

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II.

Nr. 9.

28. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. M. Dawson und J. Mac Crae, *Metallammoniakverbindungen in wässriger Lösung. Teil III. Salze der alkalischen Erdmetalle.* (J. Chem. Soc. London 79. 1069—72. August. Leeds. The Yorkshire College. — C. 1901. II. 385.) FAHRENHORST.

H. M. Dawson und J. Mac Crae, *Metallammoniakverbindungen in wässriger Lösung. Teil IV. Der Einfluss der Temperatur auf die Dissociation des Kupferammoniumsulfats.* (J. Chem. Soc. London 79. 1072—76. August. Leeds. The Yorkshire College. — C. 1901. II. 386.) FAHRENHORST.

G. Auerbach, *Über die Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei und Chlorblei in Rücksicht auf die Anwendung des Faraday'schen Gesetzes und die Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze.* Die Verss. mit Jodblei sind auf die Aufklärung der von HELFENSTEIN (Z. anorg. Chem. 23. 255; C. 1900. I. 893) gefundenen Abweichungen vom FARADAY'schen Gesetze gerichtet. Die deshalb gemutmaßte B. von PbJ_2 findet nach den analytischen Ergebnissen nicht, wenigstens nicht in nennenswertem Umfange statt. Der Vf. bringt die Abweichungen mit der Löslichkeit des Jods in der Schmelze in Zusammenhang. — Die Versuche mit Chlorblei wurden besonders mit Bezug auf die Frage unternommen, wie weit das FARADAY'sche Gesetz auch für die Vorgänge an der Anode gilt. Die analytisch bestimmte Ausbeute ist an der Anode anfänglich wesentlich kleiner als die an der Kathode, doch gleicht sich der Unterschied nach einiger Zeit aus. Der größere Verlust rührt allem Anschein nach von der Chloraufnahme durch die Kohle her. Unter Einschränkung der Umstände, welche ebenfalls Verluste bedingen, ließen sich jedoch Ausbeuten erzielen, welche den theoretischen sehr nahe kommen.

Die Prüfung der von LORENZ (Z. anorg. Ch. 23. 97; C. 1900. I. 643) angegebenen Beziehung zwischen dem depolarisierten und dem wahren Polarisationswerte und der Ausbeute ergab nur einen annähernden Anschluss an die wirklichen Verhältnisse. Die Übereinstimmung ist noch für tiefere Temperaturen am besten. Ein Gemisch von Bleioxyd und Bleichlorid zeigt an der Kathode ganz normale Verhältnisse in Bezug auf Ausbeute. An der Anode findet dagegen Entw. von Sauerstoff statt, der die Kohle oxydiert. Nach den optischen Eigenschaften eines durch die Lsgg. von Blei in Chlorblei gesandten Lichtkegels sind diese Zustände als wirkliche Metalllsgg. und nicht als Suspensionen anzusehen. Eine weitere Bestätigung dieser Auffassung sieht der Vf. in der Beschaffenheit des metallischen Kadmiums, welches beim Behandeln einer Lsg. von Cd in CdCl₂ mit W. in krystallinischen, resp. knolligen Stückchen zurückbleibt. (Z. anorg. Ch. 28. 1—45. 31/7. [10/6.] Zürich. Elektrochem. Lab. d. Polytechnikums.) BÖTTGER.

W. Nernst u. E. H. Riesenfeld, *Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel.* Es wird die mathematische Behandlung der S. 6 beschriebenen Phänomene mitgeteilt. Die experimentellen Ergebnisse dürfen als Bestätigung der Forderungen angesehen werden, die sich aus der Theorie ergeben,

nämlich, daß die Überführungszahl von der Länge der trennenden Phenolschicht, von der Konz. des Elektrolyts, von der Dauer der Elektrolyse und der Stromstärke unabhängig ist. Die Vff. heben die Analogie dieser Erscheinung mit dem Peltier-effekt hervor. (Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen. 1901. 54—61. 2/8. [9/3.] Göttingen. Inst. f. Physik. Chemie.) BÖRTGER.

P. Curie und A. Debierne, *Über die Radioaktivität der Radiumsalze*. Früheren Beobachtungen der Vff. zufolge kann man mit Hilfe der Radiumsalze irgend einem Körper, z. B. destilliert. W., temporär radioaktive Eigenschaften mitteilen. W. kann, aufser durch Dest. einer Radiumchloridlsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 768; C. 1901. I. 989) schon dadurch aktiv gemacht werden, daß man in einem gut verschlossenen Gefäß 2 Krystallisierschalen aufstellt, von denen die eine eine Radiumsalzlg., die andere destilliertes W. enthält. Nach einer gewissen Zeit ist das dest. W. aktiv geworden. Oder aber man hängt eine mit einer Radiumsalzlg. gefüllte, fest verschlossene Celluloidkapsel — das Celluloid wirkt als halbdurchlässige Membran — in W. ein, welches sich in einem verschlossenen Gefäß befindet. Die Aktivität der Salzlg. teilt sich dem äußeren W. mit. — Das aktivierte W. kann eine ziemlich starke, ja selbst eine stärkere Aktivität, als die des aktivierenden Körpers erhalten. In verschlossenen Röhren aufbewahrt, verliert das W. in einigen Tagen den größten Teil seiner Aktivität, im offenen Gefäß tritt der Verlust der Aktivität noch viel schneller ein, und zwar um so schneller, je größer die der Luft ausgesetzte Oberfläche des W. ist. Eine Radiumsalzlg. zeigt, im offenen Gefäß der Luft ausgesetzt, das gleiche Verhalten, jedoch erhält die entaktivierte Lsg. im Gegensatz zum entaktivierten W. ihre ursprüngliche Aktivität zurück, wenn sie wieder eine gewisse Zeit in verschlossenen Röhren aufbewahrt worden war.

Diese Erscheinungen lassen sich durch folgende Hypothese erklären. Man kann jedes Radiumatom als kontinuierliche, konstante Energiequelle der Radioaktivität betrachten. Die durch das Radium in einem Körper angehäufte Radioaktivität neigt dazu, sich auf zweierlei Weise zu zerstreuen, nämlich durch Strahlung und durch Leitung. Der Energieverlust eines radioaktiven Körpers durch Strahlung oder Leitung ist um so größer, je bedeutender die Menge der in ihm aufgehäuften Energie war. Es wird sich notwendigerweise ein Gleichgewichtszustand herstellen, indem die in dem Körper angehäufte radioaktive Energie so lange zunehmen wird, bis der Energieverlust (durch Strahlung und Leitung) und die durch das Radium bewirkte, kontinuierliche Energiezunahme sich gegenseitig ausgleichen. Diese Art der Auffassung findet ihre Analogie in der Wärmelehre. Man kann die Radioaktivität als ein Analogon der Temperatur betrachten, charakterisiert durch die Intensität der Strahlung. Man könnte ebensogut von einer Kapazität für die Radioaktivität sprechen, wie von einer Wärmekapazität. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 276—79. [29/7.*])

DÜSTERBEEN.

L. Décombe, *Über die Kontinuität der Spektren der festen und flüssigen glühenden Körper*. Bedenkt man, daß jedes Mol. aus einer gewissen Menge kleinster Teile zusammengesetzt ist, von denen jedes unter gegebenen Bedingungen nur einen einzigen Lichtstrahl von bestimmter Dauer aussenden kann, so wird die Anzahl der Lichtstrahlen in irgend einem Spektrum notwendigerweise eine begrenzte sein, und infolge dessen die experimentelle Kontinuität des Spektrums nur eine scheinbare sein können. Von diesem Gesichtspunkte aus giebt Vf. für diese scheinbare Kontinuität folgende Erklärung. In den festen und flüssigen Körpern sind die Moleküle einander nahe genug, um sich gegenseitig beeinflussen zu können. Die Dauer der von einem gegebenen Mol. ausgehenden, verschiedenen Lichtstrahlen hängt daher in hohem Grade von der Wirkung der umliegenden Moleküle ab, eine Wirkung, die übrigens in jeder Entfernung über die Linie ρ der molekularen Aktivität hinaus un-

merklich ist. Die tiefer gelegenen Moleküle der glühenden, als homogen angenommenen M. befinden sich alle unter den gleichen mechanischen Bedingungen und geben unter einander identische Spektren. Anders verhält es sich mit den in der Oberflächenschicht bis zur Tiefe q liegenden Molekülen. Jedes derselben unterliegt von Seiten der benachbarten Moleküle störenden Einwirkungen, die um so schwächer sind, je näher das Mol. der Oberfläche ist. Es ergibt sich hieraus, daß die verschiedenen Regionen der Oberflächenschicht Lichtstrahlen aussenden, die sich um so mehr von denen unterscheiden, die von den tiefer gelegenen Molekülen ausgehen, je näher die betreffende Region der Oberfläche ist. Wenn man annimmt, daß in der Verteilung der Moleküle keine besondere Richtung obwaltet, so sieht man, daß im allgemeinen sich in der Oberflächenschicht eine sehr große Zahl von Molekülen in verschiedenen Abständen von der freien Oberfläche befinden wird. Diese Moleküle werden eine Reihe glänzender Linienspektren geben, die sich progressiv voneinander unterscheiden und deren Übereinanderlage wie ein ganzes, anscheinend ununterbrochenes Spektrum erscheinen wird.

Die Interpretation führte zu einer annähernden Berechnung des mittleren molekularen Zwischenraumes bei den festen und flüssigen Körpern. Der gefundene Wert, nämlich $\frac{1}{30000}$ Mikron als untere Grenze stimmt ziemlich gut mit dem von LIPPMANN und W. THOMSON als Moleküldurchmesser berechneten überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 282—84. [29/7.*]) DÜSTERBEHN.

W. J. Busnikow, *Über die Absorption von Wasserdämpfen durch bestimmte chemische Stoffe und über die Verteilung des absorbierten Wassers zwischen zwei gleich-, resp. ungleichartigen Stoffen.* (Fortsetzung zu C. 1901. I. 82.) Vf. giebt Zahlen über die Verteilung von W. zwischen drei, resp. vier Schwefelsäuremassen verschiedener Konzentration und erörtert die dabei auftretenden, an bestimmte Hydratationsstufen gebundenen Regelmäßigkeiten. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 412—27. 14/7. [14/3.] Kasan.) DAUGE.

Gouy, *Über die elektrokapillare Wirkung der nicht in Ione dissociierten Moleküle.* Vf. hat die hinsichtlich der elektrokapillaren Eigenschaften einiger organischer Verb. in wss. Lsg. erhaltenen Resultate (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 822; C. 1901. I. 1029) eingehend studiert und zu diesem Zweck 160 Verb. in n. Na₂SO₄-Lsg. untersucht. — Als Abscisse der Kurve sind die Potentialdifferenzen V der breiten Hg-Schicht und der Hg-Säule, als Ordinate die Höhen h dieser Säule eingetragen. Die Kurven der organischen Körper sind sehr verschieden und entfernen sich oft von der Form der Pseudoparabel, die bei diesen Verbindungen die gewöhnliche ist; $\frac{d^2h}{dV^2}$ behält stets das gleiche Vorzeichen.

Die Wirkung der organischen Körper besteht immer in einer Depression oder Abnahme von h . Diese Depression ist oft gegen die Mitte der Kurve hin bemerkbar und verschwindet gegen die Enden derselben, bezw. nimmt in derselben Richtung ab. Die aktiven Elektrolyten dagegen zeigen unter diesen Bedingungen wachsende Depression der positiven Seite. In diesem Punkte scheint der charakteristische Unterschied der Wirkung der aktiven Moleküle und der aktiven Anione zu liegen.

In vielen Fällen ist das Maximum der Kurve auf der positiven Seite gelegen, u. die Depression ist am bedeutendsten auf der entgegengesetzten Seite; in diesem Fall spricht man von einer positiven, im umgekehrten Falle von einer negativen Kurve. — Gewisse Körper geben ziemlich regelmässig abgerundete Kurven, meistens aber besitzen die Kurven einen gleichsam geradlinigen, mehr oder weniger geneigt stehenden Teil, der mit dem übrigen Teil der Kurve durch 2 mehr oder weniger scharfe Winkel verbunden ist. — In ein und derselben Familie sind die Eigentümlichkeiten der Kurve um so schärfer ausgeprägt, je höher das Molekulargewicht ist; dasselbe gilt

von der Aktivität, insofern als die wl. Verb. beträchtliche Depressionen zeigen auf Kosten einer elektrokapillaren Viskosität, die in mittleren Verdünnungen nicht merkbar ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 284—86. [29/7.*]) DÜSTERBEHN.

Anorganische Chemie.

Edward Divers und Tamemasa Haga, *Nitrilosulfate*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 389). Ammoniumnitrilosulfat (FRÉMY, Ann. Chim. Phys. 15. 408) hat die Zus. $N(SO_3NH_4)_3 + 2H_2O$. (J. Chem. Soc. London 79. 1093—99. August.) FAHRENHORST.

Edward Divers und Masataka Ogawa, *Ammonium- und andere Imidosulfite*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 389). Bariumammoniumimidosulfit besitzt die Zus. $Ba(SO_2NHSO_2NH_4)_2$. — Behandelt man, wie angegeben, das rohe Ammoniumimidosulfit mit 95%igem A., so geht ein Körper in Lsg., der sich beim Abdunsten im Exsikkator in kurzen, dicken Prismen der Zus. $4NH_3 \cdot 5SO_2$ abscheidet. Sie sind neutral, besitzen bitteren Geschmack, zerfließen leicht und sind ll. in W. Die Lsg. ist unbeständig, frisch bereitet giebt sie mit Ba-Salzen keine Fällung, mit KOH entwickelt sie NH_3 . Jodlsg. wird nicht, k. $KMnO_4$ -Lsg. nur langsam entfärbt. Die Verb. kann aus alkoh. Ammoniak umkrystallisiert werden. Die früher erwähnte krystallinische Verb. der annähernden Zus. $9NH_3 \cdot 8SO_2$ war jedenfalls ein Gemisch des obigen Salzes mit Imidosulfit und Amidosulfat. Die Konst. der Verb. soll weiter erforscht werden. (J. Chem. Soc. London 79. 1099—1103. August.) FAHRENHORST.

R. F. Weinland u. H. Prause, *Über Verbindungen der Tellursäure mit Jodaten, Phosphaten und Arsenaten*. Über die Verb. mit Jodaten ist das Wesentlichste schon (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1015; C. 1900. I. 1091) mitgeteilt. II. Tellurphosphate. *Kaliumtellurdiphosphat*, $P_2O_5 \cdot TeO_3 \cdot 1,5K_2O \cdot 4,5$ bzw. $17,5H_2O$. Das wasserreiche Salz krystallisiert aus Lsgg., die die Komponenten in der der Formel entsprechenden Menge oder auch Phosphor- und Tellursäure in wesentlich anderem Verhältnisse enthalten, wenn nur H_3PO_4 u. KOH in einem zwischen dem primären und sekundären Phosphat liegenden Verhältnis stehen. Wenn keine freiwillige Ausscheidung eintritt, wird die Lsg. über Schwefelsäure oder durch Eindampfen jedoch unterhalb 40° konzentriert. Ebenso darf beim Umkrystallisieren die Temperatur von 40° nicht überschritten werden. Das Salz bildet farblose, glänzende, lange, zuweilen flache Nadeln, die leicht verwittern u. in W. sl. sind. Das Salz mit $4,5H_2O$ bildet sich bei Vermehrung der Phosphorsäure in den Lsgg. und scheidet sich aus der Mutterlauge des wasserreicheren Salzes aus. Es bildet Drusen und sternförmige Rosetten, die nicht verwittern. Ein entsprechendes *Rubidiumsals* mit $4,5H_2O$ verhält sich analog. — Das *Natriumsals*, $P_2O_5 \cdot 2TeO_3 \cdot 2Na_2O \cdot 9H_2O$, wird am sichersten aus Lsgg. erhalten, die Phosphorsäure, Tellursäure u. Natriumhydroxyd im Verhältnis 2:1:2 enthalten. Es bildet hexagonale, hemimorphe Krystalle, die über Schwefelsäure nicht verwittern, in W. zwl. sind. — *Ammoniumtellurdiphosphat*, $P_2O_5 \cdot TeO_3 \cdot 2(NH_4)_2O \cdot 4H_2O$, entsteht, wenn auf 1 Mol. H_3PO_4 1,75 Mol. NH_3 vorhanden sind, bei geringeren Mengen von Ammoniak entsteht das *Triphosphat*, $3P_2O_5 \cdot 2TeO_3 \cdot 4(NH_4)_2O \cdot 11H_2O$. Das erstere bildet trikline, vierseitige Platten, die in W. ll. sind, das Triphosphat bildet flache Prismen oder derbe Platten, die nicht verwittern. — III. Die *Tellurarsenate* entsprechen nach B. und Eigenschaften den beschriebenen Tellurphosphaten. Es wurden erhalten das *Natriumtellurmonoarsenat*, *Ammoniumtellurdiarsenat* und *Ammoniumtellurtriarsenat*, dagegen nicht das Kalium- und Rubidiumsals. — Über die Konstitution der Salze äußern die Vf. einige Vermutungen, die nach ihrer

eigenen Meinung noch ganz im Bereich des Hypothetischen liegen. (Z. anorg. Ch. 28. 45—70. 31/7. [17/6.] München. Lab. f. angew. Ch. d. Univ.) BÖTTGER.

J. Norman Collie, *Über die Zersetzung des Kohlendioxyds bei der Einwirkung der elektrischen Entladung bei niedrigen Drucken.* (J. Chem. Soc. London 79. 1063—69. August. Research Laboratory of The Pharmaceutical Society of Great Britain. — C. 1901. II. 391.) FAHRENHORST.

de Forcrand, *Thermochemische Untersuchung der festen Natronhydrate.* Die Lösungswärme des NaOH beträgt bei 21,5° +10,305 Cal., d. h. für jeden Grad über 10,5° (9,78 Cal. nach BERTHELOT) steigt die Lösungswärme um 0,048 Cal. Beim KOH betrug der letztere Wert 0,049 Cal. — Außer dem Hydrat NaOH·H₂O existiert noch ein zweites, welches die Zus. 3 NaOH·2 H₂O besitzt. Das Hydrat 2 NaOH·7 H₂O wurde vom Vf. nicht studiert. — Die ersten Anteile des vom NaOH zur B. von NaOH·H₂O fixierten W. entwickeln weniger Wärme, als die folgenden, u. zwar das erste Drittel 1,2, das zweite Drittel 1,9 und das letzte Drittel 2,0 Cal. (Vgl. S. 459). Eine Erklärung für diese Erscheinung vermag Vf. nicht zu geben. — Während KOH (Lösungswärme 12,95 Cal.) begieriger W. anzieht, als NaOH (Lösungswärme 10,305 Cal.), und demnach ersteres ein besseres Trockenmittel ist, als letzteres, verhalten sich die Hydrate anders. Bereits bei KOH + $\frac{1}{3}$ H₂O u. NaOH + $\frac{1}{3}$ H₂O schneiden sich die beiden Kurven der Lösungswärme, beide Hydrate sind also als Trockenmittel gleichwertig; bei noch höherem Wassergehalt entwickeln die Hydrate des NaOH bereits eine größere Lösungswärme, als die des KOH. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 223—26. [22/7.*].) DÜSTERBEHN.

Jean Sterba, *Gewinnung von reinem Ceroxyd.* Vf. hat das Verf. von WYROUBOFF und VERNEUIL zur Darst. reinen Ceroxyds (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 1233; C. 97. II. 98) in folgender Weise abgeändert. Eine durch Auflösen von Ceroxalat in HNO₃ gewonnene Ceronitratlg., welche 1% freie S. enthält, wird in einer Platinschale, die gleichzeitig als Anode dient, unter Benutzung einer Platinblechkathode mit einem Strom N.D.₁₀₀ = 0,5 bis 0,7 Amp. und 2 Volt bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert. In 2 bis 3 Stunden hat sich der größte Teil des Ceronitrats in Cerinitrat verwandelt, ohne dafs bei Ggw. einer genügenden Menge freier S. sich ein Nd. gebildet hätte. Die Ggw. von Ammoniumnitrat stört nicht. Man verd. die Fl. mit dem 20fachen Volum W., neutralisiert sie mit verd. NH₃, wobei ein schwach gelb gefärbter Nd. entsteht, verd. sie weiter, bis ein Verhältnis von 1 Teil Ce auf 30 Teilen W. erreicht ist, und versetzt sie mit 1% Ammonsulfat. Man wäscht den sehr reinen Nd. mit einer Lsg., die 5% Ammonnitrat und 1% Ammonsulfat enthält, 7- bis 8 mal, löst ihn wieder in HNO₃, dampft die Lsg. ein, nimmt mit W. wieder auf, setzt, ohne den gebildeten Nd. zu berücksichtigen, 5% Ammonnitrat hinzu und elektrolysiert von neuem. Der Prozeß wird so oft wiederholt, bis die Cerlg. kein Absorptionsspektrum mehr zeigt, was nach dreimaliger Elektrolyse erreicht sein wird.

Auf diese Weise wird das Ce von allen seltenen Erden mit Ausnahme des Th getrennt. Um auch dieses zu entfernen, löste Vf. den Nd. nach dem Verf. von BRAUNER (J. Chem. Soc. London 73. 951) in mit Na₂SO₄ gesättigter verd. H₂SO₄ und behandelte ihn nach der Umwandlung zunächst in Oxalat und dann in Nitrat mit H₂O₂ nach dem Verf. von WYROUBOFF und VERNEUIL (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 340; C. 98. I. 529). — Das durch Glühen des Oxalats gewonnene Oxyd war infolge eines geringen Nitridgehaltes nicht völlig weiß, erhielt aber ein schneeweißes Aussehen, nachdem es mit KOH verschmolzen und mit W. und HNO₃ gewaschen worden war. Das durch starkes Glühen des Sulfats gewonnene Oxyd oder das kristallinische Oxyd färbten sich unter den gleichen Verhältnissen nur sehr wenig. —

Reiner H reduziert das CeO_2 zu einem dunkel indigoblauen Gemisch von CeO , und Ce_2O_3 . Das gleiche Prod. entsteht beim Erhitzen des Oxyds mit reinem Zn; Cd reagiert nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 221—23. [22/7.*]) DÜSTERBEHN.

G. Wyruboff, *Einige Bemerkungen zu der Abhandlung von H. P. Stevens über das Metathorium*. Der Vf. weist auf einige Irrtümer STEVENS (Z. anorg. Ch. 27. 41; C. 1901. I. 1034) hin, die demselben infolge Nichtberücksichtigung der vom Vf. mit A. VERNEUIL veröffentlichten Arbeiten (C. r. d. l'Acad. des sciences 127. 863; 128. 501; C. 99. I. 14. 726) untergelaufen sind. (Z. anorg. Ch. 28. 90—91. 31/7. [21/4.]) BÖTTGER.

D. Dobrosserdow, *Über die Modifikationen des Jodquecksilbers*. Vf. bespricht die neueren Arbeiten über diesen Gegenstand und geht dann auf seine eigenen Vers. ein. — Legt man auf eine Tablette aus fester Kohlensäure ein dünnes Uhrglas mit trockenem roten, krystallinischen HgJ_2 , so bemerkt man einen allmählichen Übergang der roten in eine gelbe Farbe. Die Erscheinung ist schon von CASTLE neben anderen beobachtet und durch Dissociation erklärt worden. Eine derartige Deutung der Erscheinung scheint dem Vf. im vorliegenden Fall unwahrscheinlich; ebenso ist kaum anzunehmen, daß das rote HgJ_2 , welches aus dem gelben unter Wärmeentwicklung gewonnen wird, wieder in diese Modifikation bei starker Abkühlung übergeht. Eine Farbenveränderung ist vielmehr auch in Fällen möglich, wo von Dissoziation oder Strukturveränderung kaum die Rede sein kann. So verändern z. B. Jod und Schwefel ihre Farbe bei starker Abkühlung beträchtlich. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 384—87. 18/7. Kasan. Univ.-Lab.) LUTZ.

D. Dobrosserdow, *Über die Typen von Doppelsalzen des Jodquecksilbers mit Jodmetallen*. Es lassen sich zwei Reihen von Doppelsalzen aufstellen. Die eine hat die Zus. $M'J \cdot \text{HgJ}_2$ oder $M'\text{HgJ}_3$, die zweite $2M'J \cdot \text{HgJ}_2$ oder $M'_2\text{HgJ}_4$, wo M' ein einwertiges Metall ist. Die Doppelsalze vom ersten Typus scheiden sich zuerst aus und sind durch W. zersetzbar, die vom zweiten Typus bilden sich aus der Mutterlauge und sind ziemlich beständig. SiJ giebt nur ein Doppelsalz der zweiten Reihe. Für die zweiwertigen Metalle haben wir in Analogie die beiden Typen $M''\text{Hg}_2\text{J}_6$ ($= \text{H}_2\text{Hg}_2\text{J}_6 = 2\text{HHgJ}_3$) und $M''\text{Hg}_4\text{J}_{12}$ ($= \text{H}_4\text{Hg}_4\text{J}_{12}$). Für drei- und vierwertige Metalle wären die Typen $M'''\text{Hg}_3\text{J}_9$, $M'''\text{Hg}_6\text{J}_{18}$ oder $M'''\text{J}_3 \cdot 3\text{HgJ}_2$, $2M'''\text{J}_3 \cdot 3\text{HgJ}_2$ und $M'''\text{Hg}_4\text{J}_{12}$, $M'''\text{Hg}_8\text{J}_{24}$ oder $M'''\text{J}_4 \cdot 4\text{HgJ}_2$, $M'''\text{J}_4 \cdot 2\text{HgJ}_2$ aufzustellen. Derartige Doppelsalze sind bis jetzt noch nicht bekannt. Diesen Verb. liegen die SS. HHgJ_3 und H_2HgJ_4 zu Grunde, als deren Anhydrid HgJ_2 anzusehen wäre. Es giebt Anzeichen, welche für die Existenz dieser SS. sprechen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 387—92. 18/7. Kasan. Univ.-Lab.) LUTZ.

Jouiniaux, *Über die Einwirkung von Silber auf Bromwasserstoffsäure und über die umgekehrte Reaktion*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 129. 883; 132. 1270; C. 1900. I. 99; 1901. II. 91.) Erhitzt man bei genügend hoher Temperatur und progressiv wachsender Einwirkungsdauer metallisches Ag mit trockenem HBr, so vermindert sich die anfangs bedeutende Reaktionsgeschwindigkeit und wird schliesslich gleich Null. Das Gleiche ist der Fall bei der umgekehrten Rk., der Einw. von H auf AgBr. Erhitzt man in geschlossenen Röhren bei konstanter Temperatur AgBr mit H unter wechselndem Druck, so ist der HBr-Gehalt des im Gleichgewicht befindlichen Gasgemisches um so grösser, je niedriger der Druck zu Beginn des Vers. war. Die Unters. des Einflusses der Temperatur auf den Grenzzustand der beiden Rkk. $\text{Ag} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{AgBr} + \text{H}$ hat ergeben, daß sich die Grenzen zwischen 0° und 700° vermischen. Im System waren gebildet worden oder waren vorhanden an HBr bei 448° ca. 3%, bei 550° 8,41%, bei 600° 10,68%, bei 650° 13,47%, bei 700° 15,64%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 228—31. [22/7.*]) DÜSTERBEHN.

A. Mailhe, *Wirkung des Cuprihydrats auf die Lösungen der Metallsalze*. Vf. studierte im weiteren Verlauf seiner Arbeit (S. 90 u. 266) die Einw. der beiden Hydrate, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ u. $\text{Cu}_4\text{O}_3(\text{OH})_2$, und in einzelnen Fällen auch die des schwarzen Oxyds CuO auf die Lsgg. verschiedener Chloride und Bromide. — Salze des Hg: Das Tetracuprihydrat, $\text{Cu}_4\text{O}_3(\text{OH})_2$ und das CuO reagieren auf Lsgg. des HgCl_2 und HgBr_2 nicht; das blaue Hydrat, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, bildet mit einer HgCl_2 -Lsg. erst in der Siedehitze amorphes, grünes, *basisches Quecksilberkupferchlorid*, $\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Salze des Zn: $\text{Cu}_4\text{O}_3(\text{OH})_2$ erzeugt in Berührung mit einer ZnCl_2 -, bzw. ZnBr_2 -Lsg. allmählich, rascher in der Siedehitze, blaues, mikrokristallinisches, *basisches Zinkkupferchlorid*, $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bzw. grünes, mikrokristallinisches, *basisches Zinkkupferbromid*, $\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Schwarzes CuO liefert beim Erhitzen mit einer ZnBr_2 -Lsg. ein grünes, mikrokristallinisches, *basisches Doppelbromid* von der Zus. $\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Salze des Mn: $\text{Cu}_4\text{O}_3(\text{OH})_2$ geht in Berührung mit einer MnCl_2 -Lösung in das grüne, mikrokristallinische, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in das amorphe, *basische Mangankupferchlorid*, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CuO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, über. — Salze des Co: $\text{Cu}_4\text{O}_3(\text{OH})_2$ bildet mit ziemlich konz. Lsgg. von CoCl_2 , rasch in der Hitze, ein grünes, kristallinisches, *basisches Kobaltkupferchlorid*, $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bildet unter den gleichen Bedingungen ein amorphes Salz gleicher Zus., CuO beim längeren Erhitzen einen grauen, kristallinischen Nd. — Salze des Ni: Bei der Einw. von $\text{Cu}_4\text{O}_3(\text{OH})_2$ auf eine NiCl_2 -Lsg. entsteht in der Kälte ein hellgrünes, mikrokristallinisches, *basisches Nickelkupferchlorid*, $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{CuO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in der Hitze dagegen ein amorphes, gelatinöses Salz gleicher Zus. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ erzeugt in Berührung mit einer k. NiCl_2 -Lsg. einen amorphen, grünen Nd. von der Zus. $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Durch Einw. von $\text{Cu}_4\text{O}_3(\text{OH})_2$ oder CuO auf eine NiBr_2 -Lösung entsteht, vor allem in der Hitze, das kristallinische, *basische Nickelkupferbromid*, $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Salze des Cd: $\text{Cu}_4\text{O}_3(\text{OH})_2$ erzeugt, vor allem in der Hitze, mit einer CdCl_2 -Lösung das graue, kristallinische, *basische Kadmiumkupferchlorid*, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{CuO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — Salze des Pb: $\text{Cu}_4\text{O}_3(\text{OH})_2$ erzeugt mit einer k. PbCl_2 -Lsg. ein Bleioxochlorid, zugleich färbt sich die Flüssigkeit blau. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 226—28. [22/7.*])

DÜSTERBEHN.

Massol u. Maldès, *Über die Löslichkeit der Gemische von Kupfersulfat und Natriumsulfat*. Nach Beobachtungen von RÜDORFF (POGG. Ann. 148. 455 u. Journ. de Phys. 2. 366) löst sich ein Gemisch von CuSO_4 und Na_2SO_4 in W. in einem ganz bestimmten Verhältnis, gleichviel in welchem relativen Mengenverhältnis die beiden Salze angewendet werden; beide Salze befanden sich dem W. gegenüber im Überschufs. 100 Tle. W. l. nach RÜDORFF bei 15° 20,7 Tle. Kupfersulfat u. 15,9 Tle. Natriumsulfat. — Vf. haben untersucht, ob sich auch bei anderen Temperaturen ein derartiger Gleichgewichtszustand bildet, und zu diesem Zweck Verss. mit Gemischen aus 3 Mol. CuSO_4 und 1 Mol. Na_2SO_4 (I.), 1 Mol. CuSO_4 und 1 Mol. Na_2SO_4 (II.), und 1 Mol. CuSO_4 und 3 Mol. Na_2SO_4 (III.) bei 10, 15, 30 u. 50° angestellt. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle enthalten. 100 g W. lösen:

	T = 10°		T = 15°		T = 30°		T = 50°	
	CuSO_4	Na_2SO_4	CuSO_4	Na_2SO_4	CuSO_4	Na_2SO_4	CuSO_4	Na_2SO_4
I.	19,75	12,49	20,69	15,88	22,03	16,36	32,37	11,75
II.	19,70	12,50	20,75	15,90	21,00	20,14	31,45	13,41
III.	19,69	12,55	20,70	15,92	15,28	22,70	28,76	15,25

Die bei 15° erhaltenen Werte stimmen mit den RÜDORFF'schen gut überein. Bei 10° ist die Zus. der Lsg. ebenfalls, wenn auch nicht die gleiche, so doch unveränderlich, gleichviel in welchem relativen Mengenverhältnis das Salzgemisch verwendet wurde. Bei 30 u. 50° bestimmt dagegen ein Überschufs des einen oder des anderen Salzes die Zus. des in Lsg. gehenden Salzgemisches.

Bemerkenswert ist der Umstand, daß sich die beiden Salze nicht im Verhältnis ihrer Molekulargewichte, sondern einfach zu gleichen Gewichtsteilen ersetzen. Es beträgt das Gesamtgewicht der gel. Salze bei 10° 32,24, 32,20, 32,24, bei 15° 36,57, 36,65, 36,62, bei 30° 38,39, 41,14, 37,98, bei 50° 44,12, 44,86, 44,01. Die einzige Unregelmäßigkeit ist beim Gemisch II., gel. bei 30°, vorhanden; diese Temperatur bedeutet das Minimum der Löslichkeit des CuSO_4 für dieses Gemisch und liegt sehr nahe dem Maximum der Löslichkeit des Na_2SO_4 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 287—89. [29/7.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

William A. Bone und David S. Jordan, *Die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Teil II.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 394). Vf. geben eine sehr eingehende Beschreibung der zur Isolierung des Methans und zur Identifizierung des Äthans neben Methan angewandten Apparate und Methoden. Sie sind der Ansicht, daß das Äthan, welches sich neben Methan und Acetylen bildet, wenn der elektrische Lichtbogen in H-Atmosphäre zwischen Kohlenspitzen übergeht, direkt aus seinen Elementen entsteht und nicht durch Zers. des Methans oder Acetylens. Die Zus. des Gasgemisches im Falle des Lichtbogens ist, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, eine etwas andere als früher angegeben, nämlich:

Wasserstoff	90—91%	Methan	1,25%
Acetylen	7—8%	Äthan	0,75%

(J. Chem. Soc. London 79. 1042—63. August. Manchester. The Owens College.)
FAHRENHORST.

T. E. Thorpe u. John Holmes, *Über das Vorkommen von Paraffinen im Tabaksblatt.* (J. Chem. Soc. London 79. 982—86. August. London. The Government Laboratory. — C. 1901. II. 395.)
FAHRENHORST.

J. Rose-Innes u. Sydney Young, *Vergleich der thermischen Eigenschaften des Isopentans mit denen des n-Pentans.* Eine eingehendere Bearbeitung der diese Stoffe betreffenden experimentellen Daten hat zu einer Beziehung zwischen den Abweichungen vom BOYLE'schen Gesetz geführt, die durch folgenden Ausdruck dargestellt wird:

$$\frac{RT - p_i v}{iRT - p_n v} = a \text{ konst.} = \lambda, \text{ wo } p_n, \text{ resp. } p_i \text{ die gleichen Temperaturen und Volumen}$$

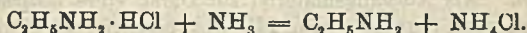
entsprechenden Drucke des Normal-, resp. Isopentans sind. In der Nähe des kritischen Punktes vom Normalpentan wurde $\lambda = 0,9463$ gefunden. Das Gesetz wurde durch Vergleich der aus den mit Hilfe der Beziehung berechneten und den experimentell bestimmten Werten von $p_i v$ als Funktion von $v^{-1/2}$ gezeichneten Kurven geprüft. Die Kurven entsprechen den Temperaturen 280°, 240°, 200°, 160° u. 120° C. Bei den Kurven für 240° bestehen bei den kleinen Volumen entsprechenden Werten Abweichungen von wenig über 1%, von denen nicht sicher steht, ob sie von der beschränkten Gültigkeit des Gesetzes oder von experimentellen Fehlern herrühren. (Philos. Mag. [6] 2. 208—10. August.) BÖTTGER.

André Kling, *Oxydation des Propylglykols durch das Mycoderma aceti.* Das Sorbosebakterium verwandelt, früheren Unterss. des Vf.'s (C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 244; 129. 1252; C. 99. I. 532; 1900. I. 280) zufolge, das l-Propylglykol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, in Acetol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Die gleiche Umwandlung bewirkt auch, wie Vf. neuerdings fand, das *Mycoderma aceti*, jedoch verhielten sich nicht alle Arten dieses Essigferments dem Propylglykol gegenüber gleich. Während

die einen, z. B. eine Kultur von Orleans, sich in der 5% Propylglykol enthaltenden Nährlsg. rasch entwickelten, wiesen andere dieselbe zurück. Identifiziert wurde das *Acetol* durch sein Osazon, Hydrazon und Oxim. Das *Hydraxon* wurde in gelblich-weißen Prismen vom F. 97–98° erhalten. — Das *Mycoderma aceti* scheint in bezug auf die Umwandlung des Propylglykols in Acetol etwas wirksamer zu sein, als das Sorbosebakterium. Die Acidität der Fl. verlangsamt die Rk. allmählich; ein Gehalt von 2% Essigsäure scheint sie aufzuheben. — Das nicht in Rk. getretene Propylglykol war rechtsdrehend; demnach hatte das *Mycoderma aceti* die linksdrehende Modifikation des r-Propylglykols oxydiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 231 bis 233. [22/7.*])

DÜSTERBEHN.

Félix Bidet, *Wirkung des gasförmigen Ammoniaks auf die Chlorhydrate von Aminen der Fettreihe*. Vf. hat, die Unterss. von COLSON über die Einw. von freien Basen auf die Salze (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 502; C. 97. I. 871) fortführend, die sich zwischen NH_3 und den Chlorhydraten des Äthylamins u. Diäthylamins bei 0° abspielende Rk. studiert. — *Äthylamin*: Läßt man trockenes NH_3 -Gas auf einen großen Überschuss von trockenem Äthylaminchlorhydrat bei 0° einwirken, so tritt eine beträchtliche Absorption ein; nach 2 Stdn. ist der Druck konstant und beträgt 340 mm. Läßt man jetzt von neuem NH_3 -Gas in den App. eintreten, so findet wiederum Absorption statt, und der Druck stellt sich auf 339 mm ein. Die Rk. zwischen NH_3 und Äthylaminchlorhydrat ist also bei konstanter Temperatur durch eine bestimmte Tension begrenzt. Die Rk. ist im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:



Die Tension wächst als Funktion der Temperatur mit dieser; sie beträgt bei 9,8° 462 mm, bei 16,6° 555 mm. — *Diäthylamin*: Bei der Einw. von NH_3 auf Diäthylaminchlorhydrat ist nach 4 Stdn. der Gleichgewichtszustand erreicht, und zwar beträgt der Druck 891 mm bei 0°. Er steigt bei 9,5° auf 1167 mm, bei 13,5° auf 1301 mm. Die die Rk. begrenzende Tension übersteigt hier also stets 1 Atm., während sie beim Äthylaminchlorhydrat stets unter 1 Atm. lag. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 238–39. [22/7.*])

DÜSTERBEHN.

Marcel Delépine, *Untersuchungen über die Acetale*. (Fortsetzung und Schluss von Seite 396.) (Ann. Chim. Phys. [7] 23. 482–98. August. — C. 1901. I. 1146; II. 185.)

DÜSTERBEHN.

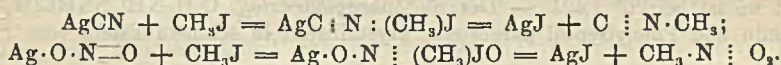
Guido Schiavon, *Über die Konstitution der Derivate der Citronensäure*. Vf. hat die Citronensäure ganz oder nur teilweise mit einer, resp. mit zwei verschiedenen Basen gesättigt, um die dabei entstehenden Salze, bezw. ihre Konstitution zu ermitteln. Die Unterss. soll noch auf andere Salze, Ester und Amide ausgedehnt werden. — Das Diammoniumsalz scheidet sich beim spontanen Verdampfen einer konz. Lsg. des Salzes in Krystallen, F. 150°, ab, deren rechtshemiédrischen Formen (PANEBIANCO) deu früheren kristallographischen Angaben von HEUSSER u. HELDT nicht entsprechen. Beim Neutralisieren von gepulverter Citronensäure mit einer konz. NH_3 -Lsg. scheidet es sich in ähnlichen trimetrischen, zerfließlichen Krystallen ab, die aber $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthalten, das sie beim Trocknen verlieren. Nach Behandlung mit *Penicillium glaucum* drehte das vorher inaktive Salz etwas nach links und entspricht daher der a. Formel $\text{CH}_2(\text{COONH}_2) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COONH}_2) \cdot \text{CH}_2(\text{COOH})$. Dagegen liefs sich das Monoammoniumsalz, etwas zerfließliche, trikline (PANEBIANCO), ziemlich große Krystalle, l. in W., erhalten beim Verdunsten seiner Lsg., nicht in optische Isomeren spalten, besitzt danach die Formel $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COONH}_2)$. — Ein aus einer zu $\frac{2}{3}$ mit Na_2CO_3 neutralisierten Citronensäurelsg. mittels NH_3

erhaltenes Monoammoniumdinatriumsalz zeigte in Lsg. eine schwache Linksdrehung. Ebenso verhielt sich das aus der Citronensäure durch Neutralisieren mit der berechneten Menge Na_2CO_3 erhaltene Dinatriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kleine, nadelförmige, trimetrische (PANEBIANCO) Krystalle, und würden danach diesem Salze, sowie dem vorher beschriebenen Monoammoniumdinatriumsalz, das auch beim Sättigen einer Monoammoniumcitratlösung mit Na_2CO_3 entsteht, die Formeln $\text{CH}_2(\text{COONa}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COONa}) \cdot \text{CH}_2(\text{COOH})$, bezw. $\text{CH}_2(\text{COONa}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COONa}) \cdot \text{CH}_2(\text{COONH}_4)$ zuzuschreiben sein. — Aus dem optisch inaktiven neutralen Trinatriumsalz erhielt Vf. durch Zufügen von Citronensäure ein ebenfalls optisch inaktives Dinatriumsalz, das, im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Dinatriumsalz, die s. Konstitution $\text{C}_3\text{H}_4(\text{COONa})_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COOH})$ besitzen müßte. Analog ist das optisch inaktive Dinatriummonoammoniumsalz, weiflicher Nd., unl. in W., l. in verd. HCl, im Vakuum zu einer harten M. eintrocknend, zu $\text{C}_3\text{H}_4(\text{COOzn})_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COONH}_4) + 2\text{H}_2\text{O}$ zu konstituieren. — In einer Anmerkung macht Vf. noch einige kurze Angaben über das Verhalten der Citronensäure gegen Indikatoren. Lackmus, Phenolphthalein, Rosolsäure und Tropäolin 000 geben in alkoh. Lsg. den Ersatz aller 3 Carboxylwasserstoffatome an, Cochenilletinktur und Kongorot nur den von 2, Tropäolin 00 (und anscheinend auch Methylorange) nur den von 1 H; Lackmoid verhält sich wie Lackmus, beginnt aber bei etwa $\frac{2}{3}$ -Sättigung eine mehr violette Färbung hervorzurufen. (Gaz. chim. ital. 31. I. 536—44. 27/7. [Jan.] Padua. Chem.-pharm. Univ.-Inst.) ROTH.

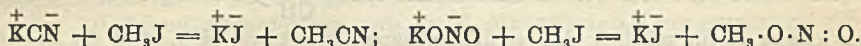
Frederick B. Power, *Ein lösliches Mangancitrat und einige Verbindungen des Mangans mit Eisen*. Als Ausgangsmaterial zur Darst. eines löslichen Mangancitrats diente das von KÄMMERER (LIEBIG's Ann. 148. 314) beschriebene Citrat $\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Man versetzt eine wss. Lsg. von 100 g kryst. Manganosulfat allmählich mit einer Lsg. von 140 g kryst. Na_2CO_3 , wäscht den Nd. aus, rührt ihn in einer Porzellanschale mit wenig W. u. 62,8 g Citronensäure an, erhitzt das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade, giebt zu der Paste des Mangancitrats, $\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 105 g kryst. Natriumcitrat hinzu, fährt mit dem Erhitzen fort, bis alles gelöst ist, filtriert, wenn nötig unter Zusatz von wenig W., und gießt die Lsg. sofort auf Glasplatten aus. Weiße Schuppen von der Zus. $\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, die trocken und vor Licht geschützt beständig sind, in feuchtem Zustande sich aber leicht oxydieren; sl. in W., werden weder durch NH_3 , noch sofort durch Kalilauge gefällt, geben mit Alkalicarbonaten entweder überhaupt keine Fällung oder nur eine geringe Trübung, mit Ammoniumsulfhydrat u. Kaliumferrocyanid dagegen sofort einen reichlichen Nd. Ist keine chemische Verb.; infolgedessen ist der Mn-Gehalt nicht völlig konstant (12—13%). — Die Widersprüche in den Angaben von SPILLER (J. Chem. Soc. London 10. 110) und LANDRIN (Ann. Chim. Phys. [5] 25. 233) bezüglich der Ausfällung des Mn durch Ammoniumsulfhydrat in Ggw. von Alkalicitraten veranlaßte den Vf. zu einer Reihe von Verss. Diese ergaben, dafs die Fällbarkeit des Mn einfach von der Menge des in der Lsg. vorhandenen Alkalicitrats abhängt.

Lösliches Eisenmangancitrat: Das aus 100 g Mangansulfat wie oben dargestellte, noch feuchte Mangancitrat, $\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, wird mit der berechneten Menge Ferricitratlg. (auf 1 Teil Mn 2 Tle. Fe) auf dem Wasserbade bis zur Lsg. erhitzt, die Lsg. filtriert, zur Sirupkonsistenz eingedampft und auf Glasplatten gestrichen. Gelblichbraune Schuppen, ll. in W.; die Lsg. wird durch NH_3 nicht gefällt, sondern tief rot gefärbt. Das Prod. enthält ca. 14% Fe und 7% Mn. — *Lösliches Eisenmanganphosphat*: Dargestellt wie das Eisenmangancitrat aus 100 g Mangansulfat, 240 g Natriumphosphat und 616,5 g 8%ig. Ferricitratlg. Grünlichgelbe Schuppen, langsam l. in k., rasch in w. W., enthalten etwa 14% Fe und 7% Mn. (Pharm. Journ. 1901. 135—37. 3/8.) DÜSTERBEHN.

F. Kaufler u. C. Pomeranz, *Zur Kenntnis der aliphatischen Carbylamine und Nitrokörper*. Das verschiedenartige Verhalten der Silber- und Alkalisalze der salpetrigen S. und des Cyanwasserstoffs bei der Einw. auf Halogenmethyl- und -äthyl ist bisher mit einer anderen Konstitution der Ag-Salze, bedingt durch eine gewisse Tendenz des Ag an N zu treten, erklärt worden. Vff. sind der Ansicht, daß die Verschiedenheit des Verhaltens darauf zurückzuführen ist, daß die Rk. zwischen Ag-Salzen und Halogenalkylen entweder ohne Lösungsmittel oder unter Anwendung eines nicht ionisierenden Lösungsmittels vorgenommen wurde, während bei der Einw. von KCN oder KNO₂ auf Halogenalkyl W. oder verd. A. als Lösungsmittel dienen, in denen die Salze wenigstens z. Tl. in ihre Ionen dissociert sind, so daß im ersten Falle die Rk. zwischen Ag-Salzmolekülen u. Jodalkyl, im zweiten zwischen den Ionen des Salzes und dem Halogenalkyl erfolgt:

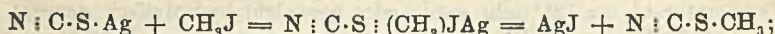


Dagegen:



Bei der Abwesenheit eines ionisierenden Lösungsmittels erfolgt Anlagerung, bei der Ionenrk. dagegen nicht.

Zur Stütze ihrer Annahme untersuchten Vff. die Einw. von Dimethylsulfat auf die Cyanide, bezw. Nitrite. Dieses Reagens wirkt schon unter 0° heftig auf die konz. wss. Lsgg. des KCN und KONO ein. Dabei wurden Cyanmethyl, bezw. Salpetrigäuremethylester als Einwirkungsprodd. auf den ionisierten Anteil der Salze, gleichzeitig aber ca. 25% Carbylamin, bezw. Nitromethan erhalten. Demnach wirken bei Herabsetzung der Ionisation auch die Alkalisalze analog den Ag-Salzen. Abweichend verhalten sich die rhodanwasserstoffsäuren Salze. Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf gesättigte Rhodankaliumlsg. entsteht nur Rhodanmethyl, aber kein Senfö. Auch bei der sehr träge verlaufenden Einw. von CH₃J auf Rhodansilber wird ausschliesslich Rhodanmethyl gebildet. Es findet wahrscheinlich in diesem Falle Addition an den S statt, so daß Addition und Substitution zum gleichen Reaktionsprod. führen:



(Monatshefte f. Chemie **22**. 492—96. 28/6. [25/4.*] Univ.-Lab. Wien.) ALEXANDER.

Hugo Schiff, *Methylenmalonamid und Methylenbiuret*. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 570—77. — C. 1901. II. 197.) ROTH.

Francis R. Japp und Arthur C. Michie, *Reduktion von α-γ-Dibenzoylpropan und Dibenzoyldiphenylbutadien*. (J. Chem. Soc. London **79**. 1000—24. August. University of Aberdeen. Chemical Department. — C. 1901. II. 406.) FAHRENHORST.

N. Kishner, *Über ein Amin aus Trimethylencarbonsäure*. Zur Darst. des Aminocyclopropans aus Trimethylencarbonsäure wurde zunächst das Amid dieser S. gewonnen und dieses weiter mit KObR behandelt. Der Äthylester der Trimethylencarbonsäure, aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl dargestellt, hat einen K_p_{7,15}. 134°; D₄¹⁵. 0.9681; n_D bei 15° ist 1,4217 und das molekulare Brechungsvermögen 29,90 statt 29,47. Eine doppelte Bindung scheint nicht vorhanden zu sein, da Bromdämpfe auf den Ester nicht einwirken. — Da Ammoniak mit dem Ester nur sehr langsam reagiert, so wurde das Säureamid aus dem Säurechlorid und NH₃ gewonnen. Zu

dem Behuf verseift man den Ester unter Erhitzen mit alkoh. NaOH. Aus dem Natriumsalz und POCl_3 erhält man alsdann das Säurechlorid, welches mit NH_3 behandelt wird. Das *Amid der Trimethylencarbonsäure*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{CONH}_2$, ist in W. und A. ll.; es krystallisiert in großen Blättchen vom F. 124—124,5°. — Das Amid giebt mit KOH ein Amin, das in HCl aufgefangen, und dessen salzsaures Salz mittels A. vom beigemengten C_2NH_4 getrennt wird. $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\text{Cl}$ krystallisiert in großen, farblosen Tafeln vom F. 100—101°; das Chloroplatinat, $(\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$, krystallisiert aus W. in großen Prismen. — Das *Amin*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2$, gewinnt man am besten in der Weise, daß man in den einen Schenkel einer knieförmig gebogenen Röhre (FARADAY) das salzsaure Amin und feingepulvertes KOH giebt. Man erhitzt alsdann diesen Schenkel; in dem anderen sorgfältig gefüllten Teil des Knierohrs sammelt sich das Amin an, welches, über BaO getrocknet, einen Kp. 49° zeigt, D_{20}^{20} 0,8254; D_4^{20} 0,8240; n_D ist bei 20° 1,421. — Der *Sulfophenylharnstoff*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$, aus dem Amin und Phenylsenföl dargestellt, krystallisiert in schönen Tafeln vom F. 123 bis 123,5°.

Das Amin wird vom Vf. als *Aminocyclopropan*, $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CHNH}_2$, angesprochen,

doch hält er es für möglich, daß es ungesättigten Charakters sei u. etwa die Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$ habe. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 377—83. 18/7. [29/4.] Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

M. Konowalow, *Über das Nitrieren mittels salpetersaurer Salze und Wasser*. Alle Verss. wurden vom Vf. mit Diphenylmethan und Äthylbenzol in geschlossenen Röhren angeführt. Auf 5 ccm KW-stoff nahm man 40 ccm W. und so viel von einem Nitrat, als bei vollständiger Hydrolyse zur B. einer 12%igen Lsg. von HNO_3 nötig war. Die Verss. mit den Nitraten von Schwermetallen und von Aluminium zeigten, daß bei gleicher Temperatur am besten die Wismutnitate nitrierend einwirken. Nach ihnen folgen die Salze von Al, Hg, Ag. Bei der Rk. findet keine Gasentwicklung statt, was darauf hinweist, daß eine Oxydation nur in geringem Maße vor sich geht. Dieser Umstand und einige andere Erscheinungen machen die Nitrate als Nitrierungsmittel, besonders bei Hydroxyverbb., äußerst empfehlenswert. — Alkalinitrate geben unter obigen Bedingungen keine Nitroverbb., ebenso Ammoniumnitrat. Es folgt also aus diesen Verss., daß die Alkalinitrate in wss. Lsg. bei einer Temperatur bis zu 125° sehr wenig oder gar nicht hydrolytisch zersetzt sind. Dagegen sind die Nitrate von Bi, Al, Hg, Ag stark hydrolysiert. — Borsäure, Kohlensäure (Alkalibicarbonat) und Kieselsäure verdrängen bei 100° die Salpetersäure nicht aus ihren Salzen; es wirkt also ein Gemisch aus ihnen und Alkalinitraten nicht nitrierend. Hingegen erhält man aus letzteren und Oxalsäure oder H_2SO_4 leicht ein Nitrierungsgemisch (bei 100°). — Schon geringe Mengen von Nitriten haben auf die B. von Nitrokörpern einen stark beschleunigenden Einfluß. Auch ein Gemenge aus Nitriten und Borsäure, Oxalsäure oder NaHCO_3 wirkt leicht auf Äthylbenzol ein. Zum Schluß weist der Vf. auf die Arbeit von WASSILJEW (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 26. 61) hin, dem Nitrierung mit Nitraten von Schwermetallen bei hoher Temperatur und Abwesenheit von W. gelang. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 393 bis 397. 18/7. [13/4.] Kiew. Lab. d. Polyt. Inst.) LUTZ.

Paul Cohn, *Über die Chlorierung von o-Nitrotoluol*. v. JANSON (DRP. 107505) glaubt, durch Chlorierung von o-Nitrotoluol bei Ggw. eines Chlorüberträgers nur 2,6-Chlornitrotoluol erhalten zu haben, trotzdem nur ein Teil des Reaktionsprod. fest wird und nur dieser in Chlornitrobenzylbromid übergeführt werden kann, während der flüssig bleibende Anteil beim Bromieren Chlorbromanthranilsäure liefert. Vf. hat deshalb das Chlorierungsprod. von o-Nitrotoluol in anderer Richtung auf die Anwesenheit von Isomeren untersucht.

Die Chlorierung von *o*-Nitrotoluol wurde streng nach der Vorschrift des Patentes unter Anwendung von SbCl_5 als Chlorüberträger ausgeführt. Erst nach mehrmonatlichem Stehen in der Winterkälte schied sich *2,6*-Chlornitrotoluol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_2\text{Cl}^0$ (F. 37°, Kp. 238°), in fester Form aus. Das rohe Chlorierungsprod. wurde fraktioniert; zur weiteren Unters. diente die Fraktion Kp. 238—242°.

Durch Einw. von rauchender HNO_3 u. der doppelten Menge konz. H_2SO_4 auf *o*-Chlor-*o*-nitrotoluol in der Kälte wurde *2,3*-Dinitro-*6*-chlortoluol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{NO}_2)_2$, erhalten. Weiße, gelbstichige, rhombische (v. LANG) Tafeln, F. 106°. Bei der Reduktion mittels Zinnchlorür u. HCl unter Zusatz von etwas metallischem Sn wird *6*-Chlor-*2,3*-toluylendiamin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NH}_2)_2$, gebildet, F. 46—47° (aus 1 Lg. + 2 Bzl.), aus dem beim Erwärmen mit überschüssiger Dioxyweinsäure das *Axin*, $\text{Cl}^0\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\left\langle \begin{array}{l} \text{N}=\text{C}-\text{COOH} \\ \text{N}=\text{C}-\text{COOH} \end{array} \right\rangle$ entsteht. Verfilzte, weiße Nadelchen, F. 201—203°.

Das rohe Chlornitrotoluol gab bei der Oxydation mittels konz. HNO_3 nach ERDMANN eine ölige Chlornitrobenzoësäure, die durch Einleiten von trockenem HCl -Gas in die alkoh. Lsg. in beträchtlicher Menge verestert wurde, während bei der *2,6*-Chlornitrobenzoësäure nach der V. MEYER'schen Veresterungsregel die B. eines Esters gänzlich ausgeschlossen ist. Der von der unverändert gebliebenen *2,6*-S. getrennte Ester gab bei der Verseifung mit H_2SO_4 die schon wiederholt beschriebene *2,4*-Chlornitrobenzoësäure Rhombische Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 140—142°. — Aus reinem *o*-Chlor-*o*-nitrotoluol wurde bei der Oxydation mit konz. HNO_3 nur *2,6*-Chlornitrobenzoësäure (F. 161°) erhalten.

Bei der sauren Reduktion des Chlor-*o*-nitrotoluols mittels SnCl_2 , HCl und metallischem Sn entsteht ein Gemisch von *4,2*-Chlor- und *6,2*-Chlortoluidin, während bei der Reduktion von reinem *6,2*-Chlornitrotoluol nur *6,2*-Chlortoluidin erhalten wurde. Die beiden Toluidine lassen sich vermittelst ihrer Acetylderivate trennen. Reines *6*-Chloracettoluid, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{Cl}^0\text{NHCOCH}_3$, hat F. 157° (HÖNIG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 2441 giebt 136° an). Geringe Beimengung der Paraverb. setzt den F. wesentlich herab. Silberglänzende Nadeln (aus Bzl. + Lg.), ll. in A. und Bzl., wl. in h. W. — Salze des *6,2*-Chlortoluidins. Chlorhydrat, silberglänzende Blättchen (aus W.), ll. in h. W., A., Eg.; unl. in Ä. u. Bzl., zers. sich im Kapillarrohr bei 250—252°. — Platindoppelsalz, goldgelbe Tafeln. — Sulfat, silberglänzende Kryställchen, F. 252—256° (unter Zers.), ll. in A.; wl. in Bzl. u. h. W., unl. in Ä. — Nitrat, silberglänzende Blättchen (aus W.). — Oxalat, feine, silberweiße Blättchen (aus W.). — Benzoyl-*6,2*-chlortoluidin, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ONCl}$. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf *6,2*-Chlortoluidin. Nadeln (aus A.), F. 170—171°, l. in A. u. Ä., unl. in W.

Um die Stellung des Chlors im Chlortoluidin nachzuweisen, wurden die beiden Chloracettoluide durch Oxydation mit KMnO_4 in die entsprechenden Acetylchloranthranilsäuren übergeführt, diese verseift und mit Hilfe der SANDMEYER'schen Rk. die NH_2 -Gruppe durch Cl ersetzt. — *4,2*-Chloracettoluid giebt eine *Chloracetanthranilsäure* (F. 214°), die nach der Verseifung mit konz. HCl und Zers. des entstandenen Chlorhydrats mit Natriumacetat *4,2*-Chloranthranilsäure liefert. Hellbraune Nadelchen, F. 235—236°. Die aus derselben erhaltene *2,4*-Dichlorbenzoësäure bildet hellbraune, unzers. sublimierbare Nadeln, F. 155—156°, u. läßt sich durch Einleiten von HCl -Gas in die absol. alkoh. Lsg. verestern. Die aus dem Ester durch Verseifen erhaltene S. hat F. 158°, übereinstimmend mit der von LELLMANN u. KLOTZ (LIEBIG's Ann. 231. 316) durch Oxydation von *2,4*-Dichlortoluol dargestellten *2,4*-Dichlorbenzoësäure. — Durch Oxydation von *6,2*-Chloracettoluid wurde *6,2*-Chloracetanthranilsäure erhalten. Weiße, glänzende Nadeln, F. 215°. Bei der Verseifung dieser S. mittels HCl entsteht das Chlorhydrat der *6,2*-Chloranthranilsäure. Lange,

weiße Nadeln (aus HCl), F. 195° (unter HCl-Abspaltung). *6,2-Chloranthranilsäure*. Gelblichweiße Nadeln (aus Bzl.), F. 146—147°, sl. in den üblichen Lösungsmitteln. Das Ag-Salz liefert bei der trockenen Dest. m-Chloranilin. Die mittels der SANDMEYER'schen Rk. aus derselben dargestellte *2,6-Dichlorbenzoesäure* bildet gelbe, rhombische Tafeln (aus Bzl.), F. 133—134°, u. ist identisch mit der durch Oxydation von 2,6-Dichlortoluol dargestellten Dichlorbenzoesäure.

Im Anschluss an die Unters. des Chlor-o-nitrotoluols hat Vf. die Darst. des Dichlortolidins (DRP. 82140) von neuem studiert. — Bei der alkal. Reduktion von o-Chlor-o-nitrotoluol (F. 37°) nach E. ERDMANN mittels Zinkstaub und Natronlauge wurde eine durch den Azokörper rot gefärbte Fl. erhalten, aus der beim Erwärmen mit überschüssiger HCl Chlortolidin u. Dichlortolidin als Chloride ausgefällt werden. Wird der Nd. mit h. W. behandelt, so gehen die Chloride in Lsg., während der Azokörper ölförmig zurückbleibt u. beim Erkalten erstarrt. — *o-o-Dichlorazotoluol*, $C_6H_3(OH_3)Cl^1N^2=N^2Cl^1(CH_3)C_6H_3$, orangefarbene, prismatische Nadeln (aus Bzl.), F. 153—154°, wl. in A. — Wird das die Chloride enthaltende Filtrat mit H_2SO_4 gefällt u. der Nd. nach Zusatz von überschüssiger NaOH der Wasserdampfdest. unterworfen, so geht 1,2,6-Chlortolidin über, das mit Hilfe des Acetylderivats (F. 157°) identifiziert wurde. Dem Rückstand kann durch h., HCl-haltiges W. *o-o-Dichlortolidin*, $(NH_2)^4(CH_3)^2Cl^2C_6H_3-C_6H_3Cl^2(CH_3)^2(NH_2)^4$, entzogen werden, das auf Zusatz von konz. HCl zum Filtrat als Chlorid ausfällt. Weiße Nadelchen, ll. in A. u. W.; unl. in Eg. u. Bzl. Die freie Base wird aus der wss. Lsg. des Chlorids durch NH_3 ausgefällt. Weiße, kryst. M., F. 197° (beginnt bei 192° zu erweichen), ist sehr unbeständig, ll. in A., unl. in W. Sulfat, weiße, sich schwach bräunende Krystalle, wl. in W., unl. in A., giebt mit Chlorkalk und Bromwasser gelbbraunen, mit Kaliumbichromat schmutziggroenen Nd., mit $FeCl_3$ rotviolette Färbung. In einer Tabelle hat Vf. die vom p- und o-Chlor-o-toluol ableitbaren Derivate zusammengestellt. (Monatshefte f. Chemie 22. 473—91. 28/6. [21/3.*] Chem. Lab. d. technolog. Gewerbemuseums. Wien.)

ALEXANDER.

Ernst Friedjung u. Gustav Mofslor, *Über Kondensationsversuche von Isobutyraldol mit Anilin*. Bei der Kondensation von Acetaldehyd (ECKSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2029) und von Propionaldehyd (SENDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2033) mit Anilin wurden Alkylidenaniline erhalten, die als Prodd. der Einw. zweier Mol. Anilin auf 1 Mol. Aldol aufgefaltet werden können, z. B. $CH_3 \cdot CH(CH=NC_6H_5) \cdot CH(NHC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Diese Verb. entsprechen den SCHIFF'schen Basen und geben beim Erhitzen mit HCl unter Abspaltung von Anilin in Chinolinderivate über. Da v. MILLER u. PLÖCHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2021) durch Kondensation von Isobutyraldehyd mit Anilin keine analogen Verb. erhalten konnten, untersuchten Vf. die Prodd. der Einw. von Anilin auf Isobutyraldol.

10 g Isobutyraldol wurden mit 6,4 g Anilin u. dem gleichen Volum gesättigter K_2CO_3 -Lsg. 2 Tage lang geschüttelt. Das Reaktionsprod. bildete eine dicke Fl., Kp_{28} . 95—115°, die beim Stehen an der Luft zum großen Teil aber nie vollständig erstarrte. Die Krystalle, F. 131°, erwiesen sich als *Hydrazobenzol*, während der flüssig bleibende Teil in zwei Fraktionen, Kp_{18} . 86—87° u. Kp_{18} . 106—109°, zerlegt werden konnte. — Die niedriger siedende Fraktion bildet ein farbloses, dickes Öl von eigentümlich brenzlichem Geruche. Die Analyse ergibt die Formel $C_8H_{10}N$, bezw. $C_{16}H_{20}N_2$, u. ist die Verb. als *Anlagerungsprod. zweier Mol. Anilin an 1 Mol. Butyraldehyd*, $(C_6H_5NH_2)_2 : CH \cdot CH(CH_3)_2$, anzusehen. Diese Verb. wird durch den Luft-sauerstoff in i-Butyraldehyd und Hydrazobenzol gespalten. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ wird Azobenzol und i-Buttersäure gebildet. — Die höher siedende Fraktion ist ebenfalls ein farbloses, brenzlich riechendes Öl. Die Analysenzahlen ergeben die Formel $C_{14}H_{11}NO$, die einen *Kondensationsprod. von 1 Mol. Anilin mit 1 Mol.*

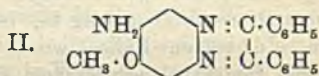
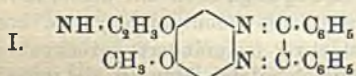
Aldol, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} = \text{NC}_6\text{H}_5$, entspricht. Durch Einw. von HCl , H_2SO_4 , ZnCl_2 konnte keine Ringschließung bewirkt werden.

Da die Beobachtungen der Vff. mit den Angaben LETTENMAYER's (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2039) über die Einw. von Isobutyraldehyd auf Anilin teilweise nicht übereinstimmen, wiederholten sie die Kondensationsverss. des genannten Autors. Vff. erhielten ein gelbes Öl, das, der Luft ausgesetzt, zum Teil krystallinisch erstarrte. Die Krystalle erwiesen sich als Hydrazobenzol, während LETTENMAYER annimmt, daß sie eine den Äthyliden-, bezw. Propylidenverb. entsprechende Base darstellen. Das Öl selbst konnte in zwei Fraktionen, Kp_{18} . 87° u. Kp_{18} . 95° , zerlegt werden. Die Fraktion Kp_{18} . 87° ist identisch mit der aus Isobutyraldol u. Anilin erhaltenen Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Die Fraktion Kp_{18} . 95° , ein farbloses Öl, gab bei der Analyse und den Bestimmungen des Molekulargewichtes (nach BLEIER-KOHN) der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ entsprechende Zahlen und ist demnach als das *Kondensationsprod. von 1 Mol. Anilin mit 1 Mol. i-Butyraldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, anzusehen. (Monatshefte f. Chemie 22. 460—72. 28/6. [25/4.*] Lab. von Hofrat LIEBEN. Univ. Wien.) ALEXANDER.

Paul Gordan und Leonhard Limpach, *Über einige Beziehungen zwischen physikalischen Konstanten und Konstitution bei Aminoverbindungen des Benzols*. (J. Chem. Soc. London 79. 1080—85. Aug. Erlangen. — C. 1901. II. 210.) FAHRENH.

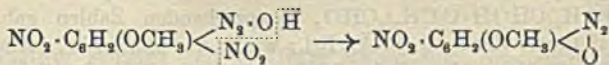
Raphael Meldola und John Vargas Eyre, *Nachträgliche Mitteilungen über Dinitro-o-anisidin. Eine chemische Reaktion, bei welcher eines der Produkte dieselbe Reaktion fortsetzt*. Vff. haben vor kurzem (Proceedings Chem. Soc. 17. 131; C. 1901. II. 96) gezeigt, daß das früher von ihnen beschriebene Dinitroanisidin (J. Chem. Soc. London 77. 1172; C. 1900. II. 958) ein 4,5-Dinitro-2-aminoanisol ist. Sie geben weitere Beweise für diese Konstitution u. untersuchen quantitativ die Diazotierung der Verb.

Reduziert man das Dinitroanisidin mit Zn und Eg . und erhitzt das gebildete Triaminoanisol mit der berechneten Menge Benzil in essigsaurer Lsg., so entsteht ein *Diphenylaxin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, der Konst. I, braune Nadeln aus A., F. $194\text{—}195^\circ$. Die verd. alkoh. Lsg. zeigt grüne Fluoreszenz, welche beim Erhitzen verschwindet und beim Erkalten wieder erscheint. Die Verb. zeigt basische Eigenschaften und löst sich in konz. HCl mit bordeauxroter Farbe. Aus Dinitroacetanisidid entsteht entsprechend ein *Axin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3$, der Konstitution II., ockerfarbige Nadeln, F. 223



bis 224° , l. in A. mit bräunlicher Farbe. Die Lsg. fluoresziert schwach.

Wie Vff. schon mitgeteilt haben (Proceedings Chem. Soc. 17. 131; C. 1901. II. 96) geht die Diazotierung des Dinitroanisidins wahrscheinlich nach der Gleichung vor sich:



Ist diese Annahme richtig, so liegt eine Rk. vor, bei welcher derselbe Körper (salpetrige S.) entsteht, wie das hinzugefügte Reagens, der also dann die Diazotierung fortsetzen kann. Daß dies wirklich der Fall ist, erweisen Vff. durch quantitative Verss. Bei der Diazotierung des Dinitroanisidins entsteht ein Diazoxyd, welches sich mit β -Naphтол zu einer in W. ganz unl. Azoverbindung, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{OH}$, vereinigt. Durch Wägung dieser Verb. kann man den Grad der Diazotierung ermitteln. Es zeigte sich nun, daß beim Zusatz von $\frac{1}{4}$ der zur Diazotierung der angewandten Quantität Dinitroanisidin nötigen Menge NaNO_2 nach fünf Tagen fast so viel der Azoverb. erhalten wurde, als der theoretischen Menge entsprechen

würde, wenn alles Diutroanisidin diazotiert wäre. Es setzt also die eliminierte Nitrogruppe die Diazotierung fort. (J. Chem. Soc. London 79. 1076–79. August. Finsbury. Technical College.)

FAHRENHORST.

J. T. Hewitt u. John N. Tervet, *Einwirkung von Brom auf die drei Tohuolazophenole*. (J. Chem. Soc. London 79. 1090–93. August. East London. Technical College. — C. 1901. II. 411.)

FAHRENHORST.

Henri Imbert, *Wirkung der Pyridinbasen auf die Tetrahalogenbenzochinone*. Das Prod. der Einw. von Chloranil auf Pyridin (S. 473), $C_6H_4N \cdot C_6Cl_2O_2 \cdot OH$ (*Pyridyldichlormonoxychinon*), bezw. $OH \cdot C_6H_2N : C_6Cl_2O_2$, verliert bei der Behandlung mit Alkalien leicht ein Atom Chlor. Wird eine Lsg. des Pyridyldichlormonoxychinons in alkoh. Kalilauge am Rückflusskühler erhitzt, so scheidet sich das Kaliumsalz, $C_6H_4N \cdot C_6Cl(OK)O_2 \cdot OH$, bezw. $OH \cdot C_6H_2N : C_6Cl(OK)O_2$, orangegelbe, mkr. Krystalle, sl. in W. mit weinroter Farbe, unl. in A., ab. Das gleiche Salz entsteht, wenn man eine k. bereitete, wss., blafgelbe Lsg. des Pyridyldichlormonoxychinons in Kalilauge, die in diesem Augenblick das Salz $C_6H_4N \cdot C_6Cl_2O_2 \cdot OK$, bezw. $OK \cdot C_6H_2N : C_6Cl_2O_2$ enthält, unter Kochen zur Krystallisation eindampft, wobei die Lsg. eine weinrote Farbe annimmt. Das korrespondierende Na-Salz ist gleichfalls sl. in W. — Aus der wss. Lsg. des K-Salzes fällt verd. H_2SO_4 das *Pyridylchlordioxychinon*, $C_6H_4N \cdot C_6Cl(OH)O_2 \cdot OH$, bezw. $OH \cdot C_6H_2N : C_6Cl(OH)O_2$, orangefarbene, mkr. Nadeln, wl. in k. W. u. A., leichter in sd. W., ll. in konz. HCl u. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die auf Wasserzusatz in Rot umschlägt; wird durch SO_2 sehr schwer, durch Zn und H_2SO_4 sehr leicht reduziert. $AgNO_3$ fällt aus den wss. Lsgg. der Alkalisalze einen braunen Nd. eines Silbersalzes (30,003% Ag). Durch Einw. von Jodäthyl auf eine sd., alkoh. Suspension dieses Silbersalzes erhält man den *Äthyläther des Pyridylchlordioxychinons*, $C_6H_4N \cdot C_6Cl(OC_2H_5)O_2 \cdot OH$, bezw. $OH \cdot C_6H_2N : C_6Cl(OC_2H_5)O_2$, rote Nadeln, wl. in k., leichter in h. A., unl. in W., l. in konz. HCl, u. durch Einw. von Benzoylchlorid auf eine sd. Suspension des Ag-Salzes in Benzol den *Benzoyl ester des Pyridylchlordioxychinons*, $C_6H_4N \cdot C_6Cl(OCOC_6H_5)O_2 \cdot OH$, bezw. $OH \cdot C_6H_2N : C_6Cl(OCOC_6H_5)O_2$, rote Krystalle, wl. in k., leichter in h. Bzl., fast unl. in W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 233–35. [22/7.*])

DÜSTERBEHN.

Arnold Hildesheimer, *Über Kondensation von Isobutyraldehyd mit p-Oxybenzaldehyd und p-Äthoxybenzaldehyd*. Weder mit K_2CO_3 -Lsg., noch mit alkoh. KOH als Kondensationsmittel gelang es, p-Oxybenzaldehyd mit Isobutyraldehyd zu kondensieren. In beiden Fällen wurde p-Oxybenzaldehyd unverändert zurückgewonnen. Dagegen findet bei achttägigem Schütteln äquimolekularer Mengen p-Äthoxybenzaldehyd u. Isobutyraldehyd mit dem gleichen Volum konz. K_2CO_3 -Lsg. Kondensation statt. Das Reaktionsprod. ist ein hellgelbes, zähes Öl, das auch in vacuo nicht unzersetzt destillierbar ist. Durch wiederholtes Fällen der alkoh. Lsg. mit W. wurde ein weißes, flockig krystallinisches Prod. erhalten, dessen Analyse die dem erwarteten *Aldol*, $C_6H_4(OC_2H_5)CHOH \cdot C(CH_3)_2CHO$, entsprechenden Zahlen gab. F. 66–67°, Kp_{760} 252–254° (unter Zers.), ll. in Ä., Bzl.; wl. in A.; unl. in W. Ammoniakalische Silberlsg. wird reduziert. Verss., ein Oxim u. ein Acetylderivat dieser Verb. darzustellen, verliefen negativ. — Auch bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam blieb die Verb. unverändert, dagegen wurde bei Anwendung von 2 1/2% ig. Natriumamalgam das *Glykol*, $C_6H_4(OC_2H_5)CHOH \cdot C(CH_3)_2CH_2OH$, erhalten. Krystalle, F. 75°, Kp_{24} 220–222°, ll. in h. A.; l. in Ä.; wl. in W. Bei der Kondensation von 1 Mol. p-Äthoxybenzaldehyd u. 2 Mol. Isobutyraldehyd mittels alkoh. KOH wurde dasselbe Glykol neben Isobuttersäure erhalten. Durch Essigsäureanhydrid läßt sich das Glykol in das *Diacetat*, $C_{17}H_{24}O_6$, überführen. Farblose, tafelförmige Krystalle aus A., F. 70°. (Monatshefte f. Chemie 22. 497–504. 28/6. [9/5.*] Lab. von Hofrat LIEBEN. Univ. Wien.)

ALEXANDER.

P. Petrenko-Kritschenko u. E. Eltschaninow, *Zur Charakteristik der α -Diketone*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 374—77. — C. 1901. II. 284.) LUTZ.

G. Mazzara, *Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf den Methylester der Protocatechusäure*. I. Mitteilung. (Vgl. S. 346.) Bei Einw. von 2 Mol. Sulfurylchlorid auf den Protocatechusäuremethylester entstehen zwei isomere Dichlorprotocatechusäuremethylester, $C_8H_6Cl_2(OH)_2COOCH_3$, resp. $C_8H_6Cl_2(OH)_2COOCH_3 + H_2O$, deren Unters. noch nicht abgeschlossen ist.

Experimentelles. 42 g Methylester, F. 134° , in ca. 200 g absolutem A. werden höchst allmählich mit 67 g SO_2Cl_2 versetzt und etwa 6 Stdn. erhitzt. Die sich abscheidende krystallinische M., von der äth. Lsg. durch Dekantieren getrennt, wird mit Bzl., worin sie größtenteils unl., ausgekocht, in einer k. verd. Na_2CO_3 -Lsg. gel., abfiltriert und mit HCl gefällt. Aus verd. A. weiße, schwach rosa gefärbt erscheinende, glänzende Nadeln, $C_8H_6O_4Cl_2$, F. $223-225^\circ$ unter geringer Zers., wl. in W.; zers. bei Ggw. von W. in der Wärme die Erdalkalicarbonate, giebt in wss. Lsg. mit Ferrisalzen eine chromgrüne, mit Alkalicarbonaten eine gelbgrüne Färbung (Ausbeute, einschließlich des noch durch Konzentrieren der äth. Lsgg. erhaltenen Esters, 6 g). — Aus den Rückständen gewinnt man noch durch Digerieren mit verd. Na_2CO_3 -Lsg. und Füllen der abfiltrierten Alkalilsg. mit HCl den isomeren Ester, $C_8H_6O_4Cl_2 + H_2O$, aus alkoh. W. lange, glänzende, dünne Nadeln, die, getrocknet, bei 105° schm. und leichter l. als das Isomere sind. Zers. in der Wärme Erdalkalicarbonat; giebt in wss. Lsg. mit Ferrisalzen eine indigblaue Färbung (Ausbeute an Ester 22 g). (Gaz. chim. ital. 31. I. 554—60. 27/7. [2/4.] Parma. Chem. Inst.) ROTH.

Frederick B. Power u. Frank Shedden, *Der chemische Charakter der sogen. Jodtanninverbindungen*. Der Zweck der Arbeit war, den chemischen Charakter der durch Einw. von Jod auf Tannin und Gallussäure in Ggw. von W. dargestellten Prodd. festzustellen. In erster Linie wurde die Jodmenge, die mit wss. Lsgg. von Tannin und Gallussäure unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich der Zeit und Temperatur reagiert, bzw. von diesen aufgenommen wird, bestimmt. Es ergab sich, daß die Jodaufnahme bei der Gallussäure rascher erfolgt, wie beim Tannin, u. daß die Menge des aufgenommenen Jods in keinem molekularen Verhältnis zum Tannin, bzw. zur Gallussäure stand. Ferner entstehen durch einfache Wechselwirkung zwischen Tannin oder Gallussäure einerseits und Jod andererseits in Ggw. von W. keine einheitlichen Jodverb., sondern das Jod reagiert hier lediglich als Oxydationsmittel. Die Prodd. der Rk. sind einfach Jodwasserstoffsäure in Verb. mit mehr oder weniger unverändertem Tannin, bzw. unveränderter Gallussäure und Oxydationsprodd. der beiden letzteren (Ellagsäure z. B.). — Die von BARNOUVIN (Rep. d. Pharm. [3] 10. 337) beschriebene Jodgallussäure ist aller Wahrscheinlichkeit nach nichts anderes als unveränderte Gallussäure mit anhaftender HJ. (Pharm. Journ. 1901. 147—50. 3/8.)

DÜSTERBEHN.

Martin Onslow Forster und William Robertson, *Studien in der Camphanreihe*. Teil V. *Halogenderivate des p-Cymols aus substituierten Nitrocamphanen*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 416.) Während das durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf Bromnitrocamphan erhaltene Anhydrid mit rauchender HNO_3 kein bestimmtes Prod. giebt, liefert das isomere Anhydrid eine Nitroverbindung, $C_{10}H_{13}O_3N_2Br$, Prismen aus A., F. 103° , unl. in KOH oder Na_2CO_3 . Giebt LIEBERMANN's Nitrosork., h. NaOH-Lösung zersetzt die Verb. unter Bildung von Infracamphenonitril. — *Hydroxylaminderivat* des Chlornitrocamphananhydrids schm. bei 187° unter Gasentw. (nicht, wie irrtümlich angegeben, bei 287°). (J. Chem. Soc. London 79. 1003—9. August. London. Royal College of Science.) FAHRENHORST.

Martin Onslow Forster, *Studien in der Camphanreihe. Teil IV. Die Isomerie des α -Benzoylcamphers*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 415.) Das anormale Verhalten des 1-Hydroxycamphens, welches unl. ist in kaustischen Alkalien, mit Kupferacetat keine Fällung und mit FeCl_3 keine Färbung giebt, hat jedenfalls darin seinen Grund, daß die Verb. nicht, wie alle anderen bisher untersuchten Enolmodifikationen von Ketonestern, eine Säuregruppe an das C-Atom gebunden enthält, welches an das die Hydroxylgruppe tragende C-Atom gebunden ist. — 1-Benzoxy-2-benzoylcamphen liefert beim Erhitzen mit Anilin Benzanilid u. 1-Hydroxy-2-benzoylcamphen, mit Phenylhydrazin Benzoylhydrazin und Hydroxybenzoylcamphen. Die letztere Verb. entsteht auch bei Einwirkung von konz. H_2SO_4 neben α -Benzoylcampher. 1-Hydroxy-2-benzoylcamphen bildet farblose, orthorhombische, sphenoidal hemiëdrische Krystalle, unl. in W., ll. in den organischen Lösungsmitteln. Phenyl-

urethanderivat, C_8H_{14} $\left\langle \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$, $[\alpha]_D = +190,8^\circ$ in 2% iger Chlf.-Lsg.

Acetoxyderivat, C_8H_{14} $\left\langle \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right.$, rechteckige Platten, $[\alpha]_D = 193,6^\circ$ in 2% iger

Chlf.-Lsg. 1-Hydroxy-2-benzoylcamphen und α -Benzoylcampher gehen allmählich beim Stehen ihrer Lsgg. in organischen Medien ineinander über. Die spezifische Drehung der ersteren Modifikation nimmt ab, die der zweiten zu, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, welcher einem Verhältnis der Keto- zur Enolform wie 3 : 4 entspricht. (J. Chem. Soc. London 79. 987—1002. August. London. Royal College of Science.)

FÄHRENHORST.

Francis R. Japp u. Andrew N. Meldrum, *Homologe des Anhydracetonbenzils*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 420.) Benzyliden- α -methylanhydracetonbenzil hat die Konstitution

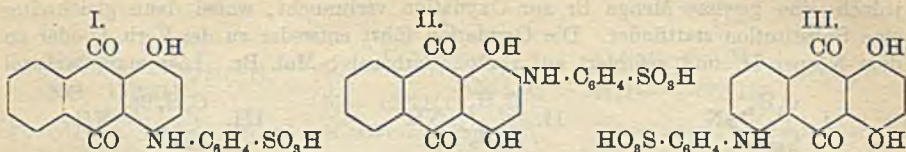
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{C}(\text{CH}_3) \\ | \\ \text{---} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} \begin{array}{l} > \text{CO} \\ \text{---} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$. β -Methylanhydraceton-

benzil reagiert mit Benzaldehyd in Ggw. von alkoh. KOH zunächst nicht; nach einmonatlichem Stehen aber geht es zum Teil über in Desylenmethyläthylketon; daneben entsteht in kleiner Menge Benzyliden- α -methylanhydracetonbenzil. Es wird also ein Teil der β -Verb. gespalten in Benzil und Methyläthylketon, welche sich wieder zu α -Methylanhydracetonbenzil kondensieren; letzteres reagiert dann mit dem Benzaldehyd. (J. Chem. Soc. London 79. 1024—42. August. University of Aberdeen. Chemical Department.)

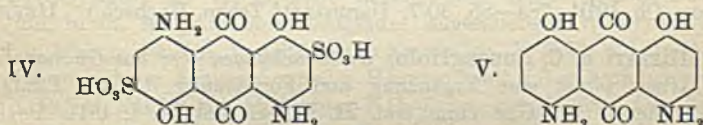
FÄHRENHORST.

A. Buntrock, *Zur neueren Entwicklung der Anthrachinonfarbenchemie*. Der Vf. erklärt, daß seine früheren Ausführungen (S. 481) sich lediglich gegen die in den Lehrbüchern der Farbenchemie vielfach zu weit gehenden Verallgemeinerungen der *Liebermann-Kostaneck'schen Regel* richteten; in diesen Werken sei es geradezu ein Dogma, daß nur Oxyanthrachinonfarbstoffe technisch verwendbar seien, u. zwar auch nur dann, wenn sie zwei OH-Gruppen in o-Stellung zu einander enthalten. — Im einzelnen erwidert der Vf. auf die Kritik **LIEBERMANN's** (S. 120) folgendes: Das sulfurierte Kondensationsprod. aus Chinizarin u. 2 Mol. Anilin enthält keine Hydroxylgruppe und färbt deshalb auch Beizen nicht an; trotzdem ist es ein sehr wertvoller Wollfarbstoff. — Das sulfurierte Kondensationsprod. aus Chinizarin und 1 Mol. Anilin (I.) besitzt nur eine OH-Gruppe, färbt aber ungebeizte und gebeizte Wolle; die Nüancen sind rotstichig blau, bezw. auf Chrombeize grünblau. Die Unterschiede sind so groß, daß **LIEBERMANN's** Vermutung, sie könnten durch den grünen Ton der Chrombeize allein bedingt sein, unmöglich zutreffen kann; überdies entsteht auch auf chromierter Baumwolle ein blaugrüner Lack. In dem Farbstoff steht die Sulfo- gruppe im Anilinrest u. nicht etwa in o-Stellung zur OH-Gruppe, wie dies **LIEBER-**

MANN für möglich gehalten hat. — Die *Sulfosäure des Purpurinmonoanilids* (II.) und die isomere S. III., von welchen beispielsweise die erstere ungebeizte Wolle rot,



chromgebeizte Wolle intensiv violett und Baumwolle auf Thonerde rot, auf Chrombeize violett anfärbt, sind weitere Beweise dafür, daß Oxyanthrachinone, auch wenn sie nur eine Hydroxylgruppe enthalten, sowie mehrfach hydroxylierte Anthrachinone, deren OH-Gruppen nicht in o-Stellung zu einander stehen, entgegen der LIEBERMANN-KOSTANECKY'schen Regel Beizen anfärben. — Die von LIEBERMANN jüngst befuhrs Erklärung der färberischen Eigenschaften der *Diaminoanthrarufindisulfosäure* (IV.) und der Analogen *Diaminochrysa-indisulfosäure* gegebene Erweiterung seiner Regel, daß eine zur OH-Gruppe o-ständige Sulfogruppe, analog der Carboxylgruppe, in der Beizfärberei vielleicht das zweite Hydroxyl vertreten könne, hält der Vf. nicht für zulässig, denn bisher sei ein Einfluss der Sulfogruppe auf die Lackbildung nicht nachweisbar. Das Beispiel des chromierte Wolle grünblau, ungebeizte Wolle rötlich blau anfärbenden *p-Diaminochrysa-xins* (V.) zeige, daß auch



solche Verbb., welche weder eine Sulfogruppe, noch benachbarte Hydroxyle enthalten, Beizfarbstoffe sein können. — Unter Berücksichtigung der neueren Entwicklung der hier in Betracht kommenden Industrie lassen sich die *Anthrachinonfarbstoffe* in folgende drei Klassen einteilen (Vf., LEHNE's Färberzeitung 1901. 179): 1. Ausschließlich hydroxylierte Anthrachinone; 2. hydroxylierte u. gleichzeitig amidierte Anthrachinone, und 3. ausschließlich amidierte Anthrachinone. Die Glieder der Klasse 1. färben nur gebeizte Fasern; sie besitzen nur dann wirkliche Färbeeigenschaften, wenn sie, der LIEBERMANN-KOSTANECKY'schen Regel entsprechend, wenigstens 2 Hydroxyle in o-Stellung enthalten. Die Farbstoffe der Klasse 2. färben gebeizte tierische und pflanzliche Faser, sowie auch ungebeizte Wolle und Seide, auch wenn sie keine o-ständigen Hydroxyle enthalten. Die Verbb. der Klasse 3. färben nur ungebeizte tierische Fasern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2344—49. 20/7. [9/7.] Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule Karlsruhe.)

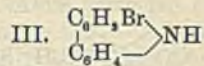
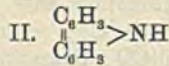
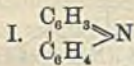
STELZNER.

L. Marchlewski u. M. Nencki, *Umwandlung des Phyllocyanins in Hämopyrrol*. Phyllocyaninkupferacetat, mit HJ (D. 1,96) und Eg. unter Eintragen von Jodphosphonium erwärmt, giebt eine Fl., die auf Zusatz von W. gelben, amorphen Nd. ausscheidet, dessen Unters. später erfolgen soll. Wird das Filtrat mit KOH übersättigt und destilliert, so geht ein Öl von charakteristischem Hämopyrrolgeruch über. Das Destillat giebt mit HgCl, den für Hämopyrrol charakteristischen weissen, amorphen Nd. des Hg-Doppelsalzes, dessen Zus. ebenfalls entsprechend war. Das Destillat der anderen, ebenfalls mit KOH übersättigten Hälfte des Filtrats färbt sich beim Stehen an der Luft rosarot und scheidet allmählich roten Bodensatz ab, der nach Rkk. und spektroskopischen Absorptionsverhältnissen als Urobilin angesprochen werden konnte. (Anz. d. Akad. d. Wiss. in Krakau 1901. 277—79. 30/7.)

MACH.

Wilhelm Vaubel, *Zur Kenntnis des Carbazols*. Diphenylamin, mit dem man das Carbazol am ersten vergleichen kann, nimmt 4 Atome Br, wahrscheinlich in die

o-Stellungen zur Amidgruppe auf. Bei Einw. von naszierendem Br auf Carbazol erhält man je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Resultate, stets wird jedoch eine gewisse Menge Br zur Oxydation verbraucht, wobei dann gleichzeitig eine Substitution stattfindet. Die Oxydation führt entweder zu der Verb. I. oder zu dem Körper II. und erfordert auf 1 Mol. Carbazol 1 Mol. Br. Löst man Carbazol

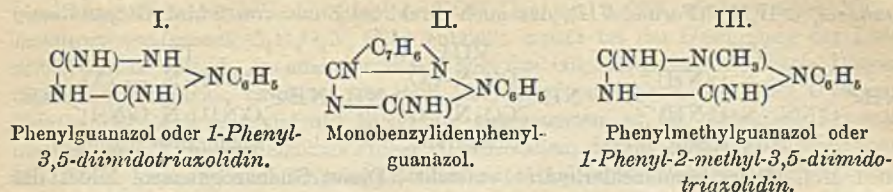


in Eg., giebt HCl und KBr-Lsg. hinzu, so werden beim Zusetzen von KBrO₃-Lsg. bis zur ersten, längere Zeit bleibenden Br-Rk. so viel Kubikzentimeter verbraucht, als das Dibromid erfordern würde, während sich das *Monobromid* (III.) bildet; F. 197,5°. In konz. H₂SO₄ ganz geringe Grünfärbung bei Zusatz von HNO₃.

Nach B. des Monobromids geht die weitere Br-Aufnahme nur noch sehr langsam vor sich. Nach Verbrauch von 3 Mol. Br stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, wobei ein *Dibromid*, F. 170,5°, das nicht rein zu sein scheint, entsteht. — Bei Bromierung in Bzl.- u. Ä. Lsg. werden direkt verbraucht 2,5 Mol. Br auf 1 Mol. Carbazol, obwohl sich hierbei ein Körper bildet, der weniger Br als das Monobromid enthält. — Zur *Gehaltsbestimmung des Carbazols* eignet sich am ehesten die Titration in Eg.-Lsg. bis zur erstmalig eintretenden, längere Zeit bleibenden Br-Rk. Hierbei werden 2 Mol. Br auf 1 Mol. Carbazol verbraucht, trotzdem nur ein Monobromid entsteht. (Z. f. angew. Ch. 1901. 784—85. 30/7. Darmstadt. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

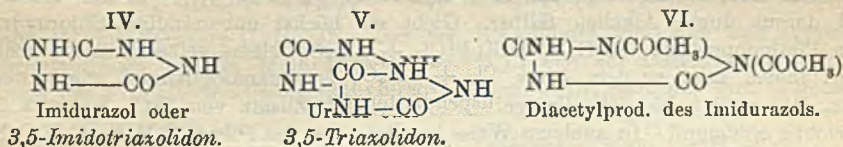
G. Pellizzari u. C. Roncagliolo, *Untersuchungen über das Guanazol*. Die vorliegende Arbeit bildet eine Ergänzung und Fortsetzung der von PELLIZZARI begonnenen Unters. (vgl. Gaz. chim. ital. 21. II. 141 und 24. I. 481). Teil I. Über das Phenylguanazol. Das bereits früher beschriebene *Phenylguanazol* (Formel I), weiße M., F. 175°, liefert (4 g) in der Kälte unter Kühlung mit Acetanhydrid (10 ccm) ein *Monoacetylprod.*, C₈H₈N₆(CH₃CO)·2H₂O, aus A. und dann aus W. unter Zusatz von Tierkohle ein- bis zweizentimeterlange, flache Prismen, F. 244°, l. in w. W. und w. A., fast unl. in A., durch SS., sowie Basen leicht verseifbar, die schon bei längerem Aufbewahren an der Luft ihr Krystallw. verlieren und undurchsichtig werden. Bildet mit Acetanhydrid in der Wärme ein *Diacetylprod.*, C₈H₈N₆(CH₃CO)₂, das auch aus Phenylguanazol (5 g) bei etwa ¼-stündigem Kochen am Rückflusskühler mit 20 ccm Acetanhydrid entsteht. Aus A. weiße Kryställchen, aus W. durchscheinende kleine Prismen, F. 212°, zl. in A., wl. in W., während es aus sehr verd. Essigsäure in glänzenden Nadeln mit 4 leicht abspaltbaren Mol. H₂O krystallisiert. Beim Kochen mit verd. HCl bildet es das Phenylguanazolchlorhydrat zurück, dagegen liefert es bei etwa 2-stündigem Kochen in etwas Acetanhydrid ein *Tetracetylprod.*, C₈H₈N₆·(CH₃CO)₄, kleine Nadeln, F. 157°, das schon an feuchter Luft sowie beim Umkrystallisieren aus W., langsamer auch aus A., sich in das Diacetylderivat zurückverwandelt. — *Benzylidenphenylguanazol*, C₁₅H₁₃N₆, entsteht bei Einw. auch von überschüssigem Benzaldehyd auf die alkoh. Lsg. von Phenylguanazol. Aus A. dünne Nadeln, F. 228°, unl. in W., wl. auch in der Wärme, in A., Ä., Chlf.; mit verd. Mineralsäuren auch in der Kälte sich in seine Komponenten spaltend. Es kommt ihm wohl die Formel II. zu. — *Nitrosophenylguanazol*, C₈H₈N₆(NO). B. Besser als mittels KNO₃, durch Einw. von 0,7 g Amylnitrit auf 1 g Phenylguanazol in 15 ccm A. Gelbes Pulver, F. gegen 245°, unbeständig in W., wl. in A.; giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosork. — Bei dreistündigem Erhitzen mit CH₃J (3 g) im geschlossenen Gefäß auf 100° liefert das Phenylguanazol (5 g) in Methylalkohol (20 ccm) das *Jodhydrat des Phenylmethylguanazols*, C₈H₈N₆·CH₃·J, gelbliche Nadeln, F. 258°, das mit konz. KOH die freie Base C₈H₈N₆·CH₃ (Formel III), F. 208°, gab, die sich identisch erwies mit dem aus Dicyandiamid und Hydrazomethylphenylchlorhydrat er-

haltenen Prod. (l. c.). Daraus ergibt sich seine Konstitution, sowie überhaupt, dafs für das Phenylguanazol die angemessene Imidformel der noch in Betracht zu ziehenden

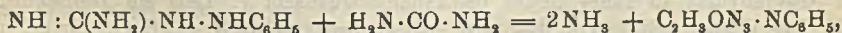


tautomerer Amidformel vorzuziehen ist. — Das Platindoppelsalz des Phenylguanazols, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gelbe lange Nadelchen, ll. in W., giebt nicht mehr die ANDERSON'sche Rk., im Gegensatz zu den entsprechenden Salzen des Phenyltriazols und Phenylimidotriazolins, und macht Vf. auf den Zusammenhang dieser Rk. mit dem Vorhandensein von doppelten Bindungen aufmerksam.

Teil II. Über das Imidurazol. Das durch Kondensation von 1. Mol. Guanidin, 1 Mol. Harnstoff und 1 Mol. Hydrazin gebildete *Imidurazol* (Formel IV.), das ein Mittelglied zwischen *Urazol* (V.) und Guanazol darstellt, erhält man auch nach Methoden, die den Bildungsweisen dieser Körper analog sind, am besten durch Einw. von 10 g Hydrazinmonochlorhydrat auf 20,21 g Dicyandiamidinchlorhydrat, $\text{NH}[\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2 \cdot \text{CO}) \cdot \text{HCl}]$, im H_2SO_4 -Bade neben etwas *Imidurazoimidurazol* (s. u. Teil III), unl. in sd. W. Aus mit Essigsäure angesäuertem W. krystallisiert das Imidurazol in kleinen weissen, nadelförmigen Krystallen, F. 285°, unl. in A. und Ä., l. in W., die auch beim Erhitzen von 3 g Harnstoff mit 7,3 g Amidoguanidinchlorhydrat, $\text{C}(\text{NH})(\text{NH} \cdot \text{NH}_2)(\text{NH}_2) \cdot \text{HCl}$ unter NH_3 -Entw. sich bilden. Das Imidurazol, l. in Alkalien und verdd. Mineralsäuren, bildet keine gut charakterisierten Salze, reduziert ammoniakalisches AgNO_3 und giebt mit FeCl_3 eine Rotfärbung. Bei etwa halbstündigem Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid liefert es ein *Diacetylprod.*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_4(\text{CH}_3\text{CO})_2$ (VI.), aus sd. A. kleine, glänzende Nadeln, F. über 300°, l. in w.

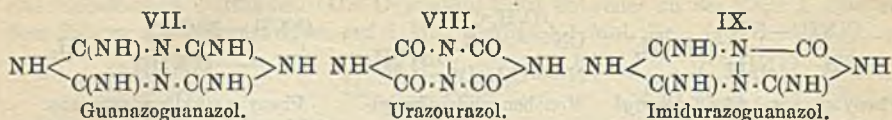


W., aber bei längerem Kochen damit sich verseifend. — *Phenylimidurazol* (*1-Phenyl-3-imido-5-triaxolidon*), $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_5 \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$, entsteht a. durch Einw. von 8 g Harnstoff auf 12 g Phenylamidoguanidinchlorhydrat gemäfs der Gleichung:

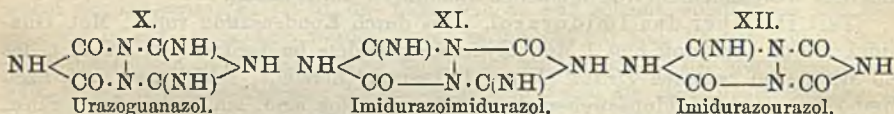


b. aus Phenylhydrazinchlorhydrat (4 g) und Dicyandiamidinchlorhydrat (6 g) und schliesslich c. aus dem Phenylguanazol durch 20%ige KOH bei 24-stündigem Kochen am Rückflusskühler oder glatter im Autoklaven bei 7–8-stündigem Erhitzen auf 160–170°. Ein bei den Bildungsweisen b und c theoretisch mögliches isomeres Phenylimidurazol bildete sich dabei nicht, vielmehr wurden in allen Fällen nach dem Umkrystallisieren aus W. feine glänzende, nadelförmige, weisse Krystalle, F. 272–273°, wl. in k. W. und in A., unl. in Chlf., Lg., l. in Alkali und daraus durch SS. fällbar, erhalten; die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus schwach sauer, zeigt aber auch schwach basische Eigenschaften. Silbersalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_4\text{Ag}$, auf Zusatz von AgNO_3 zu der mit HNO_3 angesäuerten w. wss. Lsg. des Phenylimidurazols erhalten, bildet glänzende durchscheinende, mit W. sich zers. Krystalle. Das Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_4 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, weisse, nadelförmige Krystalle, mit W. leicht dissociierend, gewinnt man aus der Lsg. des Phenylimidurazols in konz. HCl.

Teil III. Kondensationsprodd. des Guanazols. Analog wie das *s*-Methylphenylhydrazin reagiert auch das Guanazol mit Dicyandiamid unter B. von *Guanaxoguanazol*, $C_4H_6N_8$, (Formel VII), das auch direkt bei Einw. von 2 Mol. Dicyandiamid



auf 1 Mol. Hydrazinmonochlorhydrat entsteht. Dieses Guanazoguanazol bildet das Endglied einer Reihe, die sich vom *Urazourazol* (VIII.), das sich allerdings bisher nicht fassen liefs, durch Ersatz der Carbonylgruppen durch Carbidgruppen ableiten lässt. Von den Zwischengliedern haben Vff. das *Imidurazoguanazol* (IX.), das *Urazoguanazol* (X.) und das *Imidurazoimidurazol* (XI.), aber bisher nicht das *Imiduraxourazol* (XII.) isolieren können. Jedenfalls aber beweisen diese Kondensationen, dafs



das Urazol und Guanazol die angenommenen Konstitutionsformeln besitzen, d. h. die für *s*. sekundäre Hydrazine charakteristische, Gruppe —NH—NH—.

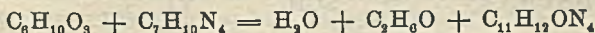
Guanaxoguanazol, $C_4H_6N_8$ (VII.) B. a. Beim mehrstündigen Kochen einer Lsg. von 7,5 g Guanazolchlorhydrat und 12 g Dicyandiamid in wenig w. W. in einem offenen Gefäfs unter Ersatz des verdampfenden W. und b. weit einfacher und besser aus Hydrazinsalzen (am glattesten aus dem Monochlorhydrat) und Dicyandiamid entweder in wss. Lsg. oder aber, mit besserer Ausbeute; durch Erhitzen derselben im H_2SO_4 -Bade. Tritt als Nebenprod. auch bei der Darst. des Guanazols auf. Aus viel sd. W. kleine weifse, glänzende Blättchen ohne F., beim Erhitzen im Glasrohr unter teilweiser Zers. sublimierend, unl. in A. und k. W., wl. in sd. W., l. in Mineralsäuren und daraus durch Alkalien fällbar. Giebt ein höchst unbeständiges Chlorhydrat. Sein Platindoppelsalz, $(C_4H_6N_8 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, kleine gelbe Prismen, erhält man, indem man zu dem in w. W. suspendierten Guanazoguanazol tropfenweise konz. HCl zufügt, bis sich alles gel. hat, und nach Zusatz von $PtCl_4$ bei etwa 50° vorsichtig eindampft. In analoger Weise bereitet man das *Pikrat* $C_4H_6N_8 \cdot C_6H_5O_7N_3$, aus W. aus Kryställchen gebildete Aggregate, bei 270° erweichend und unter Zers. schm., wl. in W. und A. In verd. HNO_3 gel., liefert die Base mit $AgNO_3$ einen weifsen Nd., unl. in W., der Zus. $C_4H_6N_8 \cdot AgNO_3$. Bei etwa einstündigem Kochen mit Acetanhydrid (5 Teile) bildet das Guanazoguanazol (1 Teil) ein *Diacetylprod.*, $C_4H_4N_8(C_2H_3O)_2$, während in Lsg. ein *Triacetylprod.*, $C_4H_2N_8 \cdot (C_2H_3O)_3$ bleibt, das durch W. als weifses Pulver gefällt wird. Beide Prodd., unl. in W., schm. nur bei hoher Temperatur unter Zers. — *Imidurazoguanazol*, $C_4H_6ON_7$ (IX.), entsteht aus dem Guanazoguanazol beim Kochen seiner mit der erforderlichen Menge HCl angesäuerten wss. Lsg. am Rückfluskühler, bis eine Probe davon sich in KOH völlig löst. Man dampft ein und fällt mit W. Weifse krystallinische M., l. in w. verd. Mineralsäuren. Zeigt, gegenüber dem Guanazoguanazol, sehr schwache basische, dagegen weit mehr saure Eigenschaften. Aus den Alkalilsgg. fällt Essigsäure und bei vorsichtiger Fällung auch Salzsäure das Imidurazoguanazol als gelatinöse M. [das entsprechende Chlorhydrat (?), die mehr oder minder schnell in die krystallinische Form übergeht; mit $AgNO_3$ giebt die Alkalilsg. einen weifsen, flockigen Nd. — *Urazoguanazol*, $C_4H_4O_2N_6$ (X.) B. Beim Erhitzen im H_2SO_4 -Bade äquimolekularer Mengen von a. Urazol und Dicyandiamid und b. (weniger einfach) Guanazol und Biuret. Nach dem Behandeln mit w. W. und nach dem Waschen mit HCl-haltigem

W. hinterbleibt das Urazoguanazol, weißes Pulver ohne F., im Röhrchen unter teilweiser Zers. sublimierend, sl. in Alkali, wl. in NH_3 , aus diesen Lsgg. durch SS. in gelatinöser Form ausfallend. Giebt in KOH-Lsg. mit AgNO_3 einen weißen Nd. — *Imidurazoimidurazol*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_6$ (XI.) entsteht, aufser bei der Gewinnung des Imidurazols (s. o. Teil II), in analoger Weise wie das Guanazoguanazol mittels Dicyandiamidinchlorhydrat, entweder aus dem Imidurazol oder aber direkt aus Hydrazinchlorhydrat. Aus sehr viel mit Essigsäure angesäuertem sd. W. undeutlich krystallinisches, weißes, unschmelzbares Pulver, l. in Alkalien, daraus durch SS. als gelatinöse M. fällbar; reduziert nach längerem Kochen mit Alkali ammoniakalisches Silbernitrat.

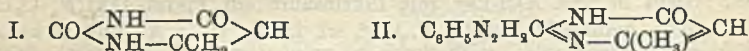
Anhang. *Roncagliolo* hat durch Erhitzen von sorgfältig gereinigtem Naphtylhydrazinchlorhydrat und Dicyandiamid im H_2SO_4 -Bade das bisher unbekannte α -*Naphtylguanazol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_4\cdot\text{NC}_{10}\text{H}_7$, dargestellt. Aus sd. W. unter Zusatz von Tierkohle weisse, nadelförmige Krystalle von ausgeprägt basischen Eigenschaften, F. 230° , l. in w. W., wl. in A., swl. in Chlf. und Bzn. Chlorhydrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_5\cdot\text{HCl}$, entsteht beim Eindampfen der konz. HCl-Lsg. der Base zur Trockene. Aus A. weisse, primatische Krystalle, F. 273° , ll. in W., wl. in A., ihre wss. Lsg. giebt mit PtCl_4 ein flockiges, gelbes Platinsalz, mit Pikrinsäure ein gut krystallisiertes Pikrat. — Hinsichtlich einer rationellen Nomenklatur der beschriebenen Verbb. führen Vf. dieselben auf das *1,2,4-Triazol* (Pyrodiazol-2,4) zurück, bezw. auf seine Reduktionsprodd. das *Triaxolin*, *Triaxolon* und *Triaxolidin*, analog dem Pyrazolin, Pyrazolidin und Pyrazolon konstituiert. (Gaz. chim. ital. 31. I. 477—513, 27/7. [11/3.] Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

РОТН.

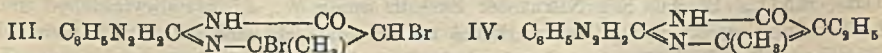
Guido Pellizzari u. Cesare Roncagliolo, *Über die isomeren Phenylamidoguanidine*. (Vergl. Gaz. chim. ital. 21. I. 330; 26. II. 179; C. 91. II. 21; 96. II. 892.) I. Teil. Über das Phenylamidoguanidin (Anilguanidin), $\text{C}(\text{NH})\cdot(\text{NH}_2)(\text{NH}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5)$. Dasselbe kondensiert sich mit Acetessigester, gemäß der Gleichung:



unter B. eines Körpers $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_4$, der bei Behandlung mit HCl sich spaltet in Phenylhydrazin und in Methyluracyl (Formel I.) und der danach nur die Konstitution des *Phenylhydraxinmethylpyrimidons* (Formel II.), resp. der ihm tautomeren



Enolform des *Phenylhydraxinmethyloxyypyrimidins* besitzen kann. Dasselbe, durch siebenstündiges Kochen, von 10 g Phenylamidoguanidinchlorhydrat, 2,8 g trockenem Natriumcarbonat und 7 g mit 50 ccm A. verd. Acetessigester bereitet, krystallisiert aus sd. A. in feinen, weissen Nadeln $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_4$, bei 200° sich rötend und gegen 230° sich zers., wl. in A., unl. in Ä., ll. in KOH und in verd. SS. Beim Abkühlen der w. HCl-Lsg. scheidet sich sein Chlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_4\cdot 2\text{HCl}$, weisse Nadeln, bei 200° sich rötend, bei $220\text{--}230^\circ$ sich zers., wl. in h. W. u. A., ab. Beim zwölfstündigen Erhitzen mit mäfsig konz. HCl im Autoklaven auf 150° spaltet es sich vollständig in *Phenylhydraxin* und *Methyluracyl*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{ON}_2$, das sich völlig identisch erwies mit einem nach BEHREND synthetisch bereiteten Prod. — In Eg.-Lsg. bildet es mit der berechneten Menge Brom in Essigsäure ein *Dibromderivat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_4\text{Br}_2$ (Formel III.), weißes, krystallinisches Pulver, bei $220\text{--}222^\circ$ sich zers., fast unl. in

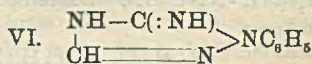
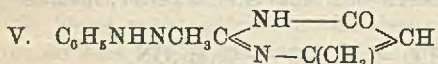


W. und A., wl. in sd. Essigsäure, l. in verd. KOH, aber unl. in verd. SS. — *Phenylhydraxinäthylmethylpyrimidon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ON}_4$ (Formel IV.). B. Bei fünfständigem

Kochen von 5 g Phenylamidoguanidinchlorhydrat, 1,4 g trockenem Na_2CO_3 mit 4,25 g Äthylacetessigester in 40 ccm A. Zu Aggregaten vereinigte dünne Nadelchen, bei 215° erweichend, gegen 235° schm., l. in sd. A., fast unl. in W. — *Methylphenylhydraxinmethylpyrimidon*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2 \cdot \text{NCH}_3 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ (V.). B. Beim achtstündigen Kochen von 5 g Phenylamidomethylguanidinchlorhydrat, 1,3 g Na_2CO_3 und 3,5 g Acetessigester in 50 ccm A. Aus einem Gemisch von 1 Tl. A. und 4 Tln. W. lange, weisse Nadeln, F. 192° , zl. in A., wl. in W., ll. in Alkalien und verd. SS. Liefert in salzsaurer Lsg. ein krystallisiertes Platinsalz und ein Pikrat.

II. Teil. Über das Amidophenylguanidin, $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{NC}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$. Dasselbe reagiert mit Aldehyden (und Ketonen) allgemein gemäß der Gleichung:
 $\text{RCHO} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2) = \text{H}_2\text{O} + \text{RCH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)$.

Nitrat des Äthylidenamidophenylguanidins, $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{NC}_6\text{H}_5\text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{HNO}_3$. B. Man leitet durch eine mit etwas HNO_3 angesäuerte Lsg. von 2 g Amidophenylguanidinnitrat in wenig W. den durch Kochen von Paraldehyd mit H_2SO_4 bereiteten Acetaldehyd bis zum deutlich wahrnehmbaren Überschuss. Kleine, weisse Nadeln, F. 182° , zl. in A. u. W.; spaltet sich beim Kochen in saurer Lsg. in seine Komponenten. — *Nitrat des Chloralamidophenylguanidins*, $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CCl}_3) \cdot \text{HNO}_3$. B. Beim Hinzufügen von 1,64 g Chloralhydrat in wenig W. zu der Lsg. von 2 g Nitrat der Base in wenig w. W. Aus wenig W. nadelartige, dünne Krystalle, F. 130° , zl. in A. und W., bei längerem Kochen in saurer Lsg. sich zersetzend. — *Nitrat des Acetessigesteramidophenylguanidins*, $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2) \cdot [\text{NC}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] \cdot \text{HNO}_3$. B. Aus einer mit etwas HNO_3 angesäuerten Lsg. von 4,5 g Nitrat der Base in 10 ccm W. mittels 3,9 g Acetessigester. Aus W. kurze Krystalle, F. 160° . — Aus diesem und auch analogen Körpern einen heterocyclischen 7-Ring mit doppelten Bindungen zu gewinnen, gelang nicht. — *1-Phenyl-5-imidotriazol*in, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3 \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$ (Formel VI.). (Über ein Isomeres vgl. CUNEO,



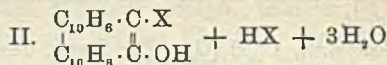
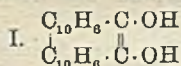
Gaz. chim. ital. 29. I. 12; C. 99. I. 880.) B. Bei etwa einstündigem Kochen von 4 g des Nitrats von Amidophenylguanidin mit 1,24 g Natriumformiat und 10 ccm krystallisierter Ameisensäure. Lange, weisse, glänzende Nadeln, F. 157° , ll. in A., wl. in W. Giebt in wss. HCl -Lsg. mit Pikrinsäure ein Pikrat $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, aus sd. W. gelbe, glänzende Nadeln, F. 175° , wl. in W., zl. in A., und in konz. HCl -Lsg. mit PtCl_4 ein Platindoppelsalz, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, F. 197° . (Gaz. chim. ital. 31. I. 513—26. 27/7. [14/3.] Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

G. Pellizzari u. B. Rickards, *Verbindungen des Amidophenylguanidins mit Aldehyden und mit Ketonen*. (Vergl. vorst. Ref.) *Nitrat des Furfurolamidophenylguanidins*, $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{NC}_6\text{H}_5\text{N} : \text{CHC}_4\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{HNO}_3$. B. Man fügt zu einer Lsg. von 8 g Amidophenylguanidinnitrat in wenig W. 3,6 g frisch destilliertes Furfurol und 3 Tropfen verd. HNO_3 . Aus W. unter Zusatz von Tierkohle und dann aus A. weisse durchscheinende, prismatische Krystalle, F. 171° unter Zers., swl. in Ä., unl. in Lg. Giebt in wss. Lsg. mit Pikrinsäure ein Pikrat $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, aus A. Nadeln, F. 218° unter Zers., swl. in k. W. u. in konz. wss. HCl -Lsg. mit PtCl_4 ein Platindoppelsalz $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_4 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, F. 207° unter Zers., swl. in k. W. und A. — *Nitrat des Salicylidenamidophenylguanidins*, $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{NC}_6\text{H}_5\text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_4 \cdot (\text{OH})) \cdot \text{HNO}_3$. B. Aus 8 g Nitrat der Base in wenig W., 4,5 g Salicylaldehyd und 2—3 Tropfen verd. HNO_3 . Aus Alkohol weisse, am Licht sich gelbrötlich färbende Blättchen, F. 207 — 208° unter Zers., wl. in k., l. in sd. W., ll. in w. A., unl. in Ä. und Lg. Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, aus A. sehr dünne, gelbe Nadeln, F. 254° unter Zers., l. in w. W. Pt-Salz, $(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_4 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, aus der wss. konz. mit

etwas konz. HCl angesäuerten Lsg. der Base mittels PtCl_4 gelbe Kryställchen, F. 220—221°, swl. in W. und A. — *Nitrat des m-Nitrobenzylidenamidophenylguanidins*, $\text{C}:(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{NC}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\cdot\text{HNO}_3$. B. Aus 8 g Nitrat der Basen und 5,6 g m-Nitrobenzaldehyd in A. unter Zusatz von 2—3 Tropfen verd. HNO_3 . Aus A. kleine, weiße Nadelchen, F. 199° unter Zers., wl. in k., ll. in w. W. *Pikrat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_6\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, aus A. goldgelbe Nadelchen, F. 250° unter Zers., swl. in k. W. — *Pikrat des Vanillidenamidophenylguanidins*, $\text{C}:(\text{NH})(\text{NH}_2)[\text{NC}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{O})]\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. B. Auf Zusatz von Pikrinsäure zu dem aus 8 g Nitrat der Base u. 5,7 g Vanillin in A. mittels etwas HNO_3 entstehenden unreinen sirupösem entsprechenden Nitrat nach Verdünnung mit viel W. Aus A. Nadeln, F. 234° unter Zers., fast unl. in k., wl. in w. W. — *Nitrat des Citralamidophenylguanidins*, $\text{C}:(\text{NH})(\text{NH}_2)[\text{NC}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3]\cdot\text{HNO}_3$. B. Aus 6 g Nitrat der Base in 30 ccm W., 2—3 Tropfen verd. HNO_3 , 5 g Citral und 6 ccm A. Aus wenig A. auf Zusatz von W. krystallinische, weiße M., von 110° an erweichend und bei 120° etwa schm., swl. in k., zl. in w. W., sl. in A.; aus diesen Solvenzien läßt es sich oft nur schwer erst durch Zusatz eines Krystalls wieder krystallinisch erhalten. *Pikrat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, F. 166—170° aus sd. A. gelbe, glänzende Schüppchen, swl. in k., unl. in w. W. — *Nitrat des Acetophenonamidophenylguanidins*, $\text{C}:(\text{NH})(\text{NH}_2)[\text{NC}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]\cdot\text{HNO}_3$. B. Aus 8 g Nitrat der Base und 4,5 g Acetophenon in wss.-alkoh., mit HNO_3 angesäuertes Lsg. Aus A. farblose, glänzende Krystalle, F. 181° unter Zers., swl. in k. W. und k. A. *Pikrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, aus der alkoh. Lsg. des Nitrats mittels Pikrinsäure; aus A. gelbes Krystallpulver, F. 220—221° unter Zers. — Die Verss., analoge Kondensationsprodd. aus Aceton, Benzophenon, Benzil, Glucose und Laktose zu erhalten, verliefen ergebnislos. (Gaz. chim. ital. 31. I. 526—36. 27/7. [14/3.] Genua. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

ROTH.

B. Fosse, *Über die Bromhydrine und Chlorhydrine des angeblichen Dinaphtylenglykols*. Durch Einw. von Chlf. auf β -Naphtol erhielt ROUSSEAU angeblich das *Dinaphtylenglykol* (I.) und durch Behandlung desselben mit rauchender HCl u. HBr zwei Verb. des *Brom-* und *Chlorhydrins* des Dinaphtylenglykols (II.; X = Cl,

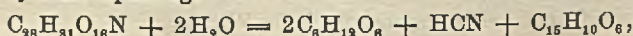


bezw. Br). Diese beiden Verb. sind, wie Vf. experimentell nachzuweisen vermochte, nichts anderes als das krystallwasser- u. halogenwasserstoffhaltige *Monobrom-*, bezw. *Monochlordinaphtoxanthen*, $\text{Br}\cdot\text{CH}\langle(\text{C}_{10}\text{H}_5)_2\rangle\text{O}$, bezw. $\text{Cl}\cdot\text{CH}\langle(\text{C}_{10}\text{H}_5)_2\rangle\text{O}$, über die Vf. kürzlich (S. 429) berichtet hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 236 bis 237. [22/7.*])

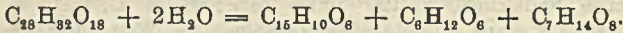
DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Wyndham R. Dunstan und T. A. Henry, *Über Natur und Ursprung des Giftes von Lotus Arabicus*. In einer vorläufigen Mitteilung (Proc. Royal Soc. London 67. 224) haben die Vff. dargelegt, daß genannte Pflanze ihre giftigen Eigenschaften der Blausäure verdankt, welche beim Zerquetschen der Pflanze mit Wasser durch hydrolytische Einw. des Enzyms Lotase auf das Glucosid Lotusin neben Dextrose und Lotoflavin entsteht. Weitere Unterss. über Lotusin, Lotoflavin und Lotase haben folgendes ergeben: *Lotusin* ist ein gelber, krystallinischer Körper, der beim Erwärmen sich ohne scharfen F. zersetzt, von der Zus. $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{O}_{16}\text{N}$. Verd. SS. bewirken hydrolytische Spaltung:

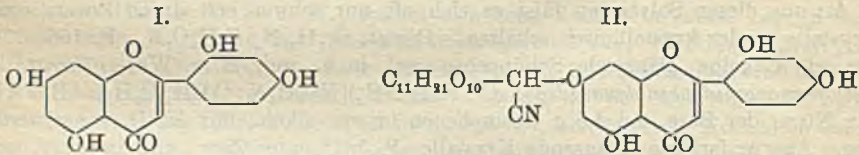


es entstehen Dextrose, Blausäure und Lotoflavin. Wss. Alkali wirkt ein unter B. von NH_3 u. einer einbasischen S. $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{18}$, *Lotusinsäure*, $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{O}_{18}\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{18} + \text{NH}_3$. Lotusinsäure wird durch verd. SS. in Lotoflavin, Dextrose und Heptogluconsäure (Dextrosecarbonsäure) gespalten:



Lotoflavin ist ein gelber, krystallinischer Körper, ll. in A. oder h. Eg., ebenso in wss. Alkalien. Es liefert ein Tetraacetylderivat und zwei isomere, in einander überführbare Trimethyläther, die ein Acetyltrimethylotoflavin geben. Schm. Kali bildet Phloroglucin u. β -Resorcylnsäure. — Lotase gleicht im allgemeinen anderen hydrolytischen Enzymen, nur verliert sie ihre hydrolytische Wirkung leichter, sowohl durch Hitze, wie auch durch A. oder Glycerin. Auch ein amylolytisches und ein proteolytisches Enzym kommen in der Pflanze vor.

Das Lotoflavin ist demnach als phosphoryliertes Phenyl- γ -pyron (I.), das Lotusin als Lotoflavinäther des Maltosecyanhydrins (II.) aufzufassen.

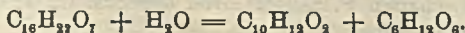


(Proc. Royal Soc. London 68. 374—78. 30/7. [20/6.*]; Chem. News 84. 26—27. 19/7. Imperial Institute.) HESSE.

Konstantin Archangelski, *Über Rhododendrol, Rhododendrin und Andromedotoxin*. Die Blätter von *Rhododendron Chrysanthum* enthalten nach den Unterss. von THAL (Pharmazeut. Zeit. f. Rußland 1883. 209) das Glucosid Ericolin. Daneben findet sich in ihnen aber auch das von EIJKMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1. 225) und von PLUGGE (PFLÜGER's Arch. 40. 480) aus verschiedenen *Andromeda*-Arten u. aus *Rhododendron ponticum* dargestellte *Andromedotoxin*, ferner ein Glucosid, welches Vf. *Rhododendrin* nennt, und das campherartige Spaltungsprod. des letzteren, das *Rhododendrol*.

Rhododendrol, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Zur Darst. desselben wird der wss. Auszug der getrockneten Blätter mit basischem Bleiacetat gefällt und das entbleite Filtrat eingeeengt und mehrmals mit Ä. ausgeschüttelt, in welchen *Rhododendrol* und *Ericolin* übergehen, während das *Andromedotoxin* und das *Rhododendrin* im W. zurückbleiben. Die äth. Lsg. wird mit KOH und W. gewaschen, dann der Ä. abdestilliert und das zurückbleibende *Rhododendrol* aus W. umkrystallisiert. Lange, farblose Nadeln oder feine Krystallplättchen; F. 79,5—80°; sublimiert unzersetzt. Ll. in h., wl. in k. W. Giebt beim Erhitzen mit HNO_3 Rotfärbung, die durch Alkali in Gelb übergeht. — Wirkt bei Fröschen ähnlich wie Campher, während es bei Warmblütern, in deren Harn es anscheinend mit Glucuronsäure gepaart zur Ausscheidung gelangt, keine Vergiftungserscheinungen hervorruft.

Rhododendrin, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_7$. Darst. durch Einengen der vom *Rhododendrol* mittels Ä. befreiten Fl.; das *Rhododendrin* krystallisiert allmählich aus und wird aus W. umkrystallisiert. F. 187—187,5°. Schmeckt bitter. Ll. in h., wl. in k. W., ll. in A., swl. in Chlf. und Ä. Wird beim Kochen mit verd. SS. in einen reduzierenden Zucker, dessen Osazon bei 194—195° schm., und in *Rhododendrol* gespalten — entsprechend der Gleichung:



Das *Rhododendrin* hat keine pharmakologische Wirkung.

Das Andromedotoxin erhielt Vf. nach einem von dem bisher üblichen abweichenden Verf., indem er den eingeeigten (von Rhododendrol und Ericolin mittels Ä befreiten) Auszug mit Chlf. ausschüttelte, in welchem das Andromedotoxin II., das Rhododendrin swl. ist. Eigenschaften und pharmakologische Wirkungen stimmten mit den Angaben von PLUGGE überein. Eine wesentliche Abweichung besteht aber darin, daß nach dem Vf. das Andromedotoxin beim Frosch und bei Säugetieren eine ausgesprochene digitalinartige Wirkung auf das Herz besitzt. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 46. 313—20. 26/7. Straßsburg. Lab. f. experiment. Pharmakol.)
BURIAN.

E. Godlewski u. F. Polzeniusz, *Intramolekulare Atmung von Samen*. Nach einer Litteraturübersicht berichten Vff. über ihre Unterss., die in Fortsetzung früherer Arbeiten (Apoth.-Ztg. 12. 717; C. 98. I. 65) zur Aufklärung der intramolekularen Atmung von Erbsen und einigen anderen Pflanzensamen in eigenen, sterilisierbaren (Vff. betonen die Sterilität als unerläßliche Bedingung bei derartigen Unterss.) und luftleer gemachten App. unternommen wurden. Die Anordnung der Verss., die Ergebnisse und anschließend die Bedeutung der intramolekularen Atmung für die höheren Pflanzen, ihre Beziehungen zur n. Atmung u. die Erklärungsmöglichkeiten der Erscheinungen werden ausführlich erörtert und die Hauptresultate in folgender Weise zusammengefaßt: 1. Das Mengenverhältnis von A. u. CO_2 , die bei der intramolekularen Atmung von in O-freiem W. liegenden Erbsensamen gebildet werden, entspricht dem der alkoh. Gärung. — 2. Die Menge des A. kann bis 22% der ursprünglichen Trockensubstanz der Samen erreichen. — 3. Die Atmung vollzieht sich dabei auf Kosten ihrer Kohlehydrate, namentlich der Reservestärke. — 4. In Glykoselg. vergären die Erbsen auch einen Teil der Glykose; die Menge des gebildeten A. kann dann bis 27% der Samentrockensubstanz erreichen. — 5. In Rohrzuckerlsg. invertieren die Erbsen den Rohrzucker und vergären einen Teil des gebildeten Invertzuckers. — 6. Die bei der intramolekularen Atmung entstehenden Nebenprodd. übersteigen die der gewöhnlichen alkoh. Gärung nicht. — 7. Asparagin wird aus den Proteinstoffen der Erbsen nicht gebildet. — 8. Nach Satz 1—6 ist diese Atmung der Erbsen mit der alkoh. Gärung identisch. — 9. Nach 3—5 kann Verzuckerung der Stärke u. Inversion des Rohrzuckers ohne O-Zutritt erfolgen; letzterer ist daher zur B. von Enzymen, wie Diastase und Invertase, bei den Pflanzen wahrscheinlich nicht notwendig. — 10. In verd. Salpeterlsg. scheinen die Erbsen den Salpeter teilweise zu reduzieren; die Prodd. der Zers. veranlassen nach einigen Tagen den Tod der Samen. — 11. Die B. von CO_2 ist zuerst schwach, erreicht nach 3—4 Tagen ein Maximum, verhart dabei 1—2 Wochen u. sinkt dann allmählich bis zum gänzlichen Aufhören. — 12. Bei höherer Temperatur ist die Atmung weit energischer, doch von entsprechend kürzerer Dauer; die Menge von A. u. CO_2 ist von der Temperatur unabhängig. — 13. Die Befähigung der Samenarten zur intramolekularen Atmung ist verschieden, scheint bei den Leguminosen am höchsten, bei den Cerealien schwächer, bei den Ölsamen am niedrigsten zu sein. — 14. In Rücksicht auf die stark verbreitete B. von A. bei den Pflanzen ist diese Atmung mit der alkoh. Gärung wahrscheinlich in allen Fällen identisch, bei denen Glykosen oder zu diesen hydrolysierbare Kohlehydrate das Atmungsmaterial liefern. — 15. Vollzieht sie sich auf Kosten anderer organischer Verbb., so ist sie, soweit bekannt, äußerst schwach, u. es bleibt unentschieden, ob sie dann auf der alkoh. Gärung beruht. — 16. Sie bildet wahrscheinlich das erste Stadium der normalen Atmung da, wo sie sich auf Kosten hydrolysierbarer Kohlehydrate vollzieht. — 17. Liefern andere Verbb. das Atmungsmaterial, so beruht diese Atmung auf einer mehr unmittelbaren Oxydationswirkung des Sauerstoffs; die alkoh. Gärung hat dabei nichts zu thun, u. wahrscheinlich besteht dann auch kein direkter genetischer Zusammenhang zwischen intramolekularer und n. Atmung. —

18. Das Verhältnis der Intensitäten der beiden Atmungsarten zu einander hängt zunächst davon ab, ob hydrolysierbare Kohlehydrate oder andere organische Verbb. das Atmungsmaterial liefern, in zweiter Linie auch davon, welche Prodd. aus der Oxydation des beim ersten Atmungsstadium gebildeten A. entstehen. — 19. Man darf danach annehmen, daß die chemischen Prozesse bei der Atmung der Pflanzen nicht immer auf ein gemeinsames Schema zurückzuführen sind. (Anz. d. Akad. d. Wiss. in Krakau 1901. 227—76. 30/7.) MACH.

Adolf Jolles und Josef K. Friedjung, *Zur Kenntnis des Eisengehaltes der Frauenmilch und seine Bedeutung für den Säugling*. Vff. haben den Fe-Gehalt der Milch von dreißigstillenden Frauen untersucht, indem sie in der mit saurem Kaliumsulfat aufgeschlossenen Milch das Fe mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. titrierten. Sie fanden den Fe-Gehalt der Frauenmilch im Durchschnitt zu 5,09 mg pro Liter (3,52—7,21 mg). Schlechte Lebensverhältnisse, Alter und chronische Krankheiten der Stillenden bedingen anscheinend eine Verminderung des Milcheisens. Auch bei gesunden stillenden Frauen, deren Kinder bedeutendere Ernährungsstörungen zeigten, fanden Vff. Fe-arme Milch. Sie glauben deshalb, daß der Fe-Gehalt der Milch trotz seiner Geringfügigkeit für die Ernährung des Säuglings von Belang ist, obzwar nach BUNGE die Neugeborenen einen Fe-Vorrat ins Leben mitbringen, der zum Aufbau der Fe-haltigen Körperbestandteile verwendet wird. — Die verschiedenen zur künstlichen Ernährung angewandten „Kindermilchsorten“ enthalten erheblich weniger Fe als Frauenmilch und dürften daher nebst anderen auch den Fehler haben, dem Säuglingsorganismus zu wenig Fe zuzuführen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 46. 247—60. 26/7. Wien.) BURIAN.

H. Mouton, *Über die intracellularen Diastasen der Amiben*. Vf. hat aus einer in der Gartenerde häufig vorkommenden Amibenart eine Diastase isoliert, welche beim lebenden Tier zur intracellularen Aufsaugung der Bakterien dienen soll. Eine von Mikroben freie Amibenkultur konnte nicht erhalten werden, wohl aber eine solche, welche nur eine Mikrobenspezies enthielt, die der Diastase zur Beute fällt. Es genügt, daß diese Mikrobe nicht im stande ist, wie z. B. der Bacillus coli, eine Diastase zu erzeugen. Die in üblicher Weise aus dieser Kultur gewonnene Diastase verflüssigt Gelatine und löst eine Reihe, sei es durch längere Einw. von Chlf., — wenn sie nicht der Autodigestion verfallen —, sei es durch Hitze getöteter Mikroben, z. B. Bacillus coli, Typhusbacillus, Vibrio Metchnikovi, Staphylococcus aureus. Auf eine Emulsion von durch Hitze koaguliertem Eiweiß wirkt die Diastase gleichfalls, wenn auch nicht sehr energisch; eine Wirkung auf Fibrin, welches zuvor auf 58° erhitzt worden war, ließ sich nicht sicher nachweisen. Diese Amibendiastase ist in saurem Medium unwirksam, in alkal. Medium, dessen Alkalinität bis nahe zum Farbumschlag des Phenolphthaleins gehen kann, dagegen sehr aktiv; bei stärkerer Alkalinität ist sie wieder unwirksam. Sie nähert sich also den in alkal. Fl. wirksamen proteolytischen Fermenten, z. B. dem Trypsin. Dreiviertelstündiges Erhitzen auf 54° setzt die Wirksamkeit der Diastase um $\frac{9}{10}$ herab, gleich langes Erhitzen auf 58° hebt sie fast völlig auf, und ein Erhitzen auf 60° tötet die Diastase ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 244—46. [22/7.*]) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Karo, *Das Verhalten des Harns nach Gebrauch von Sandelöl*. Trotz der nahen pharmakologischen Beziehungen zwischen dem Ol. Santali u. dem Copaivabalsam giebt der Harn nach dem Gebrauche des ersteren auf Zusatz von SS. nicht jene charakteristische Farbrk., welche der Copaivaharn aufweist. Hingegen scheidet der Harn in beiden Fällen beim Zusatz von konz. HCl Harzsäuren ab; nur verschwindet diese Erscheinung beim Sandelölharn schon nach 12—15 Stunden, während sie beim Copaivaharn mehrere Tage lang anhält. Die Ausscheidung des Sandelöls

erfolgt also rascher als jene des Copaivaöls. — Charakteristisch für den Sandelölharn ist dessen starkes Reduktionsvermögen besonders gegenüber NYLANDER's Reagens. Diese Eigentümlichkeit beruht auf der Ggw. einer oder mehrerer gepaarter Glucuronsäuren; die reduzierende Substanz läßt sich nämlich durch Bleiessig fällen, und die durch Zers. des Bleiessig-Nd. mit H_2S erhaltene Fl. zeigt Phloroglucinrk. und Linksdrehung, welche nach dem Erhitzen mit verd. H_2SO_4 in Rechtsdrehung übergeht. Die p-Bromphenylhydrazinverb. der Glucuronsäure konnte nicht erhalten werden. Nach der Aufnahme von *Ol. cubeborum* zeigt der Harn ähnliche Eigenschaften, wie nach jener von Sandelöl. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 46. 242—46. 26/7. Bern. Inst. f. mediz. Chem. und Pharmakol.)

BURIAN.

Karl Walko, *Über Reduktion und Wirkungen aromatischer Nitrokörper*. I. Reduktionsmöglichkeit aromatischer Nitrokörper im tierischen Organismus. RYMSZA (Dissertation, Dorpat 1889) und KARPLUS (Z. klin. Med. 22. 210) haben gezeigt, daß *Pikrinsäure* im Organismus teilweise zu *Pikraminsäure* reduziert wird. Vf. findet nun, daß Hunden und Kaninchen injizierte *Pikrinsäure* zwar weit-aus zum größten Teil als solche im Harn wieder erscheint, daß aber daneben noch drei Derivate der ersteren auftreten: 1. in minimalen Mengen ein Aminokörper, der sich im äth. Auszuge des Harnes durch Diazotieren und Darst. des Azofarbstoffes mit β -Naphthol nachweisen läßt, und der höchstwahrscheinlich *Pikraminsäure* ist; 2. ein Phenolkörper, welcher gleichfalls im äth. Auszuge des Harnes zugegen ist und mit Eisenchlorid braunschwarze Färbung giebt; 3. als quantitativ überwiegendstes Umwandlungsprod. ein roter Farbstoff, welcher nicht in Ä. übergeht. Ebendieselben drei Umwandlungsprodd. entstehen auch, wenn man *Pikrinsäure* mit Harn (besonders Hundeharn) bis zum Eintritte der ammoniakal. Harn-gärung stehen läßt, oder aber mit faulendem Eiweiß oder dem alkoh. Extrakte von Hunde- und Kaninchenleber versetzt. Die B. der oben genannten Umwandlungsprodd. im Tierkörper braucht also nicht eine Folge vitaler Thätigkeit zu sein. — Im Gegensatz zur *Pikrinsäure* passieren *Orthonitrophenol*, *Dinitrophenol*, *Nitrobenzoesäure* und *Nitrosalicylsäure*, *Nitrobenzaldehyd*, *Nitroacetanilid*, *Trinitronaphthol*, *Nitrourethan*, *Dinitrooxychinolin* den Körper, ohne auch nur zum kleinsten Teil eine Veränderung zu erleiden.

II. Physiologische Wirkungen einiger aromatischer Nitro- u. Amino-derivate. In diesem Abschnitte bespricht Vf. die physiologische Wirkung der *Pikrinsäure*, der *Pikraminsäure*, des *Orthonitrophenols*, des *1,2,4-Dinitrophenols*, der *Nitrosalicylsäure*, der *Nitrobenzoesäure*, des *Nitrobenzaldehyds* u. des *Nitrourethans*.

III. Änderung der physiologischen Wirkung der Alkaloide durch Nitrierung. In dem *Strychninvergiftungsbilde* ist versteckt eine curareartige, den peripheren Nervenapparat lähmende Wirkung enthalten, die unter gewissen Umständen stärker hervortreten kann. Bei den Nitroderivaten des *Strychnins*, dem *Dinitro-* und dem *Kakostrychnin*, macht sich nun gerade diese lähmende, curareartige Wirkung geltend. Auch die Nitrokörper aus *Bruicin*, das *Dinitrobrucin* und das *Kakothelin*, entfalten eine solche Curarewirkung. — Aus dem *Thebaïn* wurde durch Lösen desselben in HNO_3 , Erwärmen auf 60° und Abkühlen ein Nitrierungsprod. als lichtgelber Nd. erhalten. Dies Nitroprod. zeigt andere physiologische Wirkungen als das *Thebaïn*, welches bekanntlich *strychninähnlich* wirkt. — *Nitroatropin* und *Nitrosanguinarin* verursachen beim Frosche keine Erscheinungen. — Die Nitrokörper besitzen also keine der Nitrogruppe entsprechende gemeinsame Wirkungsweise. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 46. 181—96. 26/7. Prag. Pharmakolog. Inst. d. deutschen Univ.)

BURIAN.

Herm. Hildebrandt, *Über Synthesen im Tierkörper*. (3. Mitteilung.) Weiteres über *Citral*, über seine Oxydationsprodukte im Organismus und über einige cyclische

Isomere. In seiner 2. Mitteilung (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 45. 111; C. 1901. I. 53) hat Vf. gezeigt, daß Citral im Kaninchenkörper zu einer krystallinischen zweibasischen S., $C_{10}H_{14}O_4$, vom F. 187° oxydiert wird, die durch basisches Bleiacetat aus dem Harn gefällt werden konnte. Bei der Zers. dieses Blei-Nd. mit H_2S resultiert ein Filtrat, aus welchem beim Abkühlen die obige S. auskrystallisiert. Die Mutterlauge der Krystalle scheidet nun beim weiteren Eindunsten ein Öl ab, das in Ä. l. ist und Kupferoxyd nicht reduziert, also nicht die Glucuronsäureverb. des Citrals ist. Dies Öl ist aber auch nicht die zwischen dem Aldehyd Citral und der zweibasischen S. in der Mitte stehende einbasische Geraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$; denn während letztere beim Digerieren mit 65—70%iger H_2SO_4 in die isomere α -Cyklogeraniumsäure vom F. 106° übergeht, liefert das Öl hierbei eine *zweibasische Säure* $C_{10}H_{14}O_4$ vom F. 96° . Schneeweiße Krystalldrusen, ll. in Ä. u. h. Lg., wl. in k. Lg. Es handelt sich also hier um eine Isomere der in der 2. Mitteilung beschriebenen krystallinischen zweibasischen S. Während aber die letzteren 4 Atome Br addiert (2 Äthylenbindungen), nimmt die neue Substanz bloß 2 Atome Br auf 1 Äthylenbindung; offenbar liegt somit ein cyklischer Körper vor. Wahrscheinlich stellt die ursprüngliche ölarartige S. eine amorphe kettenförmige Isomere der krystallinischen S. dar, welche beim Erwärmen mit H_2SO_4 in eine krystallisierte cyklische Isomere übergeht. Das Citral wird demnach in Tierkörper zu zwei isomeren zweibasischen SS. $C_{10}H_{14}O_4$ oxydiert, einer krystallinischen und einer amorphen. Da diese Stoffe auch als Oxydationsprodd. der einbasischen Geraniumsäure aufgefaßt werden können, so war zu erwarten, daß sie auch nach Verfütterung der letzteren im Kaninchenkörper entstehen. Diese Erwartung bestätigte sich vollauf, und es ist deshalb anzunehmen, daß das Citral, soweit es nicht mit Glucuronsäure gepaart wieder ausgeschieden wird, im Organismus zunächst in die einbasische Geraniumsäure und erst hierauf in die beiden isomeren zweibasischen SS. übergeht.

Verss., die in der 2. Mitteilung beschriebene krystallinische zweibasische S. durch Kochen des dieselbe enthaltenden Harnes mit 1%iger H_2SO_4 oder durch gelindes Erwärmen der S. selbst mit H_2SO_4 in ihre cyklische Isomere überzuführen — ähnlich, wie dies bei der amorphen S. mittels der 65—70%ig. H_2SO_4 ausgeführt wurde —, verliefen resultatlos. Auch nach der Verfütterung der mit der Geraniumsäure isomeren cyklischen Verb., der α - und β -Cyklogeraniumsäure, wurde eine cyklische Isomere der krystallinischen S. nicht erhalten; die cyklischen Geraniumsäuren werden im Tierkörper vielmehr bis auf Spuren unveränderter Substanz vollständig verbrannt. Diese leichte Oxydierbarkeit ist auch der Grund, weshalb die cyklischen Verb., Cyclocitral, α - und β -Cyklogeraniumsäure, viel weniger giftig sind, als die entsprechenden kettenförmigen Verb. (vgl. S. 316.)

Die Mutterlauge der krystallinischen zweibasischen S. enthält, nachdem sie von der isomeren ölarartigen S. befreit worden ist, noch die Glucuronsäureverb. des Citrals (vgl. C. 1901. I. 53). Wird diese Fl. mit verd. H_2SO_4 gekocht und dann mit Wasserdampf destilliert, so scheidet sich in der Vorlage ein hellgelbes Öl ab. Dies Öl ist kein unverändertes Citral; denn nach seiner erneuten Verfütterung tritt im Harn nicht die krystallinische zweibasische S. $C_{10}H_{14}O_4$ auf. Jenes Öl ist aber auch nicht p-Cymol, in welches das Citral bei der Einw. von verd. Mineralsäuren leicht übergeht; denn nach seiner Verfütterung findet sich auch keine Cuminsäure im Harn (vgl. C. 1901. I. 53). Vielmehr enthielt der Harn hiernach eine *einbasische Säure*, $C_{10}H_{12}O_2$, vom F. 110° . Lange dünne Nadeln aus A.; ll. in Ä., nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Um ein Derivat des Cyclocitrals, in welches das Citral bei der Spaltung seiner Glucuronsäureverb. übergegangen sein konnte, handelt es sich hier nicht; denn nach Verfütterung von Cyclocitral tritt die obige S. nicht im Harn auf. Vielmehr dürfte das Spaltungsprod. der Glucuronsäureverb. des Citrals, da die obige einbasische S. der Cuminsäure isomer ist, wahrscheinlich zu dem p-Cymol in naher

Beziehung stehen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 46. 261—73. 26/7. Berlin. Chem. Abteil. des physiol. Inst.) BURIAN.

Rudolph Winternitz, *Über die entzündungswidrige Wirkung ätherischer Öle.* Die äth. Öle wirken bekanntlich bei entzündlichen Erkrankungen des Respirations- und des Urogenitaltraktes mäfsigend auf die Exsudation ein. Diese Eigentümlichkeit konnte Vf. messend verfolgen, indem er Kaninchen, von denen ein Teil mit äth. Ölen (Ol. Santali, Ol. cubebaram, Ol. terebinthinae, Terpinhydrat) vorbehandelt worden war, entzündungserregende Stoffe in die Pleurahöhle injizierte und dann Menge und Beschaffenheit der Exsudate untersuchte. Die Menge des Exsudats war bei den vorbehandelten Tieren stets geringer als bei den Kontrolltieren, und zwar ohne Erhöhung der Konzentration desselben. Die Herabsetzung der Exsudatmenge wird zum Teil durch eine Verminderung des Exsudationsvorganges, zum anderen Teil durch eine Steigerung des Aufsaugungsprozesses bewirkt. Diese Steigerung ist wahrscheinlich durch eine Beschleunigung der Lymph- u. Blutzirkulation verursacht; die diuretische Wirkung der äth. Öle, welche Vf. in seinen Verss. bestätigt fand, kommt hierbei weniger in Betracht. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 46. 163—80. 26/7. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutschen Univ.) BURIAN.

A. Heffter, *Das Verhalten der Kakodylsäure im Organismus.* (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 46. 230—41. — C. 1901. I. 1109.) BURIAN.

J. Theodore Cash und Wyndham R. Dunstan, *Die Pharmakologie des Pseudakonitins und Japakonitins verglichen mit der des Akonitins.* Die Vff. geben zunächst einen Überblick über frühere Unterss., welche sie und andere über physiologische Wirkungen und chemische Eigenschaften des Akonitins, Pseudakonitins und Japakonitins angestellt haben, und beschreiben sodann vergleichende Verss. über die physiologischen Wirkungen dieser drei Alkaloide. Die Verss. haben ergeben, dafs die Art der Einw. auf den Organismus bei allen drei Alkaloiden dieselbe ist trotz ihrer konstitutionellen Verschiedenheiten, und dafs nur quantitative Unterschiede vorhanden sind. (Proc. Royal Soc. London 68. 378—84. 30/7. [20/6.*]; Chem. News 84. 27—29. 19/7. Imperial Institute.) HESSE.

J. Theodore Cash und Wyndham R. Dunstan, *Die Pharmakologie des Pyrakonitins und Methylbenzakonins in Beziehung zu ihrer chemischen Konstitution.* In einer früheren Abhandlung (Phil. Trans. 190. 239) haben die Vff. auf die grossen Unterschiede in der physiologischen Wirkung des Akonitins und des Benzakonins hingewiesen, welches letzteres von ersterem nur dadurch sich unterscheidet, dafs die Acetylgruppe des Akonitins durch H ersetzt ist. Um die Abhängigkeit der physiologischen Wirkung von der Acetylgruppe genauer zu prüfen, haben Vff. zwei weitere Derivate des Akonitins, das Pyrakonitin und Methylbenzakonin untersucht. Auch diese beiden Alkaloide besitzen nicht mehr die charakteristischen toxischen Eigenschaften des Akonitins, immerhin wirkt Methylbenzakonin stärker als Benzakonin, was der Anwesenheit der Methylgruppe zuzuschreiben ist. Die Acetylgruppe mufs demnach eine besonders hervorragende Stellung im Molekül des Akonitins einnehmen. (Proc. Royal Soc. London 68. 384—89. 30/7. [20/6.*] Imperial Institute.) HESSE.

Analytische Chemie.

Berthelot, *Praktische Methode der Gasanalyse durch Elektrizität.* Die vom Vf. bei seinen Vorlesungen benutzte Methode besteht darin, in einer mit dem betreffenden Gas gefüllten Röhre Induktionsfunken (von höchstens 10 bis 12 mm Länge) über-

springen zu lassen. Es wird vom Vf. mitgeteilt, wie sich die einzelnen Gase der Einw. der Induktionsfunken gegenüber verhalten, und durch welche geeignetsten — nicht neuen — Verff. es gelingt, sie qualitativ und in manchen Fällen auch quantitativ zu bestimmen. Die Abhandlung zerfällt in 6 Hauptgruppen — freie Elemente, Elemente in Verb. mit O, Elemente in Verb. mit H, Schwefelverb., Chlorverb. u. Analoga, Stickstoffverb. — mit zusammen 45 Nummern. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ann. Chim. Phys. [7] 23. 433–47. August.)

DÜSTERBEHN.

Berthelot, *Praktische Methoden einer raschen Gasanalyse durch Spektroskopie*. Methode und App. sind bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 525–28; C. 97. I. 940) beschrieben worden. Ebendasselbst findet sich auch eine Abbildung des App. In der vorliegenden Abhandlung sind außerdem die Spektren (unter n. Druck) von 41 Gasen — H, O, N, Argon, Helium, Luft, NO, NO₂ (nitrose Dämpfe), N₂O, NH₃, Cl, HCl, Br, HBr, J, HJ, H₂S, SO₂, H₂Se, H₃P, H₃As, H₄Si, SF₆, SOF₂, PF₃, SiF₄, BCl₃, BF₃, C₂H₂, C₂H₄, CH₄, CO₂, CO, COCl₂, COS, CH₃·O·CH₃, CH₃Cl, C₂N₂, HCN (gemischt mit H), CH₃NH₂, CNCl — einzeln angegeben und die beobachteten Linien, nach der Wellenlänge geordnet, in einer Liste zusammengestellt worden. (Ann. Chim. Phys. [7] 23. 447–82. August.)

DÜSTERBEHN.

E. Saville Peck, *Die Gegenwart von Arsenik im Ferrum reductum und seine annähernde Bestimmung*. Der Arsengehalt des Ferrum reductum läßt sich kolorimetrisch annähernd dadurch bestimmen, daß man die Färbung der Zinnchlorürlsg. des D. A. B. IV. mit derjenigen vergleicht, die mit As₂O₃- oder Na₂HAsO₄-Lsgg. bekannten Gehalts erhalten werden. Vf. schlägt vor, die Grenze des erlaubten As-Gehalts von Ferrum reductum wie folgt festzusetzen. 0,2 g Ferrum reductum u. 0,2 g KClO₃ werden in einem Reagensrohr mit 2 ccm HCl übergossen, nach beendigter Einw. wird das Cl durch Erwärmen verjagt, die Fl. mit HCl wieder auf 2 ccm aufgefüllt, filtriert und 1 ccm = 0,1 g Substanz mit 3 ccm Zinnchlorürlsg. (Präparat des D. A. B. IV.) versetzt. Es darf im Laufe einer Stunde keine hellbraune Färbung (entsprechend etwa 0,1% As) auftreten. (Pharm. Journ. 1901. 130–31. 3/8.)

DÜSTERBEHN.

G. Carnielli, *Über die Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Borsäure*. Wie schon andere Forscher dargethan, ist die Methode von BERZELIUS (Pogg. Ann. 2. 113) u. STROMEYER (Ann. der Chem. u. Pharm. 100. 82) — Fällung des Bors als Fluorborkalium — besonders bei Bornatriumverb., völlig unzuverlässig. Das Verf. von ROSENBLADT (Z. anal. Ch. 26. 18) und GOOCH (C. 87. 1183), das sich auf die leichte Flüchtigkeit der Borsäureester gründet, giebt bei vorsichtiger Ausführung nach den Angaben von MOISSAN (C. 93. II. 152) befriedigende Resultate. Die von E. SMITH (Chem. News 46. 286) angegebene Methode wird zweckmäßig in folgender modifizierter Weise ausgeführt, die zuverlässige Werte liefert: Zu 10 ccm einer Boraxlsg. (etwa 4%ig) fügt man 20 ccm MnSO₄-Lsg. (etwa 6%ig) u. 30 ccm absoluten A., läßt das Ganze nach dem Durchmischen eine halbe Stunde im bedeckten Becherglase stehen, saugt ab, wäscht den Nd. mit konz. A., bis alles MnSO₄ entfernt ist, verdampft die vereinigten Filtrate zur Trockne, nimmt mit W. auf, fügt ZuSO₄-Lsg. hinzu, säuert etwas an, erhitzt zum Kochen, giebt einen starken Überschuss einer titrierten KMnO₄-Lsg., von der 20 ccm 10 ccm der MnSO₄-Lsg. entsprechen, hinzu, füllt mit destilliertem W. zur Marke auf, schüttelt durch und bestimmt in einem aliquoten Teil das überschüssige KMnO₄ mittels $\frac{1}{10}$ n.-Oxalsäure. — Die volumetrische Methode von THOMSEN (C. 93. II. 287) ist als schnell und genau zu empfehlen. — Bei Ggw. größerer Mengen Borsäure liefert schließlich auch die spektroskopische Methode von FÖHR (Z. anal. Ch. 26. 79) gute Resultate, wie Vf.

ausführlich an zwei Beispielen darthut. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 544—53. 27/7. [Jan.] Padua. Chem.-pharmazeut. u. toxikolog. Univ.-Inst.) Рогн.

Theodore W. Richards, Charles F. Mc. Caffrey u. Harold Bisbee, *Die Okklusion von Magnesiumoxalat durch Calciumoxalat u. die Löslichkeit von Calciumoxalat*. Den Ausgangspunkt der Unters. bildet die Absicht, den Zusammenhang zwischen der mit Calciumoxalat ausfallenden Menge Magnesiumoxalat und der Konzentration des undissociierten Magnesiumoxalats in der Lsg. zu ermitteln. Aus den Vers. leiten die Vf. das Ergebnis ab, daß die Umstände, die eine Vergrößerung der Konzentration des undissociierten Magnesiumoxalats bedingen, auch die Menge des mit ausfallenden Magnesiumoxalats und damit die Fehler bei der Trennung dieser beiden Ionen nach der Oxalatsmethode vergrößern. Dies bedeutet eine Bestätigung der schon früher (Z. anorg. Chem. **23**. 383; C. 1901. I. 1243) von RICHARDS ausgesprochenen Annahme, daß die Okklusion eines Stoffes auf der Verteilung des undissociierten Anteils zwischen den beiden Phasen beruht. Das Verteilungsgleichgewicht stellt sich ziemlich langsam ein, deshalb wird der Fehler bei längerer Berührung der beiden Phasen größer. — Die Löslichkeit des Calciumoxalats in W. ist nicht unerheblich (1 l W. l. bei 95°, 50° u. 25°, resp. 14, 10 u. 6,8 mg) und bedingt Verluste, die jedoch durch Auswaschen mit einer Lsg. von Ammoniumoxalat vermindert werden können.

Als Ergebnis der Vers. ergeben sich folgende Regeln: Die Konzentration des Magnesiums soll etwa einer $\frac{1}{50}$ n. Lsg. entsprechen. Zu der entsprechend verd. Lsg. wird die zehnfach äquivalente Menge NH_4Cl und eine zur Fällung des Calciums hinreichende Menge Oxalsäure gegeben. Die mit der drei- bis vierfach äquivalenten Menge HCl und durch etwas Methylorange versetzte kochende Lsg. wird unter Umrühren langsam mit verd. Ammoniak neutralisiert, so daß diese letztere Operation etwa $\frac{1}{2}$ Stunde Zeit in Anspruch nimmt. Schließlich wird ein großer Überschuss von Ammonoxalat zur Lsg. gegeben und die Lsg. 4 Stunden stehen gelassen. Calciumoxalat wird mit W. ausgewaschen, welches Ammonoxalat enthält. Die Fehlbeträge für Calcium und Magnesium sind etwa 0,1—0,2%. (Z. anorg. Ch. **28**. 71 bis 89. 31/7. [Okt. 97. bis Febr. 1901.] Cambridge.) BÖTTGER.

A. Nessler, *Nachweis des Cumarins und Theins*. Das vom Vf. früher mitgeteilte einfache Verf. zum Nachweis von Thein (Z. Unters. Nahr.-Genußm. **4**. 289; C. 1901. I. 1066) ist auch zum Nachweis von Cumarin in Pflanzenorganen anwendbar. Beide Substanzen sublimieren ohne Zers. sehr leicht und sind mikrochemisch genau zu identifizieren. Vf. schildert die Erscheinungen u. die durch Abbildungen verdeutlichten Krystallbilder, welche bei der Prüfung von *Dipteryx odorata* WILLD. (Samen Tonkabohnen), *Ageratum mexicanum* VILM., *Ruta graveolens* L., *Asperula odorata* L., *Hierochloa australis* R. et S., *Hierochloa odorata* WAHLB., *Anthoxanthum odoratum* L., *Prunus Mahaleb* L., chinesischem Thee des Handels, Maté, Kaffeebohnen (roh u. gebrannt), Kaffeeblatt, Kolanufs, Kolapräparaten, Pasta Guarana u. Kakao auftreten.

Mit Hilfe dieses Sublimationsverf. läßt sich, wie Vf. an Vanillefrüchten darlegt, auch *Vanillin* leicht nachweisen. Es bildet sich dabei ein deutlicher, aus kleinen Tröpfchen bestehender Beschlag, an dessen Rande sich beim Stehen Aggregate von mehr oder minder deutlichen Prismen zeigen, und der nach Geruch und Rkk. Vanillin ist. (Ber. Dtsch. bot. Ges. **19**. 350—61. 30/7. [4/6.] Prag. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) MACH.

Rudolf Kunz, *Über Vorkommen und Bestimmung der Milchsäure im Weine*. Bei des Gesamtsäurebestimmung in Wein durch Titration berechnet man den Laugenverbrauch auf Weinsäure; von den sauren Salzen und SS. des Weines selbst werden gewöhnlich nur Weinstein, Weinsäure und die flüchtigen SS. ermittelt. Bestimmt

man nun noch die Bersteinsäure, u. rechnet man die gefundenen freien SS. und den Weinstein auf Weinsäure um, so zeigt es sich stets, daß noch andere SS. in bedeutender Menge vorhanden sein müssen. Nach den bisherigen Anschauungen soll der weitaus größte Teil dieses Säurerestes Äpfelsäure sein, obwohl für die Bestimmung der Äpfelsäure bisher kein verlässliches, auch nicht ein entfernt richtiges Verf. bekannt ist.

Mit Hilfe eines neuen, vorläufig nur qualitativ angewendeten, später zu veröffentlichenden Verf. überzeugte sich Vf., daß Äpfelsäure in den bisher untersuchten Weinen nur in ganz geringen Mengen vorhanden ist. Vf. fand nun, daß *inaktive Gärungsmilchsäure* als normaler Bestandteil in jedem Weine vorkommt, u. zwar in Mengen, die oft weit über diejenigen sämtlicher anderen SS. hinausgehen. Die bisherige Annahme, daß sich größere Mengen von Milchsäure nur in verdorbenen, milchsäurestichigen, bezw. zickigen Weinen vorfindet, ist unrichtig.

Das Verf. zur Milchsäurebestimmung von R. PALM (Z. anal. Ch. 22. 223; 26. 33) ist nach der von E. MACH und PORTELE (Landw. Vers.-Stat. 37. 305) ausgeführten Nachprüfung unbrauchbar, aber auch das Verf. von MACH und PORTELE ist mit Fehlerquellen behaftet.

I. Ausführung der quantitativen Milchsäurebestimmung. 200 ccm Wein werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit gepulvertem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bis zur alkal. Rk. versetzt und ungefähr bis auf $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Volums eingedampft. Nach dem Erkalten wird die Fl. samt Nd. in einen Meßkolben gebracht, wieder auf 200 ccm aufgefüllt u. nach kräftigem Durchmischen abfiltriert. Von dem Filtrat dampft man 150 ccm auf dem Wasserbade bis zur dünnen Sirupskonsistenz ein. Um das Abdampfen der Fl. zu erleichtern, empfiehlt es sich, das darin enthaltene überschüss. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ durch Einleiten von CO_2 in BaCO_3 überzuführen. Dem Abdampfrückstand wird nach dem Erkalten verd. H_2SO_4 im Überschufz zugefügt u. darauf das ganze Gemisch samt Nd. quantitativ in den SCHACHERL'schen Extraktionsapp. (Bezugsquelle: PAUL HAACK, Wien IX 3) gebracht. Als Extraktionsmittel dient Ä.; nach 18 Stdn. ist die Extraktion beendet. In das Kölbchen mit dem Ä.-Extrakt bringt man dann 30 ccm W. und verdampft den Ä. unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade. Die wss. Lsg. wird sodann mit Wasserdämpfen behandelt u. die Dest. im Wasserdampfstrom so lange fortgesetzt, bis alle flüchtigen SS. übergegangen sind, was in der Regel bei einer Destillatmenge von 600—800 ccm erreicht ist. Hierauf wird der Destillationsrückstand in eine Porzellanschale gespült und nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthalein mit etwas überschüssigem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Pulver versetzt.

Falls nach 15 Minuten währendem Erwärmen die alkal. Rk. bestehen bleibt, leitet man CO_2 ein u. engt dann die Fl. durch weiteres Abdampfen auf dem Wasserbade bis auf 10 ccm ein. Mit weiteren 40 ccm bringt man den Eindampfrückstand samt Nd. in einen 150 ccm-Meßkolben u. füllt darauf unter leichtem Umschwenken mit 95-vol.-%ig. A. bis zur Marke auf. Nach kräftigem Durchschütteln der Fl. kann sogleich abfiltriert werden. Vom Filtrat werden 100 ccm in einer Porzellanschale bis zur Entfernung des A. auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand wird in ein Becherglas gebracht, mit HCl schwach angesäuert und in der Hitze mit Na_2SO_4 gefüllt. Da sich in der zur Fällung vorbereiteten Fl. nur milchsaures Ba vorfindet, so läßt sich aus dem BaSO_4 ohne weiteres die Milchsäure berechnen. Die gefundene Menge entspricht 100 ccm Wein.

II. Besprechung und Prüfung des Verfahrens. Das Verf. beruht im wesentlichen auf der Extrahierbarkeit der Milchsäure aus wss. Lsg. durch A., auf ihrer Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen u. auf der Löslichkeit ihres Ba-Salzes in A. von bestimmter Stärke. Die Extraktion der Milchsäure ist niemals ganz vollständig; binnen 18 Stdn. ist aber die Hauptmenge ausgezogen, darüber hinaus erzielt

man nur noch sehr geringe Zunahmen. — Die im Handel befindlichen Milchsäuren enthalten neben Hydrat stets Anhydrid.

Die Wasserdampfdest. ist vorsichtig so zu leiten, daß das Volum der Fl. im Destillationskolben nicht unter 50 ccm sinkt, und muß so lange fortgesetzt werden, bis 200 ccm Destillat nicht mehr als 0,1 cm $\frac{1}{2}$ n.-Lauge verbrauchen. Ein Teil des Anhydrids, welches sich bei der Ätherextraktion aus der Milchsäure gebildet hat, bleibt bestehen u. wird erst bei der Ba(OH)₂-Behandlung in Ba-Laktat übergeführt. Letzteres ist in einer Mischung von 1 Tl. W. u. 2 Tln. 95-vol.-%ig. A. ll., während die Ba-Salze von anderen hier in Betracht kommenden SS. darin völlig unl. sind. Größere Mengen der analytisch isolierten Milchsäuren wurden in Zn-Laktat übergeführt. Die Analyse zeigte, daß wirklich Milchsäure in genügend analysenreinem Zustande vorlag.

III. Das Verfahren von E. MACH u. K. PORTELE. Das umständliche Verf. nimmt auf etwa vorhandenes Milchsäureanhydrid keine Rücksicht und ermöglicht keine quantitative Trennung der Milchsäure von Weinsäure, Äpfelsäure etc.

IV. Ergebnisse der Milchsäurebestimmung im Wein. 23 Weine, von denen 21 aus wohlverbürgter Quelle stammten, zum Teil sehr edlen Jahrgängen angehörten u. zuverlässig eine sachgemäße Kellerbehandlung erfahren hatten, ergaben 0,3338; 0,2251; 0,1773; 0,3158; 0,2114; 0,2677; 0,2931; 0,3372; 0,2841; 0,4004; 0,3287; 0,3447; 0,3524; 0,6444 (Landwein); 0,7340 (Landwein); 0,3210; 0,3136; 0,3221; 0,3766; 0,3297; 0,1185; 0,1684; 0,4360 g Milchsäure in 100 ccm. Der nach einem neuen Verf. ermittelte Gehalt an Bernsteinsäure schwankte zwischen 0,059—0,1253 g in 100 ccm, die freie Weinsäure zwischen 0 und 0,105 g, der Weinstein von 0,127—0,3308 g, die flüchtigen SS. von 0,026—0,108 g in 100 ccm. In fast allen Fällen ergibt sich ein kleiner Rest für unbestimmt gebliebene SS., in den sich Äpfelsäure, Gerbsäure, saure Phosphate etc. teilen. Fast in allen Fällen steht der Gehalt der Äpfelsäure dem an Milchsäure erheblich nach. (Z. Unters. Nabr.-Genußm. 4. 673—83. 1/8. Wien. K. k. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.) HEFELMANN.

H. Joulie, *Säuregehalt des Harns*. Die Berechnung der Resultate der Harnanalyse auf Prozente des fl. Harns oder auf die absolute Menge des 24stündigen Harns ist zu verwerfen, weil der Wassergehalt des Harns zu verschiedenen Zeiten in weiten Grenzen wechseln kann. Zuverlässige und diagnostisch brauchbare Werte liefert nur die Berechnung der Einzelbefunde auf die Hartrockensubstanz. Für die Zwecke der Praxis läßt sich aber die Bestimmung der Hartrockensubstanz umgehen. Man berechnet vielmehr die in 1 l ermittelte Menge freie Säure, Harnsäure, Harnstoff, P₂O₅ auf Prozente des Gewichts in Grammen, um welche die D. des Harns die D. des W. bei gleicher Temperatur überschreitet. Letzterer Differenzwert kommt zwar der Trockensubstanz des Harns keineswegs gleich, ist derselben aber proportional und stellt die Beziehung der Hartrockensubstanz zu D. des Harns dar. (Forts. folgt.) (Rev. gén. Chim. 4. 421—32. 28/7.) HEFELMANN.

Beschlüsse der im Dienste der Zuckerindustrie thätigen österreichisch-ungarischen öffentlichen Chemiker. (Festgestellt in der Versammlung zu Prag am 13/5. 1901.) Die Vereinbarungen betreffen die Polarisation, die Unters. des Rohzuckers, der Melasse, sowie des Osmosewassers, des Spodiums, die Unters. und Bewertung der Zuckerrübe, die Unters. der Melassefuttermittel und endlich geschäftliche Fragen. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. 30. 664—76. 31/7.) HEFELMANN.

F. Strohmayer, *Protokoll über die Prüfung der für Österreich-Ungarn bestimmten Quarzplatten der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung*. Die englischen Chemiker beschlossen am 9/9. 96. in London, daß die Kontrolle der Saccharimeter mittels Quarzplatten zu geschehen habe, welche durch

eine zu ernennende internationale Kommission zu beglaubigen wären. Diesem Beschlusse ist die internationale Kommission für einheitliche Methoden der Zuckerunters. beigetreten. In Wien wurde 1898 beschlossen, die zuerst geprüften Platten in Messingfassung zu verwerfen und lose gefasste Platten zu verwenden, deren Werte sich über die ganze Skala der Saccharimeter erstrecken. Die Platten sollten von der Phys.-techn. Reichsanstalt in Charlottenburg auf ihre Dicke u. ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften untersucht werden. Für jeden der an der internationalen Kommission beteiligten Staaten wurde je ein Satz dieser geprüften Platten bestimmt und dort an den von der internationalen Kommission bestimmten Stellen zur Prüfung von Saccharimetern deponiert. Die Nachprüfung von fünf Platten, die von HERZFELD bereits untersucht waren, ergab im Plattenwert nur Abweichungen von 0,01 bis 0,07 Saccharimetergraden gegenüber den Berliner Urprüfungen. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. 30. 677—82. 31/7. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Ver. f. Rübenzuck-Ind. in d. österr.-ung. Monarchie.) HEFELMANN.

A. Stift, *Vorschläge zu einer einheitlichen Ausführungsvorschrift der Krause'schen Rübenuntersuchungsmethode*. Auf Grund eingehender Erwägungen u. Unterss. bringt Vf. folgende einheitliche Ausführungsvorschrift in Vorschlag: 104,2 g (das vierfache Normalgewicht) des mittels einer bewährten Zerkleinerungsmaschine beliebiger Konstruktion erzeugten, schwartenfreien Rübenbreies, dessen Feinheit von musartigem Charakter bis zu derjenigen, die durch ein Handreibeisen von 5 mm Lochweite hergestellt wird, schwanken kann, wird in einem Digestionskolben mit Marke bei 402,8 MOHR'sche ccm gegeben, wobei die in der Tarierschale befindlichen Reste mittels h. W. von ca. 90° in den Kolben gespült werden. Derselbe wird hierauf zu $\frac{3}{4}$ mit h. W. aufgefüllt und sobald als möglich in ein auf 90° erhitztes Wasserbad eingesetzt. Es werden hierauf durch zeitweiliges Drehen u. Umschwenken des Digestionskolbens im Wasserbad die Luft- u. Schaumblasen, indem man dabei den Kolben aus dem Wasserbad hebt, durch möglichst wenig Ä. entfernt, der Kolben wieder in das Wasserbad eingesetzt, mit h. W. von nahe 90° bis ca. 1 ccm über die Marke aufgefüllt und 10 Minuten bei 90° ruhig stehen gelassen. Die etwa noch aufsteigenden und sich am Kolbenhals ansammelnden Luftblasen werden durch ein paar Tropfen Ä. leicht entfernt. Nach Beendigung des Vers., der insgesamt 30 Min. gewährt hat, wird der Kolben aus dem Wasserbad gehoben und der Kolbeninhalt bei eingesetztem Thermometer womöglich auf 17,5° abgekühlt. Bei nicht genauer Einhaltung letzterer Operationen sind die von KRAUSE an den Spindeln angegebenen Korrekturen zu berücksichtigen. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt genau bis zur Marke aufgefüllt, kräftig durchgeschüttelt und durch einen engmaschigen Drahttrichter filtriert. Die Spitze des Drahttrichters kann durch Baumwolle, Glaswolle etc. belegt werden, doch ist dies nicht unbedingt notwendig. Zur Vermeidung der beim Umschütteln auftretenden zahlreichen Schaumblasen, die zum Teil mit in das Filtrat gehen, empfiehlt es sich, dieses Filtrat noch vorsichtig über den im Drahttrichter befindlichen Rübenbrei aufzugießen. Die letzten Schaumblasen werden sodann durch Filtrierpapier entfernt, der Rübensaft in einen Senkcyylinder gegossen und mit einer für diesen Zweck von KRAUSE konstruierten Spindel gespindelt. Nach der Spindelung mißt man 100 MOHR'sche ccm dieses Saftes in einem mit Marken bei 100—110 versehenen MOHR'schen Kölbchen ab, klärt wie üblich mit Bleiessig, füllt auf 110 ccm auf, filtriert und polarisiert. Der bei Verwendung von 200 mm-Röhren um $\frac{1}{10}$ vergrößerte Polarisationsbetrag giebt die Prozente Zucker in der Rübe an. Aus der Spindelung und dem Zuckergehalt wird in bekannter Weise der Reinheitsquotient u. die STAMMER'sche Wertzahl berechnet. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. 30. 683—97. 31/7.) HEFELMANN.

A. Schmid u. E. Philippe, *Zur Untersuchung der Eierteigwaren*. Lufttrockene

Griese zeigten 0,0207—0,0292—0,0261—0,0208%, Lecithinphosphorsäure nach JUCKENACK'S Verf. (Z. Unters. Nahr.-Genussm. 3. 1—17; C. 1900. I. 520), Wasserteigwaren 0,0171—0,0174% und schweizerische Eierteigwaren 0,0270—0,0520%, die Ä. Extrakte von fünf Proben Eierteigwaren betragen 1,18—1,85%, während vier Proben Wasserteigwaren 0,18—0,27% Ä.-Extrakt lieferten. Ausser den Ermittlungen der Lecithinphosphorsäure und des Ä.-Extraktes empfehlen Vf. auch eine Ausschüttelung mit Ä. und A., sowie die Bestimmung der Refraktometer- und der Jodzähl des Ä.-Extrakts. (Schweiz. Wchschr. Pharm. 39. 339—41. 20/7. Frauenfeld. Kantonal-Lab.)

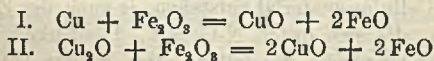
HEFELMANN.

A. Schmid u. E. Rüttimann, *Versuche, betreffend die Teigprobe nach Halenke und Möslinger*. Das Verf. von HELENKE u. MÖSLINGER wird von Vf. in folgender Form ausgeführt: 50 g Mehl werden auf eine große, gut gereinigte Glasplatte gebracht und zu der Form eines abgestumpften Kegels angehäuft; dann setzt man in eine in der Mitte des Kegels angebrachte trichterförmige Vertiefung successive 25 ccm W. und rührt mit einem Spatel an. Sobald sämtliches W. zugefügt ist, wird der Teig mit den Händen geknetet, bis alles Mehl an dem Teigklumpen haftet, und nun noch so lange mit den Händen durchgearbeitet, bis die Konsistenz eine gleichmäßige ist. Die so bearbeitete Teigmasse kommt nun in eine sterilisierte PETRI'sche Kulturschale. Spatel u. Hände werden zuvor sterilisiert. Je eine Probe wurde 12 u. 24 Stunden bei Zimmertemperatur, sowie im Brutschrank beobachtet; es ergab sich, dass die Beobachtung bei Zimmertemperatur vollauf genügt. Es ist namentlich darauf zu achten, ob ein Zerfliessen und Schmierigwerden der Oberfläche eintrete oder nicht, und diese Erscheinungen zeigen sich bei schlechten Mehlen auch bei Zimmerwärme. Auf Blähungserscheinungen ist kein besonderer Wert zu legen. Mehle von guter und mittlerer Qualität, alte und frische Mehle lassen sich hiernach nicht unterscheiden. (Schweiz. Wchschr. Pharm. 39. 341—43. 20/7. Frauenfeld. Kantonal-Laboratorium.)

HEFELMANN.

Technische Chemie.

D. Miklosich, *Käufliches Kupferoxyd*. Das DRAWE'sche Verf. (S. 242) zur Bestimmung des Cu_2O im käuflichen Kupferoxyd ist nach Vf.'s Ansicht fehlerhaft, weil sich Cu in CuSO_4 -Lsg. löst und aus dieser Lsg. in krystallinischer Form gewonnen werden kann. Aus den beiden Gleichungen:



lassen sich leicht technische Verf. zur Cu_2O -Bestimmung ableiten, z. B. folgendes Verf.: Man wägt 1 g MOHR'sches Salz ab, löst es in W., fügt 10 ccm verd. H_2SO_4 hinzu und titriert mit KMnO_4 -Lsg. Die dabei entstehende Ferrisalzlsg. wird neuerdings mit 10 ccm verd. H_2SO_4 versetzt und 0,5 g des fraglichen Kupferoxyds zugegeben, das durch schwaches Erwärmen gel. wird. Die Lsg. geschieht im BUNSEN'schen Ventilkölbchen. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Kölbchens rasch in eine mit ca. 1 l luftfreiem W. beschickte Porzellanschale gegossen und möglichst schnell mit KMnO_4 -Lsg. zurücktitriert. Nach Gleichung II. sind 2 Fe gleich 1 Cu_2O . (Z. f. angew. Ch. 1901. 753. 23/7.)

HEFELMANN.

Gustav Rauner, *Kupferoxyd für die Glasfabrikation*. Gegenüber DRAWE (S. 242) bemerkt Vf., dass kaum irgend welches gewöhnliches, käufliches Kupferoxyd ganz frei von Oxydul sein dürfte, auch wäre eine solche Reinheit für Glasmacherzwecke durchaus nicht erforderlich. Selbst reines Oxyd liefert keine reine Oxydfarbe, wenn man

der Mischung nicht oxydierende Stoffe zusetzt und reduzierende Gase von der Schmelze fernhält. Selbst wenn man einen Teil des Alkalis als Salpeter einbringt, ist z. B. bei direkter Steinkohlenfeuerung und Schmelze in offenen Häfen eine gute Färbung nicht zu erzielen. (Z. f. angew. Ch. 1901. 753—54. 23/7.) HEFELMANN.

Balland, *Über die Ausbeute der Mehle an Brot*. Vf. hat möglichst genau die Ausbeute an Brot bestimmt, die man aus Teigmengen von 2 kg bis herunter zu 250 g erhält. Der Teig aus frischem Mehl von 26% Glutengehalt enthielt 45% W. Die Brotkrume der runden Brote zeigte den gleichen, die der langen Brote einen etwas geringeren (38—43%) Wassergehalt. Es ergab sich aus den Backvers., daß das Brot um so mehr W. enthält, je weniger Kruste im Verhältnis zum Brotgewicht gebildet wird. Die Brotausbeute steht in engster Beziehung zur Größe der Kruste, also auch zum Gewicht des Teiges und zur Form des Brotes. Da 100 kg desselben Teiges je nach Umständen 70 bis 85 kg Brot liefern können, die naturgemäß einen verschiedenen Nährwert besitzen, so dürften die Brote bei einem Verkauf nach Gewicht nicht gleich hoch bewertet werden. Bei Verwendung glutenreicherer Mehle ist die Ausbeute an Brot wegen des höheren Wassergehaltes des Teiges eine entsprechend größere. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 251—52. [22/7.*]) DÜSTERBEHN.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei*. Farbwerke Höchst: *Alizarinsäureschwarz R*, *Alizarinsäuregranat R*, *Alizarinsäuregrau R* und *G*, *Japonindianil G*, *Dianilschwarz AC*, *OB*, *Neu-Dianilschwarz LBJ*, *Dianil-Patentschwarz T*, *Melanogen-Patentblau B*. — KALLE & CO.: *Carbonschwarz B* und *BW*. — Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation: *Columbia-Echtscharlach 4B*, *Columbia-Violett R*, *Columbia-Schwarz 3B* und *4B*, *Säureschwarz B*, *Metachrombraun B*. — Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER: *Toluylorange R*, *Benzoechtrot L*, *Diazoindigblau RR*, *Rhodulinheliotrop 3R*, *Rhodulinblau R*, *Katigenolive GN*, *Katigenchromblau 5G*, *Katigen-schwarz 2B*, *Katigenblauschwarz 4B*, *Plutoschwarz CR*, *Säurecyanin B* und *R*, *Naphtolschwarz 2B*, *Diamantschwarz FB*. — Manufacture Lyonnaise: *Nitrazoldiaminbraun T*, *Diamineralbraun G*, *Immediatschwarz NB* u. *NG*, *Periwollblau B*. (Mon. scient. [4] 15. II. 486—91.) MÜHLERT.

W. Will, *Untersuchungen über die Stabilität von Nitrocellulose*. I. Die Methoden zur Prüfung der Stabilität von Nitrocellulose. Durch Einw. der Nitriersäuren auf das Cellulosematerial entstehen, je nach der Zus. der S., verschieden zus. esterartige Verbb., die sich durch N-Gehalt, Löslichkeit etc. unterscheiden und meist schwer trennbare Gemische darstellen. Das größte Interesse beansprucht die Frage nach der Darst. und Prüfung eines zweifellos haltbaren Nitrocellulosematerials, aus dem der weitaus größte Teil des heutigen Schießpulvermaterials hergestellt wird. Nitrocellulose kann so haltbar hergestellt werden, daß sie unter sachgemäßer Aufbewahrung ohne belangreiche Zers. dauernd gelagert werden kann. Die zur Zeit üblichen Verf. zur Prüfung auf Stabilität gleichen sich darin, daß sie den Sprengstoff auf eine beträchtlich höhere über der normalen liegende Temperatur erhitzen und die Erscheinungen vermerken, welche die entbundenen nitrosen Dämpfe entweder auf einem Reagenspapier hervorrufen oder dem bloßen Auge darbieten. Als „Stabilitätsmethode bei 135°“ bezeichnet man eine Versuchsordnung, wobei die zu prüfende Nitrocellulose in einer lose verschlossenen Glasröhre einer Temperatur von 135° ausgesetzt wird; die Zeit, nach der die ersten Dämpfe sichtbar werden, und die Schnelligkeit, mit welcher sie sich verstärken, dienen als Maß für die Beurteilung der Haltbarkeit des Präparates. Obwohl anzunehmen ist, daß bei höherer Temperatur sich vollziehende Zers. von Nitrocellulose auch bei niedriger Temperatur gleichartig,

nur in längerer Zeit verlaufen, so ist ein solcher Parallelismus zur Zeit nicht erwiesen, und es giebt keinen anderen sicheren Weg zur Beurteilung der Haltbarkeit der Nitrocellulose, als sie bei den in Betracht kommenden Temperaturgraden Jahre lang zu lagern und einfach abzuwarten, ob Zers. erfolgt, oder ob sie sich sonst wesentlich verändert. Alle bisherigen Prüfungsverf., die Vf. einer eingehenden Kritik unterwirft, waren deshalb nicht vollkommen zuverlässig, weil ihnen vor allem eine quantitative Grundlage fehlte.

II. Die quantitative Prüfungsmethode und ihre Resultate in Beziehung zu dem Werdegange der Nitrocellulose. Als zers. Agens diente lediglich eine hinreichende Temperaturerhöhung, in der Regel 135° , bei der sich die Nitrocellulose langsam zers. mußte. Die N-haltigen, flüchtigen Zers.-Prodd. des 4-stündigen Vers. wurden durch einen CO_2 -Strom über glühendes Cu geleitet, hier zu N reduziert und dieser in einem graduierten Rohr aufgefangen, das in bestimmten Zeitabschnitten die erhaltenen Gasvolumen abzulesen gestattete. Neben dem analytischen Verf. wurde besonderer Wert auf die Auswahl eines Unters.-Materials gelegt, dessen gesamte Eigenschaften nach bestimmten Grundsätzen abgestuft waren. Erfahrungsgemäß werden die Eigenschaften der Nitrocellulosen nach N-Gehalt, Löslichkeit etc. in erster Linie durch die Zus. der Nitriersäure bestimmt, und diese ihrerseits ist charakterisiert durch ihren Gehalt an W. und durch das Verhältnis, in dem H_2SO_4 zu HNO_3 stehen. Als Nitriersäuren wurden folgende gewählt:

$4\frac{1}{1}$; $4\frac{3}{1}$; $9\frac{1}{1}$; $9\frac{3}{1}$; $14\frac{1}{1}$; $14\frac{3}{1}$; $19\frac{1}{1}$; $19\frac{3}{1}$.

Beträgt der W.-Gehalt 4% , u. ist das Gewichtsverhältnis von H_2SO_4 u. HNO_3 wie 3 : 1, so wird die Zus. der Nitriersäure kurz durch die Formel $4\frac{3}{1}$ bezeichnet. Die entsprechende Nitriersäure würde enthalten: 72% H_2SO_4 , 24% HNO_3 u. 4% H_2O . — Die mittels der 8 ausgewählten Nitriersäuren dargestellten Nitrocellulosen wurden systematisch gewaschen, gekocht, mit Zusätzen behandelt u. s. w. und jedes einzelne der verschiedenen Stadien der quantitativen Prüfung unterworfen. Alle Nitrierungen wurden mit einer möglichst gleichmäßigen Baumwolle ausgeführt, die den Ansprüchen der Schießwollindustrie genügt. Man nitrierte in einer Schießwollzentrifuge bei 15 bis 20° 1 Stunde lang mit einem Säureverhältnis von 1 : 50. Nach je 10 Minuten Nitrierdauer wurde das Nitriergut zur Vermeidung lokaler Erhitzung durchgearbeitet, darauf die Nitriersäure abgelassen und das Nitriergut bei größter Tourenzahl der Zentrifuge wie üblich ausgeschleudert. Man wusch mit mindestens der 100-fachen Menge k. W. und erneuerte dies 8 Tage hindurch. Darauf wurde das Nitriergut bis zu einer Faserlänge von ca. 2 mm geschnitten u. in einem anderen Gefäß 8 Tage lang mit k. W. gewaschen und schließlich abgeschleudert. — Für die Beständigkeit der Nitrocellulose bei 135° sind von Belang außer der Beschaffenheit der Baumwolle die Zus. der Nitriersäure und das Reinigungsverf. Es ergab sich, daß die Menge des unter der Einw. einer Temperatur von 135° abgespaltenen N eine Funktion der Nitriersäure ist. Unter sonst gleichen Bedingungen und gleichem Verhältnis von H_2SO_4 zu HNO_3 nimmt die Geschwindigkeit der N-Abspaltung ab mit steigendem W.-Gehalt der Nitriersäure. Bei sonst gleichen Bedingungen u. gleichem W.-Gehalt der Nitriersäure ist die Geschwindigkeit der Abspaltung von N abhängig von dem Verhältnis von H_2SO_4 zu HNO_3 , und zwar durchweg in dem Sinne, daß eine Vermehrung von H_2SO_4 die Abspaltung beschleunigt. Nitrocellulose, die andauernd mit W. unter Zusatz von CaCO_3 zum Zwecke der Bindung freier werdender Säure gekocht worden ist, zeigt bei 135° mit wachsender Kochdauer eine Abnahme der Geschwindigkeit der N-Abspaltung, so jedoch, daß alle gekochten Nitrocellulosen bezüglich der Geschwindigkeit, mit der sie N abspalten, einem Grenzzustande zuneigen, in welchem weiteres Kochen keine wesentliche Verringerung der Abspaltung von N zur Folge hat. Dieser Grenzzustand wird um so schneller erreicht, je höher

der W.-Gehalt der Nitriersäure ist, und je weniger H_2SO_4 gegenüber HNO_3 überwiegt. (Schluß folgt.) (Z. f. angew. Ch. 1901. 743—53. 23/7. [März.* Berlin.] Chem.-phys. Abt. d. Centralst. f. wiss.-techn. Unterss.) HEFELMANN.

Bibliographie.

- Pfeffer, W.**, Pflanzenphysiologie. Handbuch der Lehre vom Stoffwechsel u. Kraftwechsel in der Pflanze. 2., völlig umgearbeitete Auflage. (2 Bände.) Band II: Kraftwechsel. 1. Hälfte. Leipzig 1901. gr. 8. SS. 1—354 mit 31 Holzschnitten. Mark 11.
Band I: Stoffwechsel. 1897. 630 SS. mit 70 Holzschnitten. Mark 20.
- Platner, G.**, Die Mechanik der Atome. Berlin 1901. gr. 8. 104 SS. Mark 2,50.
- Les Produits chimiques et les Matières colorantes, le blanchiment, la teinture et l'impression des Fibres textiles à l'Exposition universelle de 1900.** Paris 1901. gr. in-8. 150 pg. av. 44 photogravures, 23 dessins et 19 échantillons. Mark 9.
- Roscoe, H. E.**, und **Schorlemmer, C.**, Ausführliches Lehrbuch der Chemie. Fortgesetzt von **J. W. Brühl.** (9 Bände.) Band VIII: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate. Teil 6: Pflanzenalkaloide, Pflanzenglykoside, nichtglykosidische Bitterstoffe, natürlich vorkommende organische Farbstoffe, Chlorophyll, Flechtenstoffe, indifferente Pflanzenstoffe. Bearbeitet in Gemeinschaft mit **E. Hjelt** und **O. Aschan.** Braunschweig 1901. gr. 8. Mark 22.
Band I—VII (Band I u. II in 3. Auflage). 1882—1899. Mark 164.
- Sartori, A.**, Tabellen zur Berechnung quantitativer chemischer Analysen (unter Zugrundelegung der von **LANDOLT, OSTWALD** u. **SEUBERT** für die Praxis empfohlenen Atomgewichtszahlen). Wiesbaden (Zeitschr. analyt. Chemie) 1901. gr. 8. V u. 176 SS. Mark 4.
- Schnabel, C.**, Handbuch der Metallhüttenkunde. 2., vermehrte u. verbesserte Auflage. (2 Bände.) Band I: Kupfer, Blei, Silber, Gold. Berlin 1901. gr. 8. XIV u. 1186 SS. mit 715 Abbildungen. Mark 28.
- Thudichum, J. L. W.**, Die chemische Konstitution des Gehirns des Menschen und der Tiere. Tübingen 1901. gr. 8. XII u. 339 SS. Mark 10.
- Verworn, M.**, Allgemeine Physiologie. Ein Grundriß der Lehre vom Leben. 3. Auflage. Jena 1901. gr. 8. XII u. 361 SS. mit 295 Abbildungen. Mark 15.

Schluß der Redaktion: den 12. August 1901.