet man eine durch Auslaugen von Superphosphat erhaltene phosphorsäurehaltige Monocalciumphosphatlauge, wobei die Konzentration der Schwefelsäure vorteilhaft mit Rücksicht auf die Konzentration der Lauge und die Aufschließbarkeit des aufzuschließenden Phosphats bemessen wird.

Kl. 18 a. Nr. 122637 vom 27/11. 98. [26/7. 1901].

Wassily Ivanoff, St. Petersburg, *Verfahren zur Gewinnung von schmiedbarem Eisen unmittelbar aus Erzen*. Die Erze werden in bekannter Weise unter Anwendung eines reduzierenden kohlenstoffhaltigen Gasstromes in einem Schacht-ofen auf Eisen verschmolzen, und in unmittelbarem Anschluß daran wird, wie ebenfalls bekannt, das flüssige Eisen dem Frischprozess unterworfen. Dabei werden gemäß vorliegender Erfindung die aus dem Frischraum austretenden h. Gase zwecks Nutzbarmachung ihrer Wärme und ihres Kohlenstoffgehalts durch einen Generator und sodann wieder zum Reduzieren von Eisenerz durch den Schacht-ofen geleitet.

Kl. 22 a. Nr. 120980 vom 20/8. 98. [25/7. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung sekundärer Diazofarbstoffe aus Nitroamidophenolen*. Violett- bis blauschwarze sekundäre Diazofarbstoffe werden erhalten, wenn man die Diazoverbb. der *Nitroamidophenole* mit α -Naphthylamin oder dessen zur Darst. weiter diazotierbarer Prodd. verwendeten Sulfo-säuren als Mittelkomponenten kombiniert u. die erhaltenen Zwischenfarbstoffe nach neuerlicher Diazotierung mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen und deren Sulfo- u. Carbonsäuren kuppelt. Als Nitroamido-

phenole werden *o*-Amido-*p*-nitrophenol (STRUCKENBERG, LIEBIG's Ann. 205. 72) und *p*-Amido-*o*-nitrophenol (HÜBNER, LIEBIG's Ann. 210. 382) verwendet. Die Diazoverbb. beider sind wl. u. vereinigen sich glatt sowohl mit α -Naphthylamin als mit 1-Naphthylamin-6,7-sulfosäure unter Farbstoffbildung; diese Zwischenkörper scheiden sich als wl. grünschimmernde Prodd. ab, welche sich in verd. Natronlauge, bezw. Soda l., sich leicht weiter diazotieren und mit Chromogenen zu sekundären Disazofarbstoffen vereinigen lassen.

Kl. 22a. Nr. 122894 vom 28/12. 98. [17/7. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 120980 vom 20/8. 98.; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Nitroamidophenol*. Ein besonders wertvoller Farbstoff wird unter Verwendung des Verf. des Hauptpatents gewonnen, wenn man als Nitrophenol *o*-Amido-*p*-nitrophenol und als Schlusskomponent 1,8,4-Dioxy-naphthylaminsulfosäure S verwendet. In Mittelstellung läßt sich an Stelle von α -Naphthylamin 1-Naphthylamin-(6,7)-sulfosäure anwenden, wodurch ein Farbstoff von sehr ähnlichen Eigenschaften, der aber tinktoriell weniger wertvoll ist, erhalten wird.

Kl. 22a. Nr. 122904 vom 16/11. 99. [1/8. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen aus Carbonyldioxydinaphthylamin-disulfosäure*. Die gemäß Patent 116200 (C. 1901. I. 70) darstellbaren Harnstoffe der Naphthalinreihe liefern mit Diazoverbb. Farbstoffe, die sich durch ihre zum Teil äußerst klaren, gelborange bis blauen Nüancen, sowie durch verhältnismäßig große Säureechtheit auszeichnen und Baumwolle direkt anfärben. Die Kuppelung mit 1 Mol. Diazoverb. erfolgt zweckmäßig in schwach saurer, diejenige mit 2 Mol. am glattesten in sodaalkal. Lsg. Bei der Kuppelung mit 2 Mol. kann man ein und dieselbe oder zwei verschiedene Diazokomponenten verwenden. In einer Tabelle sind in der Patentschrift die Färbungen für eine größere Zahl von Farbstoffen aus der Carbonyldioxydinaphthylamin-disulfosäure (aus β_1 -Amido- α_2 -naphthol- β_4 -sulfosäure) angegeben.

Kl. 22a. Nr. 122905 vom 25/1. 1900. [30/7. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung substantiver Monoazofarbstoffe aus der β_1 -Amido- α_2 -naphthol- β_4 -sulfosäure*. Durch Kombination der Diazoverbb. der Naphthylamine mit der β_1 -Amido- α_2 -naphthol- β_4 -sulfosäure erhält man rote Monoazofarbstoffe, die unerwarteter Weise eine große Affinität zur Baumwollfaser aufweisen.

Schluss der Redaktion: den 29. Juli 1901.