Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II. Nr. 10. 4. September.

Apparate.

A. Weinhold, *Eine Abänderung des Thermostaten von Laspeyres.* (Figur 33). Der im Querschnitt gezeichnete App. besteht aus dem ringförmigen Siedegefäfs *a*, in welchem sich eine Schwefelsäure von passender Konzentration befindet, so dafs durch deren Sieden die Substanz im inneren Cylinder auf konstante Temperatur erhitzt wird. Das oben erweiterte Rohr *bc* dient als Rückflufskühler. Durch diesen werden zwei Glasröhren eingeführt, in die unten Platindrähte eingeschmolzen sind. Man leitet durch diese während des Siedens einen ganz schwachen Strom in die Fl., um durch die Knallgasentwickelung den Siedeverzug aufzuheben. (Ann. der Physik [4] 5. 943—44. 19/7.) BODLÄNDER.

Hermann Kunz-Krause, *Über einen neuen „Gelenkbrenner" mit umlegbarem Brennerrohr.* Das Brennerrohr samt der Gaseinströmungsöffnung kann mit Hilfe eines Charniergelenkes bis zur Horizontalen und selbst bis auf die Tischplatte umgelegt werden (Fig. 34 u. 35). Aufser zur Erzielung höherer Heizeffekte eignet sich der horizontal gestellte Brenner auch zur Erzielung wenig über der Lufttemperatur liegender Wärmegrade, wie sie z. B. bei bakteriologischen Unterss. gebraucht werden. Zur Vermeidung des Zurückschlagens der winzigen Flämmchen empfiehlt es sich, die Ausströmungsöffnung mit einem Stückchen Drahtnetz zu überkleiden. Um bei geneigter Lage des Brennerrohres der Flamme eine auf- oder auch absteigende Richtung zu geben, wird dem Brennerrohr das kleine Knierohr aufgesetzt. Der

Fig. 33.

Fig. 34.

Fig. 35.

Brenner ist, sowohl in einfacher Ausführung, als auch mit Esse und Pilzbrenner versehen (DRGM. Nr. 154822) von dem Mechaniker der Kgl. Tierärztl. Hochschule, EUGEN ALBRECHT, zu beziehen. (Pharm. Centr.-H. **42**. 447—49. 25/7. [Juli.] Dresden. Lab. d. chem. Abteil. d. Tierärztl. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Allerton S. Cushman, *Mitteilung über einige modifizierte Formen physikalisch-chemischer Mefsapparate.* a. Eine bequeme Anordnung der KOHLRAUSCH-OSTWALD'schen Leitfähigkeitszelle. Die Elektroden sind in Glasröhren ein-

schmolzen, welche die Bohrungen des starken Ebonitdeckels, durch die sie hindurchgehen, gerade genau ausfüllen. Die Rohre werden gehalten durch je eine Messingschraube, deren Spitzen aus Ebonit bestehen, um jede Gefahr der Verunreinigung des Elektrolyten zu vermeiden. Die Elektroden bestehen aus 1 mm dickem Platin.

b. Über eine modifizierte Form des OSTWALD'schen Bürettenkalibrators. Um die schwierige Aichung der Pipette zu vermeiden, hat Vf. an dem Stiel der Pipette oberhalb der Kugel eine Skala angebracht. Unterhalb der Kugel befindet sich eine Marke, von dieser bis zur Mitte der Skala sollen ungefähr 2 ccm Inhalt sein. Man füllt die Bürette oben bis zum Nullpunkt, unten bis zu der Marke an der Pipette, läfst jedesmal 2 ccm in die Pipette eintreten und liest den Stand an der Skala oberhalb der Kugel ab. Um die Korrektionen anzubringen, ist es nur nötig, die Skala der Pipette gegen die der Bürette zu aichen durch einige Teilfüllungen der Pipette. Es kann bei Anbringung der Korrekturen jede der gebräuchlichen Kalibrierungsmethoden angewandt werden, indem man z. B. die ersten 2 ccm der Bürette als richtig annimmt und danach die Abweichungen bestimmt. Das Instrument läfst in kurzer Zeit u. ohne Wägung die Güte einer Bürettenteilung erkennen.

Beide beschriebenen Apparate sind durch Figuren veranschaulicht. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 482—85. Juli. [20/5.] Bryn Mawr College. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

Samuel Auchmuty Tucker u. **Herbert R. Moody**, *Verbesserter elektrischer Ofen für den Laboratoriumsgebrauch.* Der Ofen ist nach dem MOISSAN-Typus konstruiert und besteht aus Kohlenziegeln von 12 : 4 : 2 Zoll, verbunden durch DIXON's Ofenkitt. Sie werden zusammengehalten durch Eisenbänder, welche durch Asbest isoliert und an jedem Ende mit Schrauben versehen sind. Die seitlichen Steine sind durchbohrt und in der Bohrung befindet sich ein Asbest- oder Thoncylinder, durch welchen die Elektroden hindurchgehen. Betreffs der Einzelheiten sei auf die der Originalarbeit beigegebenen Figuren verwiesen. Die äufseren Teile der Elektroden werden durch einen Wassermantel oder durch starke Kupferplattierung vor Überhitzung und Zerstörung geschützt. Der Ofen hat sich als dauerhaft und praktisch erwiesen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 473—76. Juli. [1/6.].) FAHRENHORST.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Batschinski, *Über das Maxwell'sche Gesetz $K = n^2$ in Bezug auf die Theorie des molekularen Baues der Körper.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Thatsache, dafs der Ausdruck $n^2 - 1/n^2 + 2$ als Raumerfüllungskoeffizient betrachtet werden kann, während der Ausdruck $K - 1/K + 2$ in den meisten Fällen, in welchen $K > n^2$ ist, versagt, kann dadurch erklärt werden, dafs K im allgemeineren Sinne nicht als Raumerfüllungskoeffizient, sondern als das Verhältnis v/V des Volums v, in welchem die elektrische Kraft beim Gleichgewicht Null ist, und des sogenannten (scheinbaren) Körpervolums V anzusehen ist. Die Abweichungen vom MAXWELL'schen Gesetz hängen jedenfalls mit dem Verhältnis v/V und dieses mit der „molekularen Association" zusammen. Dafs aber diese Deutung nicht zureichend ist, ergiebt sich daraus, dafs auch für nicht associierende Fll. $K > n^2$ ist, und dafs andererseits Fll. mit Molekularkomplexen normale Dielektrizitätskonstanten haben. Der Vf. erklärt diese Verhältnisse damit, dafs nicht nur die Moleküle, sondern auch die Atome an einer Raumerfüllung, welche zu gröfseren Werten von K führt, beteiligt sein können, und dafs die zwischen Molekül-, resp. Atomkomplexen bestehenden Räume durch Deformation verringert werden können. Die Funktion $M/d \cdot K - 1/K + 2$ trägt in Übereinstimmung mit der Erfahrung diesen Veränderungen Rechnung. (Z. physik. Ch. **38**. 119—21. 6/8. [Mai.] Moskau. Univ.) BÖTTGER.

Emil Bose, *Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase. II. Teil.* Die Verss. zur *Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Grove'schen Gaskette* wurden in zwei Richtungen ausgeführt. Einerseits wurde wie im ersten Teil dieser Arbeit (Z. physik. Ch. **34**. 701; C. **1900**. II. 833) ein unterer Grenzwert durch Verfolgung der Zunahme der elektromotorischen Kraft mit Verlängerung der Berührungsdauer des Systems: Elektrode, Gas, Elektrolyt, ermittelt, andererseits ein oberer, der sich bei freiwilligem Abfall der Spannung von Elementen, die auf elektrolytischem Wege mit Wasserstoff, resp. Sauerstoff beschickt wurden, einstellte. Dieser Wert liefs sich nur schätzungsweise feststellen, da bei längerem Stehen die Spannung der Kette noch unter den unteren Grenzwert sinkt. Als der bisher erreichte höchste untere Grenzwert ist 1,1242 Volt u. als der sicherste obere Grenzwert ist 1,1542 Volt anzusehen. Der der Wasserbildung entsprechende Wert der GROVE'schen Kette bei 25° und 760 mm Druck ist somit = 1,1392 ± 0,0150 Volt.

Das erwähnte Sinken der Spannung bei Elementen, deren Elektroden mit Gasen übersättigt waren, unter den unteren Grenzwert hängt aufser mit dem nie vollkommen erreichbaren dichten Abschlufs, mit der Diffusion im festen Metall zusammen. Und zwar hat der Vf. gefunden, dafs sich gewisse beim Laden stattfindende Eigentümlichkeiten auch beim Entladen geltend machen, so dafs die Verfolgung der Entladung in gewissem Sinne Aufschlufs über die Diffusion im festen Metall geben kann. Aufser diesem die Spannung der Gaskette beeinflussenden Umstande ist für die Beurteilung der Ergebnisse die B. von Wasserstoffperoxyd an der Anode, resp. auch die von Überschwefelsäure von Belang. In der die Sauerstoffelektrode umspülenden Lsg. ist H_2O_2 deutlich nachweisbar, und das Potential der Elektrode ist kathodischer als dem Sauerstoffdrucke von einer Atmosphäre entspricht. Andererseits ist mit der Verminderung der Konzentration des Peroxyds durch Zers. infolge Erhöhung der Temperatur ein Sinken des Potentials verbunden. Diese Verhältnisse im Verein mit der Katalyse des Peroxyds durch Platin u. den Ergebnissen von BACH (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **10**. 5; C. **1900**. II. 520) führen den Vf. zu der Annahme der Existenz zweier Modifikationen des Peroxyds, von denen sich die eine als Oxydations-die andere, das gewöhnliche, als Reduktionsmittel bethätigen könne. Durch diese Beobachtungen, die nach dem Vf. noch einer Erweiterung besonders vom chemischen Standpunkte mit Bezug auf die Bedingungen der B. des Peroxyds wie die der Überschwefelsäure bedürfen, erfährt die früher gegebene Theorie der Gaskette, die sich auf Gleichgewichtszustände bezieht, keine Einschränkung. (Z. physik. Ch. **38**. 1—27. 6/8.) BÖTTGER.

Emil Bose u. Hans Kochan, *Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase. III. Teil. Beobachtungen, betreffend eine neue lichtempfindliche Elektrode.* Die Verss. wurden in der Absicht angestellt, die elektromotorische Wirksamkeit von Wasserstoff und Sauerstoff bei Benutzung von blanken Goldblechen als Elektroden festzustellen. Beim Beschicken der Elektroden mit Gas auf elektrolytischem Wege mit einer Stromdichte $N.D_{100}$. = 0,054 Amp. beobachteten die Vff. eigentümliche Veränderungen an den Goldblechen. An der Kathode scheint oberflächlich Formierung stattzufinden, an der Anode, wo von STREINTZ etwas ähnliches (LIEBIG's Ann. **33**. 467) beobachtet wurde, nimmt der zunächst kolloidal erscheinende Überzug eine pulverförmige Beschaffenheit an. — Bei der Verfolgung der Änderung der elektromotorischen Kraft beim Stehen zeigte sich ein deutlicher Einflufs der Helligkeit in dem Sinne, dafs die Spannung der Kette bei Belichtung ab- u. im Dunkeln zunimmt, so dafs das Sinken auf den oberen Grenzwert (s. vorst. Ref.) bei Zutritt von Tageslicht mit täglichen Perioden erfolgt. — Die genauere Unters. lehrte nun, dafs die Lichtempfindlichkeit auf die Anode beschränkt ist. Die verschiedenen Lichtarten, deren Einflufs näher studiert wurde, sind: 1. Kohlen-

lichtbogen. 2. Magnesiumbandlampe. 3. Quecksilberlichtbogen. 4. Auerbrenner. 5. Quecksilberlichtbogen mit einem Filter von Kaliumpermanganat (reines intensives Violett). 6. Quecksilberlichtbogen mit gelber Glasscheibe (nur die grünen u. orangefarbenen Linien des Bogens). 7. Kohlenbogen oder Magnesiumlicht mit grüner Scheibe (das grüne Bereich des Spektrums sehr rein). 8. Natriumflamme. 9. Entleuchtete Bunsenflamme. 10. Bogenlicht mit roter Scheibe (das ganze Spektralrot). 11. Quecksilberbogenlicht mit roter Scheibe. 12. Bogenlicht mit roter und gelber Scheibe (lichtschwächer als 10., aber nur schmales Bereich des inneren sichtbaren Rots). 13. Lithiumflamme. 14. Lichtbogen mit alkoh. Jodlösung davor (fast undurchsichtig, nur Spuren des äufsersten sichtbaren Rots). 15. Spektralviolett und 16. Spektralrot (durch prismatische Zerlegung von Bogenlicht erhalten). Die Lichtquellen 1.—5. und 15. erniedrigen das Potential der Anode, 6.—9. sind ohne merklichen Einflufs, 10.—14. u. 16. erhöhen das Potential. Die Änderungen der elektromotorischen Kraft betragen bis zu 0,1 Volt. Eine theoretische Behandlung der Erscheinungen halten die Vff. für verfrüht. (Z. physik. Ch. **38**. 28—55. 6/8.) BÖTTGER.

Otto Sackur, *Über elektrolytische Kurzschlüsse in Flüssigkeitsketten.* Zur Prüfung der ABEGG-BOSE'schen (Z. physik. Ch. **30**. 545; C. **1900**. I. 88) Gleichung über die Beeinflussung eines Flüssigkeitspotentials durch einen gleichionigen Elektrolyten hat der Vf. Ketten vom Typus:

$$\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl}\,\Big\|\,\overset{\pi_1}{\underset{c_1}{\mathrm{KCl}}}\,\Big\|\,\overset{\pi_2}{\underset{\gamma}{\mathrm{KNO_3}}}\,\Big\|\,\overset{\pi_3}{\underset{c_2}{\mathrm{KCl}}}\,\Big\|\,\mathrm{AgClAg} \;+\; \mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl}\,\Big\|\,\overset{\pi_4}{\underset{c_1}{\mathrm{LiCl}}}\,\Big\|\,\overset{\pi_5}{\underset{\gamma}{\mathrm{LiNO_3}}}\,\Big\|\,\overset{\pi_6}{\underset{c_2}{\mathrm{LiCl}}}\,\Big\|\,\mathrm{AgCl}\,|\,\mathrm{Ag}$$

gemessen. Für diese ist $\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6 = 0$, und π_2 ist, da $u_K - v_{Cl}$ fast $= 0$ ist, sehr klein, so dafs $\pi_5 =$ der gemessenen elektromotorischen Kraft gesetzt werden kann. Die experimentellen Werte können durch jene Beziehung geprüft werden, für die sich ergiebt:

$$\pi_5 = \frac{RT}{\varepsilon} \cdot \frac{\mu_{Li} - v_{Cl}}{\mu_{Li} + v_{Cl}} \cdot ln \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2},$$

worin $\varkappa_1$ u. $\varkappa_2$ die Leitfähigkeiten der Gemische $LiCl_{c_1} + LiNO_{3\gamma}$, resp. $LiCl_{c_2} + LiNO_{3\gamma}$ bedeuten. Die Flüssigkeitspotentiale zwischen zwei Konzentrationen des Chlorids nehmen mit Vergröfserung von γ ab, ferner stimmen die berechneten und beobachteten Werte bis auf eine Ausnahme befriedigend überein. Aufser diesen Kombinationen wurden noch solche mit $KCl + KNO_3$, resp. $HCl + HNO_3$ untersucht, für die dasselbe gilt. Die Abweichungen, die auch hier auftreten, hängen offenbar damit zusammen, dafs die gemachten Voraussetzungen nicht erfüllt sind. Nimmt man dies an, dann ergiebt sich aus den Abweichungen eine in der Reihenfolge HCl, KCl, LiCl abnehmende Dissociation. (Z. f. Elektrochemie **7**. 781—84. 8/8. Breslau. Physik.-chem. Abt. des Chem. Univ.-Lab.) BÖTTGER.

Otto Sackur, *Zur Kenntnis des Dissociationszustandes starker Elektrolyte.* Von HAUSRATH (Diss. Göttingen) ist mit Bezug auf die von JAHN (Z. physik. Ch. **33**. 545; **35**. 1; C. **1900**. II. 78. 933) gegebene Erklärung der Abweichung der starken Elektrolyte vom Verdünnungsgesetze darauf hingewiesen worden, dafs diese Deutung der JAHN'schen Messungen keine notwendige, wohl aber mögliche Folgerung sei. Dagegen wird nach HAUSRATH der Partialdruck der nicht gespaltenen Moleküle durch die Ionen vergröfsert, was zu anderen Werten der Konzentration der Ionen als den berechneten führt. Dies würde nach einer Mitteilung von ABEGG an den Vf. auch für die von JAHN geübte Bestimmung der Ionenkonzentration mit Hilfe

von Elektroden zweiter Art gelten. — Zur Prüfung der aus seinen Messungen an KCl mit Weinsäure (Z. f. Elektrochemie **7**. 471; C. **1901**. I. 719) gezogenen Folgerung, wonach die Erhöhung der Ionenbeweglichkeit beim Verdünnen in einer spezifischen Wirkung des starken Elektrolyts auf seine Ionen bestehen soll, hat der Vf. die Leitfähigkeit von Gemischen: KCl + HCl, resp. KCl + NaCl bestimmt und berechnet, indem er dabei zur Ionenkonzentration die JAHN'schen Dissociationskonstanten und zur Berechnung der Leitfähigkeit die Beziehung zwischen der Ionenkonzentration u. der Beweglichkeit benutzte. Die experimentell bestimmten Werte sind durchgängig kleiner als die berechneten. Daraus leitet der Vf. den Schlufs ab, dafs die starken Elektrolyte dem Massenwirkungsgesetze nicht folgen, resp. dafs die JAHN'schen Annahmen nicht zutreffen, was auch von v. STEINWEHR (Z. f. Elektrochemie **7**. 685; C. **1901**. II. 160) angenommen wird.

Auch die in neuester Zeit (Z. physik. Ch. **37**. 490; C. **1901**. II. 162) gegebene Deutung des Verhaltens starker Elektrolyte, welche auf der Annahme elektrostatischer Beeinflussung der Ionen beruht, hält der Vf. für eine unzureichende Lösung des Problems, solange der Wert von λ nicht unabhängig bestimmt und zur Prüfung des Ausdrucks $C^2 \cdot \lambda^{-c}/C_0 - C = k$ herangezogen werden könne. (Z. f. Elektrochemie **7**. 784—87. 8/8. Breslau. Physik.-chem. Abteil. des Chem. Univ.-Lab.) BÖTTGER.

O. Schmidt, *Zur Wertbestimmung elektrischer Kraft und über die Herstellung von Gas auf elektrischem Wege.* In dem vor der Ortsgruppe Zürich der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Bern gehaltenen Vortrage weist der Vf. auf einige Vorgänge hin, die, unter Verbrauch elektrischer Energie stattfindend, die Rentabilität von elektrischen Anlagen erhöhen könnten. Diese Vorgänge, die speziell für die wirtschaftlichen Verhältnisse der Schweiz Bedeutung haben, sind die Bereitung von Wassergas bei elektrischer Heizung, welches gewöhnlichem Leuchtgas bis zu 30 % beigemischt werden kann, resp. die elektrolytische Herstellung und Benutzung von Wasserstoff zu Beleuchtungszwecken. (Z. f. Elektrochemie **7**. 807—9. 6/8.) BÖTTGER.

S. B. Christy, *Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen.* (Forts. zu S. 158 und 453). Der Vf. teilt die Potentiale einer Anzahl Metalle, Legierungen und Mineralien gegen Cyanidlsgg. verschiedener Konz. mit, die er nach der Deflektionsmethode bestimmt hat. Ferner enthält die Abhandlung eine Beschreibung der für derartige Messungen gebräuchlichen Nullmethode. (Elektrochem. Ztschr. **8**. 104—8. August.) BÖTTGER.

Ferencz Jüttner, *Über die chemischen Vorgänge in dem System: Äther-Wasser-Chlorwasserstoff.* Der Vf. behandelt die Ergebnisse der Verss. von SCHUNCKE (Z. physik. Ch. **14**. 331) vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes, um darüber zu entscheiden, ob die Zunahme der Löslichkeit des Äthers in wss. Salzsäure mit Vergröfserung des Gehaltes an HCl mit einem chemischen oder physikalischen Vorgang zusammenhängt. Steht die Vergröfserung der Löslichkeit mit einem Vorgang zwischen Ä. und HCl in Zusammenhang, so mufs nach dem Massenwirkungsgesetz zwischen den Konzentrationen der an der Rk. beteiligten Stoffe eine Beziehung bestehen. Den Berechnungen der SCHUNCKE'schen Verss. hat der Vf. den Vorgang: $Ae_4(HCl)_2 = 4Ae + 2HCl$ zu Grunde gelegt, und findet dabei, dafs die unter dieser Voraussetzung berechneten „Konstanten" für nicht zu grofse Konzentrationen an HCl bei Berücksichtigung der zahlreichen störenden Umstände leidlich stimmen. Aus diesem Grunde kann aus den Rechnungen zwar nicht eine Bestätigung der Voraussetzung abgeleitet werden, da sich auch unter der Annahme anderer Vorgänge Konstanten berechnen, wenn auch durch die Gültigkeit der Formel auch bei anderen Temperaturen eine gewisse Gewähr dafür besteht. Die ergänzenden Verss. des Vf. sprechen für die Auffassung, dafs das Ätherhydrochlorid sich in der äth. und wss. Phase verteilt, u. zwar

sehr zu Gunsten der letzteren. In der äth. Schicht ist das Ätherhydrochlorid wahrscheinlich wenig dissociiert. Die ungenaue Kenntnis dieser Verhältnisse hindert die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten des HCl und des Ätherhydrochlorids. Der des titrierbaren Chlorwasserstoffs für Ä. zu W. extrapoliert sich bei Anwendung sehr konz. Salzsäure zu 10^{-2}. Nach der VAN'T HOFF'schen Formel ergiebt sich, dafs die Bildungswärme des Ätherhydrochlorids rund +13000 cal. beträgt. In Übereinstimmung damit steht, dafs beim Vermischen von W. u. Ä., welche getrennt mit HCl gesättigt sind, eine starke Entw. von Wärme eintritt.

Ferner teilt der Vf. nach Verss. von RIESENFELD über die Verteilung von Salpetersäure zwischen W. und Ä. mit, für welche für gröfsere Konzentrationen an S. eine Verschiebung in dem Sinne eintritt, dafs der Koeffizient CW/CÄ. stark abnimmt. Die Berücksichtigung der Ionenbildung reicht zur Erklärung der Abweichungen nicht aus, vielmehr hängt diese Erscheinung jedenfalls mit der Bethätigung der basischen Natur des Ä. zusammen, über die allerdings noch quantitative Messungen anzustellen sind. (Z. physik. Ch. **38**. 56—75. 6/8.) BÖTTGER.

Ferencz Jüttner, *Über die Berechnung der Verdünnungswärmen nach der Kirchhoff'schen Formel.* Zur Ermittelung des Gültigkeitsbereichs der KIRCHHOFF'schen Formel hat der Vf. für eine Anzahl Stoffe die berechneten Verdünnungswärmen mit den experimentell bestimmten verglichen. Die Berechnungsweise weicht von der meist üblichen dadurch ab, dafs das benötigte Druckverhältnis P_0/P (P_0 Dampfdruck des Lösungsmittels, P der der Lsg.) nicht direkt bestimmt, sondern aus Siede-, resp. Gefrierpunktsbestimmungen abgeleitet wurde. Die somit erreichte gröfsere Genauigkeit wird allerdings dadurch illusorisch, dafs die Temperaturen, auf welche sich die berechneten Verdünnungswärmen beziehen, zu einem unbestimmten Betrage von den Temperaturen abweichen, für welche die experimentell bestimmten Daten zum Vergleich herangezogen wurden. Eine quantitative Prüfung u. Bestätigung der Formel konnte für wss. Lsgg. von KCl und KNO_3 erbracht werden. Bei Natriumchlorid macht sich die Unsicherheit der Mitteltemperatur geltend. Eine nur qualitative Prüfung wegen mangelnder Kenntnis der entsprechenden experimentellen Verdünnungswärmen konnte für wss. Lsgg. von KJ, LiCl, $CaCl_2$, CdJ_2, Rohrzucker, Dextrose (Lävulose, Mannit), Citronensäure und Weinsäure durchgeführt werden. Eine Beurteilung des Sinnes der Verdünnungswärme wurde abgeleitet für Lsgg. von Benzoësäureanhydrid, Benzoësäure u. Acetophenonoxim in Bzl., u. von Benzoësäure in Eg. Die Abhandlung enthält eine sorgfältige Zusammenstellung der benötigten empirischen Daten für die erwähnten Lsgg., die durch Siedepunktsbestimmungen konzentrierterer Lsgg. vervollständigt sind. Der Vf. glaubt, dafs sich eine Bestätigung der obigen Formel auf diesem Wege erbringen lassen wird, wenn die Abhängigkeit von $ln P_0/P$ von der Temperatur mit Benutzung des Manostaten von SMITS bestimmt wird. — In der Einleitung giebt der Vf. eine Übersicht der Litteratur, welche die Frage der Gültigkeit der KIRCHHOFF'schen Formel betrifft. (Z. physik. Ch. **38**. 76—118. 6/8.) BÖTTGER.

G. Bredig, *Die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte.* (Antwort an Herrn W. RAUDNITZ, S. 263.) Vf. weist die von RAUDNITZ gegen seine Erklärung der Superoxydkatalyse erhobene Einwendung mit der Begründung zurück, dafs das angeführte Experiment nicht beweiskräftig sei, weil die Möglichkeit besteht, dafs das Gift mit Platin, resp. den Katalysatoren des Blutes, resp. der Milch lockere Verbb. bildet, die durch Durchleiten eines Luftstroms zers. werden können. Ein weiterer gegen das Argument von RAUDNITZ sprechender Grund liegt in der Beobachtung, dafs die Giftwirkung mit der Natur des Katalysators zusammenhängt (Thiosulfat ist giftig für die Platinkatalyse, dagegen nicht für die Blut- und Enzymkatalyse), und dafs Parallelismus der Giftwirkung bei demselben Katalysator (Platin) in verschiedenen

Katalysen (ERNST, Z. physik. Ch. **37**. 483; C. **1901**. II. 176) besteht. Die Annahme der Wirkung des Giftes auf ein Zwischenprod. ist belanglos, solange ein solches nicht nachgewiesen ist. Vf. betont schliefslich noch, dafs BREDIG und IKEDA (Z. physik. Ch. **37**. 1; C. **1901**. I. 1260) auch selbst die Wirkung des Giftes auf den Sauerstoff im Platin erörtert haben. (Z. physik. Ch. **38**. 122—24. 6/8. [Juli]. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) BÖTTGER.

Hans Jahn, *Berichtigung*. Der Vf. betont, dafs er nach brieflichen Erörterungen mit NERNST dem von ihm (S. 162) benutzten Zahlenmaterial zum Beweise der Übereinstimmung der thermodynamisch abgeleiteten Formel mit der Erfahrung keine Gültigkeit zuerkennen kann. Eine strenge experimentelle Prüfung der Ionentheorie für starke Elektrolyte ist ohne eine einwandfreie Methode zur unabhängigen Bestimmung der Konzentration der Ionen nicht durchführbar. Der Ausdruck $\alpha = \mu/\mu_\infty$ ist unbrauchbar, nicht obgleich, sondern gerade weil die mit seiner Hilfe berechneten Ionenkonzentrationen mit den unter Benutzung der Gasgesetze berechneten sehr angenähert übereinstimmen. Die thermodynamische Ableitung hält der Vf. vollkommen aufrecht, doch bestehen noch Zweifel, ob die bereits begonnenen Verss. zur Prüfung der Formel zum Ziele führen werden. (Z. physik. Ch. **38**. 125 bis 126. 6/8. [Juli]. Berlin.) BÖTTGER.

W. N. Stull, *Beiträge zur Kenntnis umkehrbarer Reaktionen*. Vf. hat Verss. angestellt über die Lage des Gleichgewichtspunktes bei der Fällung von Metallen durch H_2S in saurer Lsg. und zuerst Zink und Kadmium in salz- und schwefelsaurer Lsg. in Betracht gezogen. Es wurde der Gleichgewichtszustand in keinem Falle erreicht, da die Rkk. sehr langsam vor sich gehen, dafür aber der Einflufs der Zeit, Temperatur und Bewegung auf die Rk. genauer studiert. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt.

Die Rk. zwischen Zn und H_2S zeigt in HCl- und H_2SO_4-Lsg. annähernd denselben Verlauf. Beim Stehen der Lsgg. nach Einleiten des H_2S tritt nachträgliche Fällung ein, doch ist in einigen Stunden Gleichgewicht zwischen Zinkchlorid, H_2S und HCl erreicht. Veränderung der Temperatur zwischen 20 u. 50°, sowie Bewegung der Lsg. haben auf den Betrag der Fällung nur sehr geringen Einflufs.

Das Verhalten des Kadmiums in HCl-Lsg. ist im allgemeinen analog dem des Zinks, wenn auch annäherndes Gleichgewicht schneller erreicht wird. Aus schwefelsaurer Lsg. wird dagegen Cd bei gewöhnlicher Temperatur sowohl als bei 85° vollständig u. schnell gefällt, auch wenn die Lsg. schliefslich 23% freier H_2SO_4 enthält.

Die erhaltenen Resultate zeigen, dafs der Bereich der Säurekonz., innerhalb dessen völlige Trennung beider Metalle durch H_2S erreicht werden kann, in salzsaurer Lsg. weniger als 7% umfafst, in schwefelsaurer dagegen mehr als 17% bei 85°. Es erscheint daher zweifelhaft, ob in salzsaurer Lsg. sich die beiden Metalle durch eine Fällung vollkommen trennen lassen. Die vollständige Fällung des Cd in schwefelsaurer Lsg. hängt hauptsächlich von der Sättigung der Lsg. mit H_2S ab, da CdS in verd. H_2SO_4 bei Abwesenheit von H_2S l. ist. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 508—14. Juli. [10/6.] Grinnell. Iowa College.) FAHRENHORST.

Anorganische Chemie.

William A. Noyes u. **Albert C. Lyon**, *Die Reaktion zwischen Chlor und Ammoniak*. Die normale Rk. zwischen Chlor und Ammoniak verläuft, wie Vff. durch quantitative Bestimmung des gebildeten N und NCl_3 nachgewiesen haben, nach der Gleichung:

$$12NH_3 + 6Cl_2 = N_2 + NCl_3 + 9NH_4Cl.$$

Doch tritt dieselbe nur dann ein, wenn die angewandte Menge NH_3 sehr nahe der durch die Gleichung erforderten steht. Ist ein Überschuſs an NH_3 vorhanden, so reagiert dieser mit Stickstofftrichlorid unter B. von N u. Ammoniumhypochlorit:

$$NCl_3 + NH_3 = N_2 + 3NH_4Cl \text{ und}$$
$$NCl_3 + 2NH_4OH + H_2O = 3NH_4ClO.$$

Ist zu wenig NH_3 vorhanden, so wirkt das gebildete NH_4Cl zum Teil auf das Chlor ein unter wenig oder gar keiner N-Entw. Das Volum des freiwerdenden N beträgt dann weniger als $^1/_6$ von dem des Chlors.

Von Interesse ist die Thatsache, daſs bei der besprochenen Rk. 6 Mol. Cl gleichzeitig mit 3 Mol. NH_3 reagieren müssen. Denn wenn die Befreiung des Stickstoffs durch Einw. von einem Teil Cl unabhängig wäre von der B. des NCl_3 durch einen anderen Teil, so würde das konstante Verhältnis von 1 Volum N zu 6 Volumen Cl unwahrscheinlich sein. Eine Erklärung würde sich ergeben unter der Annahme, daſs allen eine Zers. der Moleküle mit sich bringenden Rkk. eine Ionisierung der Teile dieser Moleküle vorhergeht. Dann würden die elementaren Moleküle in positive und negative Teile ionisiert werden können. Bei der Ionisierung vom NH_3 würde der Wasserstoff entweder positiv oder negativ werden. Diese Hypothese würde einer weiten Anwendung fähig sein. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23.** 460 bis 463. Juli. [15/5.] Terre Haute. Ind.) FAHRENHORST.

G. Oddo, *Über die beiden Jodmonochloride.* Um die Isomerieverhältnisse der beiden bekannten *Jodmonochloride* aufzuklären, hat Vf. ihr Molekulargewicht in $POCl_3$, E. —1,782° [in der früheren Mitteilung (S. 159) ist versehentlich das Minuszeichen ausgelassen worden] zu bestimmen versucht. Das höher schm. stabilere Jodmonochlorid, F. 27,165°, verhielt sich dabei normal; sein Molekül entspricht daher in Lsg. der Formel JCl. Als Lösungsmittel lieferte es mit Jod Zahlen, die mit zunehmender, mit Tetrachlormethan Zahlen, die mit abnehmender Konzentration sich dem für seine Konstante nach der VANT' HOFF'schen Formel aus seiner latenten Schmelzwärme berechneten Werte näherten. — In gleicher Weise das Molekulargewicht des isomeren Jodmonochlorids, F. 13,92°, zu ermitteln, gelang bisher nicht, und gedenkt Vf. seine Verss. im Winter wieder aufzunehmen. Doch ist wohl vorauszusetzen, daſs wenn schon das höher schm., so erst recht das niedriger schm. Isomere der einfachen Formel JCl in Lsg. entsprechen wird. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10.** II. 54—58. 11/8. Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

G. Clausen Friend u. Edgar F. Smith, *Das Atomgewicht des Antimons.* Vff. haben früher das Atomgewicht des Molybdäns und Arsens durch Erhitzen von Natriummolybdat, bezw. Natriumpyroarsenat im HCl-Strom und Wägen des zurückbleibenden NaCl bestimmt. Dieselbe Methode haben sie nun auf Antimon angewandt, indem sie Kaliumantimonyltartrat im HCl-Strom erhitzten und aus dem Gewicht des rückständigen HCl das Atomgewicht berechneten. Sie benutzten einen kleinen Porzellantiegel, welcher, um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, in einen gröſseren gestellt wurde, dessen Deckel zwei Öffnungen besaſs. Nach beendigter Einw. des HCl wurde die Hauptmenge der Kohle durch Erhitzen im O-Strom verbrannt, der Rückstand mit W. ausgelaugt u. die Lsg. des KCl in einer Platinschale abgedampft. Die mit reinstem Material ausgeführten Bestimmungen ergaben als mittleren Wert für das Atomgewicht des Antimons 120,353, bezogen auf O = 16.

Mit Barium- und Silberantimonyltartrat wurden keine befriedigenden Resultate erhalten. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23.** 502—5. Juli. [8/6.] University of Pennsylvania. JOHN HARRISON Laboratory of Chemistry.) FAHRENHORST.

C. W. Volney, *Über die Zersetzung von Natriumnitrat durch Schwefelsäure.*

II. Nachdem der Verfasser schon früher (Journ. Amer. Chem. Soc. **13.** 246) die Bedingungen studiert hatte, unter denen HNO_3 aus einer Mischung von $NaNO_3$ und H_2SO_4 destilliert, hat er nun seine Unterss. auf den bei verschiedenen Destillationsperioden in der Retorte verbleibenden Rückstand ausgedehnt. Bei der Dest. unter 100° blieb neben unverändertem Nitrat ein dickes Öl zurück, welches beim Abkühlen zu Krystallen erstarrte. Um Zers. durch Luftfeuchtigkeit zu verhindern, wurden sie von anhaftender H_2SO_4 durch Filtration im Vakuum unter Abschlufs der atmosphärischen Luft befreit. Die Analyse gab Werte, welche annähernd auf Natriumtrisulfat, $NaH_3(SO_4)_2$ stimmten. Es geht also unter 100° die Zersetzung des Natriumnitrats nach der Gleichung vor sich:

$$NaNO_3 + 2H_2SO_4 = NaH_3(SO_4)_2 + HNO_3.$$

Steigt die Temperatur nicht über 100°, so tritt keine weitere Einw. ein.

Erhitzt man aber höher, so beginnt die zweite Periode der Dest., welche bei 121° beendigt ist. Der Rückstand besteht dann aus $NaHSO_4$, so dafs in dieser zweiten Phase der Prozefs vor sich geht nach der Gleichung:

$$NaH_3(SO_4)_2 + NaNO_3 = 2NaHSO_4 + HNO_3.$$

In der ersten Periode destilliert unzersetzte HNO_3, in der zweiten dagegen ist die Temperatur so hoch, dafs ein Teil der S. von der Zus. HNO_3 zers: wird unter B. von W. Die während dieser Phase übergehende Säure besitzt daher wechselnde Konzentration und wird zuweilen als das zweite Hydrat bezeichnet. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23.** 489—92. Juli 1901. [20/12. 1900.] New-York.) FAHRENHORST.

C. Chabrié, *Beitrag zur Kenntnis des Cäsiums.* Die *Aufschliefsung des Pollux* bewirkt Vf. durch Eintragen des äufserst fein pulverisierten, bei 130° getrockneten Minerals in die 100fache Gewichtsmenge Flufssäure und Erhitzen der Fl., bis nahezu völlige Lsg. — etwa 1—2% bleiben ungel. — eingetreten ist. Die weitere Verarbeitung auf Cs_2CO_3 ist die übliche. — *Cäsiumsulfit*, Cs_2SO_3. Dargestellt durch dreistündiges Einleiten von trockenem SO_2 in eine sd. Lsg. von 7 g Cs_2CO_3 in 200 ccm 99%ig. A., Hinzufügen von 200 ccm der gleichen Cs_2CO_3-Lsg., dreistündiges Erhitzen der M. am Rückflufskühler, Abdestillieren des Alkohols und Trocknen des Salzes auf porösen Platten im Vakuum. Weifse, wasserfreie, in weniger als der Hälfte ihres Gewichts sd. W. l. Krystallm. ohne wägbare Mengen von Sulfat. Wird die Operation in wss. Lsg. ausgeführt, so enthält das Sulfit W. und Sulfat. — *Cäsiumbisulfit*, $CsHSO_3$. Dargestellt durch Sättigen einer alkoh. Cs_2CO_3-Lsg. mit SO_2. Weifse, in W. sll., in Alkohol wl. Krystalle. — *Cäsiumhyposulfit*, $Cs_2S_2O_3$. Dargestellt durch $^5/_4$stündiges Kochen einer Lsg. von 5 g Cs_2SO_3 in 20 ccm W. mit 5 g Schwefelblumen unter Ersatz des verdampfenden W. und Eindunsten des Filtrats im Vakuum über H_2SO_4. Kleine, in W. sll. Nadeln. — *Cäsiumhyposulfat*, $Cs_2S_2O_6$. Dargestellt durch Vermischen nicht über 60° h. Lsgg. von Cs_2SO_4 und BaS_2O_6 und Eindunsten des Filtrats im Vakuum. Grofse, farblose, durchsichtige, in W. sll., hexagonale Tafeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133.** 295—97. [29/7.*].) DÜSTERBEHN.

Léon Guillet, *Zur Kenntnis der Legierungen von Aluminium und Molybdän.* Vf. hat die Zus. der bei der Reduktion der Molybdänsäure mittels Al neben den Krystallen AlMo, Al_3Mo u. Al_7Mo entstehenden Metallkörner (vgl. S. 89; an Stelle von Al_4Mo ist Al_3Mo zu setzen, wie Vf. in einer Fufsnote mitteilt) bestimmt, indem er die Körner zerrieb, mit sehr verd. HCl behandelte und die krystallinischen Rückstände in einer CO_2-Atmosphäre trocknete. Bei der Reduktion der Molybdänsäure wurde entweder gekörntes Al oder Aluminiumpulver verwendet; die Resultate waren in den beiden Fällen durchaus verschieden. — Das Metallkorn, welches bei der theoretisch zur Verb. Al_3Mo führenden Rk. entstand, lieferte bei der Behandlung mit

verd. HCl einen krystallinischen Rückstand von der bereits (l. c.) bekannten Zus. AlMo. Das in der theoretisch zur Verb. AlMo führenden Rk. unter Verwendung von gekörntem Al gewonnene Metallkorn lieferte Krystalle von der Zus. Al_2Mo. Gemische von der Zus. $AlMo_2$, bei denen Aluminiumpulver zur Verwendung kam, lieferten ein krystallinisches Metallkorn, welches von verd. HCl nicht angegriffen wurde und der Formel $AlMo_4$ entsprechend zusammengesetzt war. Das der Formel $AlMo_5$ entsprechende Gemisch lieferte bei Benutzung von Aluminiumpulver ein aus gut ausgebildeten, kleinen Krystallen bestehendes Metallkorn, welches mit verd. HCl nicht reagierte und anscheinend die Zus. $AlMo_{20}$ besafs. Eine grofse Zahl von Rkk. führte zu krystallinischen Rückständen, die wahrscheinlich aus mehreren Verbb. bestanden, deren Trennung indessen nicht gelang. — Bei Verwendung des sog. Thermitaluminiums erhielt Vf. keine anderen Verbb., als die bereits erwähnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 291—93. [29/7.*].) DÜSTERBEHN.

Camille Matignon, *Über das Neodymchlorid.* Das Neodymchlorid, $NdCl_3 \cdot 6H_2O$, stellt grofse, rosafarbene, klinorhombische, zerfliefsliche Krystalle, $D_4^{10,5}$. 2,282, dar, sll. in W.; 100 Tle. W. l. bei 13° 246,2 Tle. wasserhaltiges, bezw. 98,7 Tle. wasserfreies Chlorid, 100 Tle. dieser Lsg. enthalten 49,6 Tle. wasserfreies, bezw. 71,1 Tle. wasserhaltiges Salz; 100 Tle. W. l. bei 100° 511,6 Tle. wasserhaltiges, bezw. 140,4 Tle. wasserfreies Salz, 100 Tle. dieser Lsg. enthalten 58,4 Tle. wasserfreies, bezw. 83,6 Tle. wasserhaltiges Salz. Die bei 13° gesättigte Lsg. besitzt die D_4^{15}. 1,741. Das Chlorid l. sich in W. unter Wärmeentw., und zwar beträgt die Lösungswärme bei 14°: $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ (fest) + Aq. = $NdCl_3$ (gel.) + 7,60 Cal. Die konz. Neodymchloridlsg. besitzt die Fähigkeit, Didymoxalat und die unl. Oxalate der übrigen seltenen Erden zu l. und beim Erkalten der Lsg. Krystalle der Oxalochloride abzuscheiden. Das Neodymchlorid läfst sich auf gewöhnliche Weise nicht ohne Bildung von Oxychlorid trocknen, wohl aber, wenn man es in einem trockenen HCl-Strom erhitzt; bei 105° verliert es langsam 5 Mol. W. u. geht in das *Monohydrat*, $NdCl_3 \cdot H_2O$, über, welches seinerseits das letzte Mol. W. erst oberhalb 160° abgiebt. Auf diese Weise läfst sich das *wasserfreie Neodymchlorid* sehr bequem aus dem Hydrat darstellen.

Das wasserfreie Salz ist ein rosafarbenes, äufserst hygroskopisches, in absolutem A. ll. Pulver, welches bei Rotglut schm. und beim Erkalten der Schmelze in eine durchscheinende Krystallm. übergeht. Es ist bei 1000—1100° nicht merklich flüchtig, zischt, in k. W. geworfen, wie rotglühendes Eisen und entwickelt bei 16°: $NdCl_3$ + Aq. = $NdCl_3$ (gel.) + 34,6 Cal. Aus den beiden thermochemischen Gleichungen ergiebt sich die Bildungswärme des wasserhaltigen Salzes aus dem wasserfreien Salz: $NdCl_3$ (fest) + $6H_2O$ (fest) = $NdCl_3$ + $6H_2O$ (fest) zu +18,8 Cal. — Die Bestimmung der Siedepunktserhöhung einer alkoh. Lsg. u. der Gefrierpunktserniedrigung einer wss. Lsg. des Salzes ergab Werte, die für die Formel $NdCl_3$ sprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 289—91. [29/7.*].) DÜSTERBEHN.

Jean Sterba, *Krystallisation des Ceroxyds.* Vf. hat Ceroxyd mit Borax (vgl. NORDENSKJÖLD, POGG. Ann. **114**. 616), NaCl und $KHSO_4$ zusammengeschmolzen und auf diese Weise bei verschiedenen Temperaturen Krystallisationen von Ceroxyd erzielt. Durch achtstündiges Erhitzen eines Gemisches aus 5 Tln. NaCl und 1 Tl. amorphem Ceroxyd, Waschen des Prod. mit W. und HNO_3 wurden schneeweifse, optisch-inaktive Kubooktaëder von der D^{17}. 7,314 erhalten. Elfstündiges Erhitzen des Oxyds mit der halben Gewichtsmenge Borax und Waschen des Prod. mit W. und HCl führte zu gut ausgebildeten, den vorigen völlig gleichenden, isotropen Krystallen von der D. 7,415. Durch 24stündiges Erhitzen von 14 Tln. Ceroxyd mit 20 Tln. Kaliumbisulfat bis zur völligen Austreibung der H_2SO_4, Waschen des Prod. mit HCl, verd. Kalilauge und wiederum mit HCl wurden kleine, durchscheinende,

gleichfalls isotrope Würfel von der D. 7,995 gewonnen. In einem Fall war das krystallinische Oxyd olivgrün gefärbt, was durch einen geringen Ferrosalzgehalt seine Erklärung fand. Die Verss., das Oxyd im Knallgasgebläse oder im MOISSAN'schen Ofen zu schm. und dadurch zur Krystallisation zu bringen, verliefen ergebnislos. Im ersteren Fall schmolz das Oxyd nicht, im letzteren Fall trat stets eine Verunreinigung, bezw. eine Verb. mit Kohlenstoff, Kalk oder Magnesia ein. Die chemischen Eigenschaften des krystallinischen Ceroxyds gleichen denen des amorphen Oxyds; das krystallinische Oxyd verbindet sich nicht mit H_2SO_4 und wird durch keine Fl. angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 294—95. [29/7.*].) DÜSTERBEHN.

S. W. Young, *Studien über Stannosalzlösungen. III.* (Forsetzung von C. **1901**. I. 1141.) Teil I. Der Verlauf der Reaktion zwischen Stannochlorid und Sauerstoff. Die Reaktion kann, wie schon mitgeteilt, nach einer der folgenden Gleichungen verlaufen:

$$\text{I.}\quad SnCl_2 + 2HCl + O = SnCl_4 + H_2O;$$
$$\text{II.}\quad SnCl_2 + 3H_2O + O = Sn(OH)_4 + 2HCl.$$

Würde nun nach I. zuerst $SnCl_4$ entstehen, so würde dieses sekundär langsam hydrolysiert werden, und es müfste infolge der dabei gebildeten HCl die Leitfähigkeit der Lsg. nach vollendeter Oxydation noch eine Zeitlang zunehmen. Um eine Entscheidung zwischen beiden Gleichungen zu treffen, hat Vf. die Leitfähigkeit frisch oxydierter Stannochloridlsgg. nach verschiedenen Zeiträumen bestimmt. Als Oxydationsmittel benutzte er aufser freiem O noch Kaliumbichromat, $FeCl_3$, H_2O_2 und Natriumhypochlorit. In allen Fällen ergab sich ein Anwachsen der Leitfähigkeit mit der Zeit, welches im allgemeinen für konzentriertere HCl-Lsgg. gröfser war als für weniger konzentrierte. Es geht also die Oxydation des Stannochlorids zweifellos nach Gleichung I. vor sich, indem dann sekundär das gebildete Stannichlorid hydrolysiert wird nach der Gleichung:

$$SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HCl.$$

Es bestätigt sich auch in diesem Fall die OSTWALD'sche Regel, dafs „wo bei einer Rk. ein intermediäres Prod. gebildet werden kann, ein solches auch entsteht".

Teil II. Die kinetischen Verhältnisse der Reaktion zwischen Stannochlorid und Sauerstoff. Da, wie nachgewiesen, HCl in die Rk. eintritt u. nicht, wie früher (l. c.) angenommen, katalytisch oder hydrolytisch wirkt, berechnet Vf. für die Reaktionsgeschwindigkeit die Formel:

$$\frac{dx}{dT} = K(A-x)^m(B-x+\Phi[x])^n \quad (1.),$$

worin A die Anfangskonzentration des $SnCl_2$, B die der HCl ist. Der wahrscheinlichste Wert für m ist 1, für n 2. Der Wert der Funktion Φ hängt von dem Betrag der Hydrolyse des $SnCl_4$ in HCl-Lsg. verschiedener Konzentrationen ab und folgt einem komplizierten Gesetz. Im einfachsten Fall, wenn nämlich die primäre Rk. langsam, die sekundäre sehr schnell vor sich geht, wird $\Phi = 2$, und Gleichung 1. wird dann zu:

$$\frac{dx}{dT} = K(A-x)^m(B+x)^n \quad (2.).$$

Im gegenwärtigen Fall der Rk. zwischen $SnCl_2$ und O trifft diese Gleichung nicht zu, doch sind sehr wohl Rkk. denkbar, wo dies der Fall ist. So ist sie gebraucht zur Formulierung von katalytischen Rkk., wenn eins der Prodd. ein Katalysator ist, wie bei der Verseifung von Methylacetat. Eine derartige katalytische Rk. ist also identisch mit der in Frage stehenden. Es erhält daher die Rk. zwischen $SnCl_2$ u. O Bedeutung mit Rücksicht auf die Annahme, dafs bei katalytischen Rkk.

das katalytische Agens mit in Rk. tritt und nur so schnell regeneriert wird, dafs wir seine intermediäre Umwandlung nicht bemerken. Ginge im vorliegenden Fall die Hydrolyse des Zinnchlorids sehr schnell vor sich, so würden wir den Einflufs des HCl ganz als katalytisch betrachten. Es kann daher Gleichung (2.) auch auf Rkk. angewandt werden, in denen ein katalytischer Einflufs nicht vorhanden ist, u. auch im letzteren Falle kann bei passender Wahl von A und B ein Maximum für $\frac{dx}{dT}$ eintreten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 450—60. Juli. [20/3.] Stanford. Univ.) FAHRENHORST.

Marcel Guichard, *Untersuchungen über die Oxyde, Sulfide und Jodide des Molybdäns.* Es handelt sich um eine zusammenhängende, ausführliche Darst. der vom Vf. im Laufe der letzten Jahre auf Grund experimenteller Verss. gewonnenen Resultate, über die zum gröfsten Teil bereits im C. referiert worden ist. Die Abhandlung zerfällt in drei Hauptabschnitte: 1. Oxyde, — 2. Sulfide, — 3. Jodide des Mo. — 1. Oxyde des Mo (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 26. 105; **129**. 722; **131**. 389. 419. 998; C. **97**. II. 407. 470; **99**. II. 1095; **1900**. II. 662. 663; **1901**. I. 165; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 188; C. **1901**. I. 665). Bezüglich der Einw. von Salzsäure auf das *blaue Oxyd* ist noch folgendes zu bemerken: Eine genügend konz. Lsg. des blauen Oxyds wird durch 4%ig. HCl teilweise, durch 20%ig. HCl völlig gefällt; durch HCl von noch stärkerer Konzentration wird die Fl. erst gelb, dann grün. Die Wirkung der verd. HCl ist eine rein physikalische. Mit steigender Konzentration der HCl wird das blaue Oxyd im Sinne der Gleichung:

$$MoO_2 \cdot 4MoO_3 + 4HCl = MoO_2 \cdot 4HCl + 4MoO_3$$

in Molybdäntetrachlorid und Molybdänsäureanhydrid zers. Das Tetrachlorid ist in wss. Lsg. rotgelb, in stark konz. HCl grün gefärbt. Wird diese grüne Lsg. verd., so färbt sie sich rot, dann hellgelb u. schliefslich blau. Es findet hier eine Umkehrung der ersteren Rk. statt:

$$4MoO_3 + MoO_2 \cdot 4HCl = MoO_2 \cdot 4MoO_3 + 4HCl.$$

Man mufs annehmen, dafs in stark salzsaurer Lsg. die HCl die Molybdänsäure aus ihrer Verb. mit dem Molybdändioxyd verdrängt, und dafs beim Verdünnen der Lsg. die Molybdänsäure wiederum die HCl ersetzt. — Die H_2SO_4 wirkt ebenso, die HNO_3 oxydiert das blaue Oxyd rasch zu MoO_3.

2. Sulfide des Mo (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1239; **130**. 137; C. **1900**. I. 246. 400). Das *krystallinische Molybdändisulfid*, MoS_2, besitzt die D^{14}. 4,80, das *amorphe Molybdändisulfid* die D^{14}. 4,88. Das Molybdändisulfid kann durch Einw. von Schwefeldämpfen, selbst unter Druck, nicht in das Trisulfid, MoS_3, verwandelt werden. — Es ist unmöglich, das *Molybdänsesquisulfid*, Mo_2S_3, durch Reduktion des Disulfids mittels H darzustellen. — *Geschmolzenes metallisches Molybdän* läfst sich sehr leicht durch 5 Min. langes Erhitzen von Molybdänit im MOISSAN'schen Ofen mittels eines Stromes von 900 Amp. und 50 Volt darstellen. Das Metall enthält keine anderen Verunreinigungen als ein wenig Eisen. — Es folgen Angaben über die analytischen Methoden.

3. Jodide des Mo: Die Verss., ein wasserfreies Jodid durch Eindampfen der Lsg. des Dioxyds in HJ darzustellen, mifslangen, indem teilweise Oxydation eintrat. — Durch Überleiten von HJ-Gas über Molybdänpentachlorid bei einer allmählich auf Dunkelrotglut gesteigerten Temperatur u. Waschen des Prod. mit CS_2 gewinnt man das *Molybdändijodid*, MoJ_2, braunes, nicht schmelzbares und nicht flüchtiges, luftbeständiges Pulver, unl. in W. und A., D. 4,3, oxydiert sich beim Erhitzen auf 250° sehr leicht, unter Umständen unter Glüherscheinungen. Bei der Einw. von überhitztem Wasserdampf entwickelt sich HJ und H; das entstehende Oxyd scheint

blaues Oxyd zu enthalten. — Durch Einw. von flüssigem HJ-Gas auf Molybdänpentachlorid unter Druck erhielt Vf. einen schwarzen, in W. wl., krystallinischen Körper, der bereits gegen 100° Jod verlor u. in das Dijodid überging. Wahrscheinlich lag in ihm das *Molybdäntetrajodid*, MoJ_4, vor, doch gelang es nicht, dasselbe frei von Chlor und Sauerstoff zu erhalten.

Aus den Schlufsfolgerungen ist noch folgendes hervorzuheben: Die Entwässerung des blauen Oxyds sowohl, wie die des Sesquioxyhydrats führte nicht zur B. eines neuen wasserfreien Oxyds. Das Mo bildet in Form der Hydrate zwei saure Oxyde ($Mo_2O_7 \cdot 5H_2O$, $MoO_3 \cdot nH_2O$), zwei basische Oxyde ($MoO_2 \cdot 2H_2O$, $Mo_2O_3 \cdot 3H_2O$) und ein salzartiges Oxyd ($MoO_2 \cdot 4MoO_3 \cdot 6H_2O$). Von diesen fünf Oxyden existieren nur zwei, und zwar MoO_2 und MoO_3, als Anhydride. (Ann. Chim. Phys. [7] **23**. 498—574. August.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

William A. Noyes und R. R. Warfel, *Die Siedepunktskurve für Mischungen von Äthylalkohol und Wasser.* Aus den Resultaten von LE BEL, welcher einen 98%igen A. durch fraktionierte Dest. zerlegen konnte in einen Rückstand von 99,5%igem A. und ein Destillat von 97,4%igem A., folgt, dafs absoluter A. höher sieden mufs, als schwach verdünnter, doch ist dies experimentell noch niemals nachgewiesen durch direkte Bestimmung. Vff. haben nun den Kp. von 0,5—100%igem A. unter Anwendung des JONES'schen App. (Amer. Chem. J. **19**. 581) bestimmt. Von 100—64% benutzten sie ein in $^1/_{100}$° geteilten BECKMANN-Thermometer, von 64—0% ein in $^1/_{10}$° geteilten GREEN-Thermometer. Die Werte wurden auf den Normaldruck von 760 mm reduziert, nachdem durch besondere Bestimmungen gefunden war, dafs jede Druckdifferenz von 1 mm eine Veränderung des Kp. um 0,0333° hervorbringt. Die schliefslichen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Sie zeigen, dafs das Minimum des Kp. bei einem A. von 96 Gewichtsprozenten liegt.

Prozente A.	Kp. Grade	Prozente A.	Kp. Grade	Prozente A.	Kp. Grade	Prozente A.	Kp. Grade
100,0	78,300	92,5	78,241	78,0	79,214	26,0	85,41
99,5	78,270	92,0	78,259	77,0	79,354	22,0	86,11
99,0	78,243	91,0	78,270	76,0	79,404	20,0	87,32
98,5	78,222	90,0	78,323	75,0	79,505	18,0	87,92
98,0	78,205	89,0	78,385	73,0	79,683	13,0	90,02
97,5	78,191	88,0	78,445	71,0	79,862	10,0	91,80
97,0	78,181	87,0	78,530	69,0	80,042	8,0	93,10
96,5	78,179	86,0	78,575	67,0	80,237	7,0	93,73
96,0	**78,174**	85,0	78,645	65,0	80,438	5,5	94,84
95,5	78,176	84,0	78,723	63,0	80,642	4,5	95,63
95,0	78,177	83,0	78,806	55,0	81,77	3,0	97,11
94,5	78,186	82,0	78,879	48,0	82,43	2,0	98,05
94,0	78,195	81,0	78,968	37,0	83,76	1,5	98,55
93,5	78,211	80,0	79,050	35,0	83,87	1,0	98,95
93,0	78,227	79,0	79,133	29,0	84,86	0,5	99,65

Vff. stellen die Resultate noch in einer Kurve dar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 463—68. Juli. [1/6.] Terre haute. Rose Polytechnic Institute.) FAHRENHORST.

Marcel Guerbet, *Einwirkung des Äthylalkohols auf Bariumäthylat; Synthese des normalen Butylalkohols.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 511. 1002; **132**. 207.

685; C. **99**. I. 728. 1103; **1901**. I. 502. 728.) Die Einw. von Äthylalkohol auf sein Na-Derivat bei 210° führt nicht zum n. Butylalkohol, wie zu erwarten wäre, sondern zur B. von *Äthylen*. Erhitzt man dagegen eine nach den Angaben BERTHELOT's (Ann. Chim. Phys. [4] **30**. 142) dargestellte konz. Lsg. von Bariumäthylat in absol. A. dreimal 24 Stdn. lang im Rohr auf 230—240°, so bildet sich neben Äthylen, H, Essigsäure und CO_2 eine geringe Menge von *n. Butylalkohol*. — Die Rk.:

$$C_nH_{2n+1}ONa + C_nH_{2n+1}OH = C_{2n}H_{2n+1}OH + NaOH$$

scheint demnach um so leichter vor sich zu gehen, je höher das Molekulargewicht des verwendeten Alkohols ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 300—2. [29/7.*].)
DÜSTERBEHN.

L. Maquenne u. Gab. Bertrand, *Über die aktiven Erythrite*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 740—43. 5/8. — C. **1901**. II. 179.) DÜSTERBEHN.

L. Maquenne u. Gab. Bertrand, *Über den racemischen Erythrit*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 743—45. 5/8. — C. **1901**. II. 269.) DÜSTERBEHN.

Victor Grignard, *Über gemischte Organomagnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen von Säuren, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen*. Vf. hat seine Unterss. über Organomagnesiumverbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1322; **132**. 336. 558; Bull. Soc. Chim. Paris **25**. 497; C. **1900**. II. 33; **1901**. I. 612. 820. 1321; TISSIER und GRIGNARD, C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 683. 835. 1182; C. **1901**. I. 930. 999. 1357) fortgesetzt u. ist zu folgenden neuen Resultaten gekommen. Die Organomagnesiumverbindungen RMgJ und RMgBr, wie sie durch Einw. von Mg auf Halogenalkyl in wasserfreiem Ä. gewonnen werden, enthalten Krystalläther. Hiervon durch mehrtägiges Erhitzen im Vakuum auf 150° befreit, bilden sie eine graue M., die sich an der Luft stark erwärmt und heftig auf W. reagiert, ohne sich aber zu entzünden, und die in wasserfreiem Ä. nicht mehr löslich ist. Beim Erhitzen zersetzen sich die Verbb.: $MgCH_3J$ bei 255°, MgC_2H_5Br von 200—300° unter B. von Äthan und Äthylen.

Leitet man in die äth. Lsg. einer Organomagnesiumverb. CO_2 ein und zersetzt den gebildeten Nd. mit Eis und verd. H_2SO_4, so erhält man nach den Gleichungen:

$$RMgBr + CO_2 = R\cdot CO\cdot OMgBr,$$
$$R\cdot CO\cdot OMgBr + H_2O = RCO_2H + MgBrOH$$

die entsprechende S. Vf. hat nach diesem Verf. Essigsäure, Isovaleriansäure und Isocapronsäure dargestellt, letztere mit 55% Ausbeute.

Durch Einw. der Organomagnesiumverbb. auf Aldehyde erhält man im allgemeinen sekundäre Alkohole. Vf. hat Acetaldehyd, Valeraldehyd, Crotonaldehyd, Methyläthylakroleïn, Citronellal, Citral, Benzaldehyd und Furfurol in Rk. gebracht. Hierüber ist teilweise schon (l. c.) berichtet worden. Dargestellt sind folgende sekundäre Alkohole. *Isopropylalkohol* aus Acetaldehyd u. $MgCH_3J$ (Ausbeute 67%). — *Diisobutylcarbinol*, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, aus Isovaleraldehyd u. Mg-Isobutylbromid (Ausbeute 55%). D^0. 0,8237, D^{12}_4. 0,8155. $n_D^{12} = 1,426\,29$. Kp_{755}. 172—174°, Kp_{87}. 113—115°. Essigester: Fl. von fruchtartigem Geruch, Kp_{88}. 122—123°, Kp_{750}. 183°. — *Pentenol-2,4*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot CHOH\cdot CH_3$, aus Crotonaldehyd und $MgCH_3J$. Kp_{150}. 79—80°, Kp_{735}. 120—122°. D^0. 0,8506, $D^{0,4}_4$. 0,8428. $n_D^{0,4} = 1,433\,62$. Essigester: Fl., Kp_{751}. 136—137°. — *Methyl-3-hexen-3-ol-2*, $CH_3\cdot CHOH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_3$, aus Methyläthylakroleïn und $MgCH_3J$ (Ausbeute 65%). Kp_{55}. 89°. D^0. 0,8768, $D^{0,5}_4$. 0,8678. $n_D^{0,5} = 1,448\,74$. Essigester: Fl., Kp_{50}. 95—97°. — *Methyl-2-okten-6-ol-5*, $CH_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH:CH\cdot CH_3$, aus Crotonaldehyd und Mg-Isoamylbromid (Ausbeute 45%). Kp_{11}. 89—91°. D^0.

0,8600, D^{9}_{4}. 0,8539. n_D^{9} = 1,447 13. Essigester: Fl., Kp_{13}. 96—98°. — *Dimethyl-2,6-deken-2-ol-8*, $CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Citronellal u. Mg-Äthylbromid (Ausbeute 65—70%). Fl. von angenehmem, citronenartigem Geruch. Kp_8. 113—116°. D°. 0,8740, $D^{12,3}_{4}$. 0,8655. $n_D^{12,3}$ = 1,461 23. Essigester: Fl., Kp_8. 120—123°.

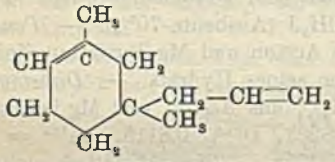
Phenylmethylcarbinol und *Phenyläthylcarbinol* aus Benzaldehyd und $MgCH_3J$, bezw. MgC_2H_5Br (Ausbeute 78%). — *Phenylpropylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Benzaldehyd und Mg-Propylbromid. Kp_{10}. 113—115°. D°. 0,997, $D^{18,7}_{4}$. 0,9861. $n_D^{18,7}$ = 1,519 14. Essigester: Fl., Kp_8. 117—118°. — *Phenylisopropylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(CH_3)_2$, aus Benzaldehyd und Mg-Isopropyljodid (Ausbeute 51%). Kp_{15}. 112—113°. D°. 0,9986, $D^{18,7}_{4}$. 0,9869. $n_D^{18,7}$ = 1,519 32. Essigester: Fl., Kp_{20}. 122—125°. — *Phenylisobutylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus Benzaldehyd u. Mg-Isobutylbromid. Kp_9. 122°. D°. 0,9726, $D^{17,6}_{4}$. 0,9597. $n_D^{17,6}$ = 1,507 98. Essigester: Fl., Kp_9. 125—126°. — *Phenylisoamylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus Benzaldehyd und Mg-Isoamylbromid (Ausbeute 56%). Kp_8. 132°. D°. 0,9674, $D^{18,5}_{4}$. 0,9536. $n_D^{18,5}$ = 1,507 14. Essigester: Fl., Kp_9. 137 bis 139°. — *Isoamylfurfurcarbinol*, $\overset{CH}{\underset{CH}{\|}}\!\!-\!\!\overset{CH}{\underset{C}{\|}} \cdot O \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$, aus Furfurol und Mg-Isoamylbromid (Ausbeute 43%). Fl. von schwachem, nicht an Furfurol erinnerndem Geruch, Kp_8. 110°, Kp_{14}. 118°. D°. 0,9998, D^{12}_{4}. 0,9882. n_D^{12} = 1,479 39. Essigester: Stark riechende, sich schnell gelb färbende Fl., Kp_{14}. 123—124°. — Mg-Benzylbromid reagiert mit Aldehyden nicht in analoger Weise, vielmehr bildet sich hierbei nur Dibenzyl.

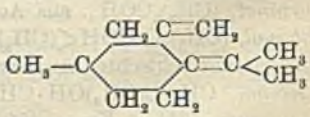
Auf Ketone reagieren die Organomagnesiumverbb. im allgemeinen unter B. von tertiären Alkoholen. Untersucht ist die Einw. von Aceton, Mesityloxyd, synthetischem Methylheptenon, Acetophenon, Benzylidenaceton, α- u. β-Naphtylmethylketon, Pulegon, Menthon. Folgende tertiäre Alkohole sind gewonnen worden. *Trimethylcarbinol*, $(CH_3)_3COH$, aus Aceton und $MgCH_3J$ (Ausbeute 70%). — *Pentamethyläthanol*, $(CH_3)_3C \cdot COH < (CH_3)_2$, entsteht aus Aceton und Mg-Tertiärbutyljodid, doch nur in sehr schlechter Ausbeute und in Form seines Hydrats. — *Dimethylisoamylcarbinol*, $CH_3 \cdot C(CH_3)OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus Aceton und Mg-Isoamylbromid (Ausbeute 46%). Kp_{756}. 150—153°. D°. 0,8203, $D^{11,4}_{4}$. 0,8115. $n_D^{11,4}$ = 1,424 28. Essigester riecht nach Cedernholz, Kp_{745}. 171—173°. — *Phenyldimethylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2OH$, aus Acetophenon u. $MgCH_3J$ (Ausbeute 65%). Kleine Prismen, F. 23°, Kp_8. 91°. — *Benzyldimethylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2OH$, aus Aceton und Mg-Benzylbromid (Ausbeute 33%). (Daneben entsteht Dibenzyl.) Weifse, butterartige Masse, F. 0°, Kp_{10}. 103—105°. D°. 0,9960, $D^{13,7}_{4}$. 0,9822. $n_D^{13,7}$ = 1,519 50. — *α-Naphtyldimethylcarbinol*, $C_{10}H_7 \cdot C(CH_3)_2OH$, aus α-Naphtylmethylketon u. $MgCH_3J$ (Ausbeute fast theoretisch). Nadeln (aus Lg.), F. 80°, Kp_8. 159—161°. Ll. in Ä., CH_3OH, A., Bz., Essigester, wl. in Lg.

Auf Ester einbasischer SS. reagieren die Organomagnesiumverbb. gleichfalls im allgemeinen unter B. von Alkoholen, u. zwar liefert Ameisenester sekundäre, alle übrigen Ester tertiäre Alkohole. Vf. hat die Einw. von Ameisenester, Essigester u. Methylbenzoat untersucht u. folgende Alkohole erhalten: *Diäthylcarbinol*, $(C_2H_5)_2 \cdot CHOH$, aus Ameisenester und MgC_2H_5Br (Ausbeute 73%). Kp_{749}. 114—115°. D°. 0,8391, $D^{14,7}_{4}$. 0,8271. $n_D^{14,7}$ = 1,412 43. — *Diisoamylcarbinol*, $[CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2CHOH$, aus Ameisenester und Mg-Isoamylbromid und Verseifung des zunächst gebildeten Ameisensäureesters. Kp_9. 105°. D°. 0,840, $D^{12,6}_{4}$. 0,8305. $n_D^{12,6}$ = 1,438 01. — *Diisobutylcarbinol*, $[CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2]_2CHOH$, aus Ameisenester und Mg-Isobutylbromid und Verseifung des zunächst gebildeten Ameisensäureesters. — *Trimethylcarbinol*, $(CH_3)_3COH$, aus Methylacetat und $MgCH_3J$ (Ausbeute 82%). —

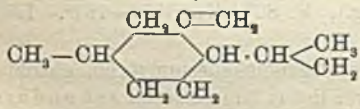
Methyldiisoamylcarbinol, $[CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2C(CH_3)OH$, aus Essigester und Mg-Isoamylbromid (Ausbeute 45%). Kp_{10}. 108—109°. D^0. 0,847, $D^{12,3}_4$. 0,8373. $n_D^{12,3}$ = 1,442 53. Essigster: Fl., Kp_{16}. 120°. $D^{16,9}_4$. 0,864. $n_D^{16,0}$ = 1,431 91. — *Phenyldimethylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)OH \cdot CH_3$, aus Methylbenzoat und $MgCH_3J$ (Ausbeute 78%).

Bei vielen der angeführten Rkk. entstehen teils als Nebenprodd., teils als Hauptreaktionsprodd. KW-stoffe, dadurch, dafs die zunächst gebildeten Alkohole H_2O abspalten. Folgende Kohlenwasserstoffe sind derart, sowie aus bereits beschriebenen Alkoholen mit Essigsäureanhydrid, erhalten worden. *Dimethyl-2,4-pentadien-2,4*, $CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot C(CH_3) : CH_2$, aus Mesityloxyd und $MgCH_3Br$ (Ausbeute 70%). Kp_{750}. 92—93°. D^0. 0,7595, D^{12}_4. 0,7490. n_D^{12} = 1,446 84. Tetrabromid: Unbeständige, nicht krystallisierende Fl. Dibromhydrat: Fl., Kp_7. 83—84°. Bei der Einw. von 80%iger H_2SO_4 wird der KW-stoff in eine dimere Verb. $(C_7H_{12})_2$ verwandelt, Kp_{12}. 98—100°. D^0. 0,8869, D^{10}_4. 0,8706. n_D^{10} = 1,484 83. — *Dimethyl-2,6-heptadien-4,6*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH_2$, aus synthetischem Methylheptenon u. $MgCH_3J$. Kp_{755}. 143—145°. D^{10}_4. 0,7648. n_D^{10} = 1,462 02. Dibromhydrat: Kp_{10}. 110—112° unter geringer Zersetzung. — *Dimethyl-2,6-nonatrien-2,6,8*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH : CH_2$, aus Citral und $MgCH_3J$. Flüssigkeit von angenehmem Citronengeruch. Kp_{750}. 195—197° unter Zersetzung, Kp_8. 76—78°. D^0. 0,8215, $D^{11,3}_4$. 0,814. $n_D^{11,3}$ = 1,486 86. Bei der Einwirkung von HBr bilden sich zwei oder mehr isomere Tribromhydrate, teils fest, teils flüssig. 80%ige H_2SO_4 bildet einen cyklischen, isomeren KW-stoff von terpentinartigem Geruch; Kp_9. 67 bis 69°, Kp_{741}. 183—185°. D^0. 0,8525, $D^{8,9}_4$. 0,8450. $n_D^{8,9}$ = 1,472 81. Dibromhydrat: Kp_{10}. 130—135°. Dieser cyklische KW-stoff erwies sich als identisch mit einem von Tiemann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 693; C. **96**. I. 921) aus Homolinalool durch Wasserabspaltung gewonnenen, aber nicht näher untersuchten KW-stoff $C_{11}H_{18}$, seine Konstitution entspricht wahrscheinlich der Formel I. *Methen-3-terpen-4,8* (II.) aus

I.


II.


Pulegon und $MgCH_3J$. Fl. von terpenartigem Geruch. Kp_9. 64—65°, Kp_{744}. 177—179°. D^0. 0,8518, $D^{8,9}_4$. 0,8479. $n_D^{8,9}$ = 1,478 60. Br giebt ein Gemisch von Dibromid und Tetrabromid. Bromhydrat: Fl. — *Methen-3-menthan* (siehe nebenstehende Formel III.) aus Menthon u. $MgCH_3J$. Kp_{10}. 72—74°. D^0. 0,8452, $D^{10,6}_4$. 0,8371. $n_D^{10,6}$ = 1,465 10. — *Trimethyl-2,5,8-nonen-5*, $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus Methyldiisoamylcarbinol, Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat. Kp_9. 74—76°. D^0. 0,7768, $D^{12,3}_4$. 0,7678. $n_D^{12,3}$ = 1,435 21. — *Phenylmethoäthen*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH_2$, aus Phenyldimethylcarbinol und Essigsäureanhydrid. Kp_{126}. 106°, Kp_{748}. 158—160° (nicht, wie früher angegeben, Kp_8. 158—160°). $D^{9,6}_4$. 0,9165. $n_D^{9,6}$ = 1,542 07. Dibromid: Fl., Kp_7. 111—114° unter starker Zers. — Durch Erhitzen mit konz. HCl im Autoklaven entsteht *Bisphenylmethoäthen*, $(C_9H_{10})_2$. trikline Prismen, F. 52—53°, Kp_8. 158—159°. — *Phenyl-1-methyl-2-propen*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_3$, aus Benzyldimethylcarbinol u. Essigsäureanhydrid. Kp_{11}. 76—77°, Kp_{748}. 183—185°. D^0. 0,9298. Dibromid: Fl. Dieser KW-stoff ist schon von Perkin (J. Chem. Soc. London **35**. 138; C. **79**. 375), Fittig u. Jayne (Liebig's Ann. **216**. 117; C. **83**. 403) und von Liebmann (Liebig's Ann. **255**. 274; C. **90**. I. 525)

III.


auf anderen Wegen dargestellt worden. — *Phenyl-1-methyl-3-butadien-1,3*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH_2$, aus Benzylidenaceton und $MgCH_3J$ und nachherige Behandlung mit Essigsäureanhydrid. Krystalle, F. 27°, Kp_{18}. 115°. Polymerisiert sich sehr leicht. — *α-Naphtylmethoäthen*, $C_{10}H_7 \cdot C(CH_3) : CH_2$, aus α-Naphtyldimethylcarbinol u. Essigsäureanhydrid. Kp_8. 125°. D^0. 1,0208, D^9_4. 1,0143. n_D^9 = 1,614 35. Pikrat: Gelbe Nadeln, F. 91° bei schnellem Erhitzen. — *β-Naphtylmethoäthen*, $C_{10}H_7 \cdot C(CH_3) : CH_2$, entsteht direkt aus β-Naphtylmethylketon und $MgCH_3J$ (Ausbeute 80%). Weifse Krystalle (aus A.), F. 46—47°. Pikrat: orangegelbe Nadeln (aus A.), F. 88°. — *β-Naphtyl-5-methyl-2-hexen* (?), früher als β-Naphtylisoamyläthen beschrieben, aus β-Naphtylmethylketon u. Mg-Isoamylbromid (Ausbeute 75%). Kp_{10}. 175—178°. D^0. 0,9808, D^9_4. 0,9728. n_D^9 = 1,591 24. Pikrat: F. 46—47° unter Zers. Konstitution des KW-stoffs zweifelhaft: $C_{10}H_7 \cdot \underset{\underset{CH_2}{\|}}{C} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$ oder $C_{10}H_7 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$.

Die Organomagnesiumverbb. leisten demnach vorzügliche Dienste zur Synthese von einbasischen SS., Alkoholen und KW-stoffen; den Organozinkverbb. sind sie durch bequemere Handhabung, allgemeinere Verwertbarkeit und bessere Ausbeuten überlegen. (Annales de l'Université de Lyon. Neue Serie. **1901**. Heft 6. 1—116. 30/7. Sep. v. Vf.) HESSE.

Corrado Bertini, *Einwirkung von Natrium und von Hydroxylamin auf die Phenylhydrazone des Cyanessigesters und Synthese des Cyanoxalessigesters.* Analog wie das β-Phenylhydrazon des Cyanessigesters (vgl. KRÜCKEBERG, J. pr. Chem. [2] **49**. 321; C. **94**. I. 1019) liefert auch die von WEISSBACH (J. pr. Chem. [2] **57**. 206; C. **98**. I. 1031) beschriebene isomere γ-Verb. bei Behandlung mit wss. alkoh. Kalilauge und darauffolgendem Fällen mit HCl das isomere α-Phenylhydrazon zurück. Vf. hat daher seine Unters. auch auf den α-Benzolazocyanessigester beschränkt. Derselbe geht erst bei etwa einstündigem Erwärmen mit NaOH u. Fällen mit HCl in das *Phenylhydrazon der Cyanessigsäure*, $(CN)C(N_2HC_6H_5) \cdot COOH$, aus W. gelbe, glänzende Blättchen, F. 157° unter Zers., sll. in A., Essigsäure, swl. in Bzl., über. Zers. sich beim Erhitzen über seinen F. Glatter, ohne B. von Nebenprodd., erhält man es bei der Darst. der γ-Verb. nach WEISSBACH (l. c.) durch Fällen seiner abfiltrierten und vom A. befreiten Mutterlaugen mit HCl. — *Phenylhydrazon des Cyanformaldehyds*, $(CN)CH : N_2HC_6H_5$. Dieses bei der B. der Benzolazocyanessigsäure beobachtete Produkt entsteht in gröfseren Mengen bei länger fortgesetztem Kochen der Lsg. auf etwa die Hälfte ihres Volums und darauffolgendem Fällen mit HCl. Aus sd. W. dünne, lange, gelbe Nadeln, F. 162° ohne Zers.; sll. in A., k. Eg., w., 50%ig. Essigsäure, NaOH und NH_3; bildet Ag-, Ba-, Cu- etc. Salze. Giebt in essigsaurer Lsg. mit $NaNO_2$ das entsprechende *Nitrosoderivat*, $C_8H_6ON_4$, aus W. gelbe, glänzende Nadeln, F. 157—158°, l. in A. u. in Alkalien; liefert Ag-, Ba- etc. Salze. Bei der Verseifung mit alkoh. KOH giebt das Phenylhydrazon des Cyanformaldehyds anscheinend das entsprechende *Phenylhydrazon der Glyoxylsäure*, $COOH \cdot CH : N_2HC_6H_5$, F. 140° unter Zers., während sein Na-Salz in wss. Lsg. bei Behandlung mit Diazobenzolacetat das bereits vielfach beschriebene *Azophenylformazilmethan (Formazilazobenzol)*, $(C_6H_5N : N)C(: N \cdot NHC_6H_5)(N : NC_6H_5)$, aus verd. A. feine, rote Krystalle, F. 162°, liefert.

Einw. von Hydroxylamin auf die α- und β-Phenylhydrazone des Cyanessigesters. Dabei entstehen zwei leicht trennbare Verbb., von denen die eine, ll. in A., aus sd. W. gelbbraune Krystalle, F. 162°, ein *Amid* oder *Oxim* der Formel $CONH_2 \cdot C(N_2HC_6H_5)COOC_2H_5$ oder $CH : NOH \cdot C(N_2HC_6H_5)COOC_2H_5$ ist. Die andere, in A. und anderen Solvenzien fast unl., voluminöse, hellgelbe M., bei 165° verbrennend, ohne zu schm., bildet ein sll. Natriumsalz, ferner Ba-, Pb- etc.

Salze, und giebt beim Erhitzen mit Acetanhydrid ein *Acetylprodukt*, $C_{11}H_{10}O_3N_4$, aus einem Gemisch von A. + Amylalkohol glänzende Blättchen, F. 182° unter Zers., das als das *Phenylhydrazon des Acetylaminoisooxyazolons* nebenstehender Formel zu betrachten wäre. Seine Stammsubstanz wäre demnach als das *Phenylhydrazon des Aminoisooxyazolons* anzusehen, resp. als das dem Phenylhydrazon des Cyanessigesters entsprechende *Amidoxim* der Formel $CNH_2 : NOH \cdot C(N_2HC_6H_5)COOC_2H_5$, das unter Einw. von Acetanhydrid obige Ringschliefsung erfahren könnte. — *Cyanoxalessigester*, $CO_2C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$. B. Man giebt eine Mischung äquimolekularer Mengen von Oxalester und Cyanessigester vorsichtig in eine Lsg. der entsprechenden äquimolekularen Mengen Natrium in 100%ig. A., läfst den A. verdunsten und versetzt mit überschüssiger HCl. Aus Ä. und Bzl. auf Zusatz von Lg. Bündel von langen, glänzenden, farblosen Nadeln, F. 98°, l. in Alkalien, daraus durch Mineralsäuren ausfällbar, sll. in A. u. sd. W., färbt sich in alkoh. (aber nicht in wss. Lsg.) mit $FeCl_3$ rot. Giebt bei etwa einstündigem Kochen in essigsaurer Lsg. mit überschüssigem Phenylhydrazon das bereits von BÜLOW (LIEBIG's Ann. **236**. 197) u. BOUVEAULT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 78) beschriebene *Monoätyloxalphenylhydrazid*, $C_6H_5N_2H \cdot COCO_2C_2H_5$, F. 118—120°. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 578—88. 27/7. [Mai.] Pisa. Chem.-pharm. Inst.) ROTH.

C. Martinotti und L. Cornelio, *Eisen- und Eisenammoniumcitrat.* Das Eisencitrat entspricht der empirischen Zus. $(C_6H_5O_7)_2Fe_2 + 6H_2O$, kann aber nach seinem Verhalten nicht als n-Citrat betrachtet werden. Denn es reagiert sauer, verliert 3 Mol. W. bei 120°, die anderen 3, wie schon SCHIFF hervorhob, erst bei 150° und vermag 3 Mol. NH_3 aufzunehmen. Vff. geben ihm daher die Strukturformel $(C_6H_{6^1/_2}O_7)_2Fe_2(OH)_3 + 3H_2O$ und den Eisenammoniumcitratverbb. die folgenden Formeln:

$(C_6H_6O_7)_2(NH_4)Fe_2(OH)_3 + 3H_2O$ Saures Monoammoniumsalz. $(C_6H_{5^1/_2}O_7)_2(NH_4)_2Fe_2(OH)_3 + 3H_2O$ Saures Diammoniumsalz.

$(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_3Fe_2(OH)_3 + 3H_2O$. Neutrales Triammoniumsalz.

Das Monoammoniumsalz, sehr wenig zerfliefslich und weit weniger lösl. als die beiden anderen Ammoniumsalze, entsteht ebenso wie das mehr braun gefärbte Diammoniumsalz auch bei der Oxydation der entsprechenden Ferroammoniumcitrate, während das neutrale Triammoniumsalz immer beim Sättigen von Eisencitrat mit NH_3 bis zur alkal. Rk. sich bildet. — Die Arbeit berichtet ausführlich über die in den verschiedenen Pharmakopöen, sowie in den Arbeiten einzelner Forscher beschriebenen Eisencitrate, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei. (Fortsetzung folgt.) (Boll. Chim. Farm. **40**. 445—54. Juli. [Mai.] Turin.) ROTH.

O. Doebner und G. Glass, *Zur Kenntnis der Glyoxylsäure.* Zweite Mitteilung. (Erste Mitteilung: O. DOEBNER, LIEBIG's Ann. **311**. 129; C. **1900**. II. 177.) Da die Angaben in der Litteratur über die Salze der Glyoxylsäure sich teilweise widersprechen, so haben Vff. die bereits bekannten Salze nochmals untersucht und andere neu dargestellt. Die Salze wurden sämtlich durch genaue Neutralisation (in der Kälte) einer verd. Lsg. von Glyoxylsäure mit den betreffenden Carbonaten, Eindampfen der Lsg. im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation und Umkrystallisieren des zuerst Ausgeschiedenen bereitet; sie verlieren ihr Krystallwasser im Vakuum über H_2SO_4 nicht, sondern erst bei längerem Erhitzen auf 105—110°. Na-Salz, $Na \cdot C_2HO_3 + H_2O$, weifse, undeutliche Krystalle, ll. in W., wl. in A. — K-Salz, $K \cdot C_2HO_3 + H_2O$, weifse, krystallinische, stark hygroskopische M., wl. in A. —

Ca-Salz, $Ca(C_2HO_3)_2 + 2H_2O$, ist das beständigste Salz der Glyoxylsäure; prismatische Krystalle (aus W.), wl. in k. W. — Ba-Salz, $Ba(C_2HO_3)_2 + 2H_2O$, weifse, rhombische Krystalle, leichter l. als das Ca-Salz. — Sr-Salz, $Sr(C_2HO_3)_2 + 2H_2O$, luftbeständige, undeutliche Krystalle. — Mg-Salz, $Mg(C_2HO_3)_2 + 3H_2O$, weifses, amorphes, äufserst hygroskopisches Pulver. — Al-Salz, $Al(C_2HO_3)_3 + H_2O$, weifses, feinkrystallinisches, luftbeständiges Pulver (aus W.), ll. in W. — Ni-Salz, $Ni(C_2HO_3)_2 + H_2O$, hellgrünes, Co-Salz, $Co(C_2HO_3)_2 + H_2O$, rotes, amorphes Pulver, beide sll. in W. — Ag-Salz, weifser, krystallinischer, alsbald violett werdender Nd.

Glyoxylsäure und Sulfoharnstoff. Erwärmt man 1 Mol. Glyoxylsäure in etwa 20%iger wss. Lsg. mit 1 Mol. Sulfoharnstoff ungefähr ½ Stde. gelinde im Wasserbade, so scheidet sich neben etwas Schwefel ein Thiomonoureïd der Glyoxylsäure, das *Glyoxylthiocarbamid* I., ab, Nädelchen (aus h. W.), die sehr beständig sind, noch nicht bei 250° schm., bei höherer Temperatur verkohlen und sich fast nicht in k., leichter in h. W., wenig in A. lösen.

Glyoxylsäure, Brenztraubensäure und β-Naphtylamin reagieren unter B. der *β-Naphtochinolin-α-γ-dicarbonsäure* II., wenn molekulare Mengen dieser drei

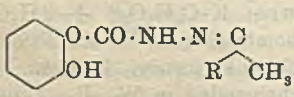
I. $CS<\begin{matrix}N:CH\\ |\\ NH\cdot CO\end{matrix}$ II. $C_{10}H_6<\begin{matrix}N:C\cdot CO_2H\\ |\\ C:CH\\ |\\ CO_2H\end{matrix}$

Verbb. in alkoh. Lsg. im Wasserbade erwärmt werden; nebenher entsteht aus Brenztraubensäure und β-Naphtylamin allein etwas α-Methyl-β-naphtocinchoninsäure, F. 310°. Die so erhaltene Naphtochinolindicarbonsäure, gelbe Nädelchen (aus h. A.), F. 288°, ist identisch mit der durch Oxydation der α-Cinnamenyl-β-naphtocinchoninsäure (Doebner und Peters, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1240; C. **90**. I. 1027) entstehenden Dicarbonsäure.

Die Ausführung dieser für Aldehyde spezifischen Synthese mittels Glyoxylsäure ist ein weiterer Beweis für den Aldehydcharakter dieser Säure. (Liebig's Ann. **317**. 147—56. 18/7. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) Helle.

O. Doebner u. S. Gärtner, *Nachtrag zu der Abhandlung: „Über Verbindungen der Glyoxylsäure mit Guanidin und Amidoguanidin"*. Die von den Vff. durch Einw. von Glyoxylsäure auf Amidoguanidinacetat in wss. Lsg. dargestellte *Amidoguanidinglyoxylsäure* (Liebig's Ann. **315**. 1; C. **1901**. I. 682) ist höchst wahrscheinlich identisch mit der von J. Thiele (Liebig's Ann. **302**. 278; C. **98**. II. 1086) beim Kochen von Chloralamidoguanidin in wss. Lsg. erhaltenen Verb. (Liebig's Ann. **317**. 157. 18/7. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) Helle.

Alfred Einhorn und **Richard Escales**, *Über die Kohlensäurehydraxide der Dioxybenzole*. A. Einhorn hat früher (Liebig's Ann. **300**. 135; C. **98**. I. 1020) die Beobachtung gemacht, dafs Brenzkatechinkohlensäurehydrazid sich leicht mit Aldehyden kondensieren, aber nicht mit Ketonen in Rk. bringen läfst. Unter gewissen Bedingungen, nämlich bei Anwendung von Eg. oder $ZnCl_2$ als Kondensationsmitteln gelingt es aber doch, wie Vff. fanden, bestimmte Arylmethylketone $X\cdot CO\cdot CH_3$ (Acetophenon und Methyl-p-tolylketon) mit dem Hydrazid zu Verbb. von nebenstehendem Typus zu vereinigen. Diese Beobachtung vermag indessen nicht, das Brenzkatechinkohlensäurehydrazid als Unterscheidungsreagens für Aldehyde und Ketone im Werte herabzusetzen, da es in verd. alkoh. Lsg. nur mit Aldehyden, nicht aber mit Ketonen reagiert.



Wie die Brenzkatechinverb., so verhalten sich auch Resorcin- u. Hydrochinonkohlensäurehydrazid.

Brenzkatechinkohlensäurehydrazid, $C_6H_4(OH)O \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. F. 164—165° (früher wurde a. a. O. F. 154° angegeben); bei weiterem Erhitzen wird die Verb. bei 184° fest u. schm. dann bei noch höherer Temperatur unter Gasentw. Läfst man Acetophenon auf das Hydrazid bei Ggw. von Eg. einwirken, so erhält man hauptsächlich *Acetophenonbrenzkatechinkohlensäurehydrazon*, $C_6H_4(OH)O \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)CH_3$, perlmutterglänzende Blättchen (aus abs. A.), F. 190—191°; daneben treten aber auch, da bei der Einw. von Eg. auf das Brenzkatechinkohlensäurehydrazid *Dibrenzkatechinkohlensäurehydrazid*, $C_6H_4(OH) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot OC \cdot O(OH)C_6H_4$, F. 207°, u. Hydrazin entstehen, die erstgenannte Verb. und *Bismethylphenylazimethylen*, $CH_3(C_6H_5)C : N \cdot N : C(C_6H_5)CH_3$, F. 127—128°, auf. Verwendet man dagegen $ZnCl_2$ als Kondensationsmittel, so bilden sich bei der Rk. keine Nebenprodd. Analog dem Acetophenonderivat läfst sich das *Methyl-p-tolylketonbrenzkatechinkohlensäurehydrazon*, $C_6H_4(OH)O \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)C_6H_4 \cdot CH_3$, seideglänzende Blättchen (aus abs. A.), F. 185—186°, darstellen.

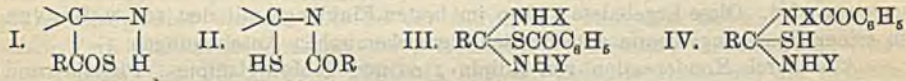
Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Resorcincarbonat in alkoh. Lsg. bildet sich nur das *(Mono-)Resorcinkohlensäurehydrazid*, weifse Nadeln (aus verd. A.), F. 160°. Dagegen erhält man, wenn Diäthylamin auf das Carbonat zunächst in der Kälte, dann bei Wasserbadwärme einwirkt, nicht nur das *Resorcin(mono)kohlensäurediäthylamid*, $C_6H_4(OH)O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, glasglänzende Krystalle (aus Lg.), F. 68—69°, sondern auch das *Resorcindikohlensäurediäthylamid*, $C_6H_4[O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2]_2$, als krystallinische M., F. 35—36°, $Kp_{36,5}$. 270°. — *Äthylidenresorcinkohlensäurehydrazon*, $C_6H_4(OH)O \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$. B. aus molekularen Mengen Acetaldehyd und Resorcinkohlensäurehydrazid; weifse Krusten (aus W.), F. 150°. — *Benzalresorcinkohlensäurehydrazon*. B. aus Benzaldehyd und verd. alkob. Hydrazidlsg.; undeutliche Kryställchen (aus verd. A.), F. 175°. — *o-Oxybenzalresorcinkohlensäurehydrazon*. Verfilzte Nadeln (aus verd. A.), F. 185—186°; färbt sich mit $FeCl_3$ grünlich schwarz. — Nur bei Verwendung von Kondensationsmitteln entstehen *Acetophenonresorcinkohlensäurehydrazon*, kompakte, weifse Krystalle (aus A.), F. 174°, und *Methyl-p-tolylketonresorcinkohlensäurehydrazon*, weifse Krystalle, F. 182°.

Analog dem Resorcincarbonat verhält sich auch das Hydrochinoncarbonat gegen Hydrazinhydrat, es liefert nur das *(Mono-)Hydrochinonkohlensäurehydrazid*, kleine Nädelchen (aus verd. A.), F. 174°. — *Äthylidenhydrochinonkohlensäurehydrazon*, weifse Krusten (aus W.), F. 177°. — *Benzalhydrochinonkohlensäurehydrazon*, perlmutterglänzende Flitter (aus verd. A.), F. 215° (vorher erweichend). — *o-Oxybenzalhydrochinonkohlensäurehydrazon*, kleine Nädelchen (aus A. + Bzl.); erweicht bei 180°, ist flüssig bei etwa 194°, erstarrt dann u. schm. abermals bei 229—230°. Färbt sich mit $FeCl_3$ grünschwarz. — *Acetophenonhydrochinonkohlensäurehydrazon*, feine Nadeln (aus A.), F. 120—121°. — *Methyl-p-tolylketonhydrochinonkohlensäurehydrazon*, glasglänzende Krystalle (aus A.), F. 208—209°. (Liebig's Ann. **317**. 190—203 18/7. München. Chem. Lab. der Kgl. Akad. d. Wiss.) Helle.

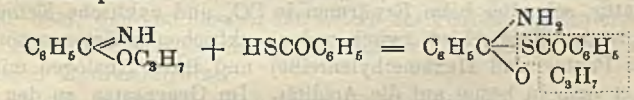
Marcel Delage, *Über die Pyrogallolsulfosäuren*. *Pyrogalloldisulfosäure* wird in Ggw. von Phenolphtaleïn durch 3 Mol. KOH, *Pyrogallolmonosulfosäure* weniger scharf durch 2 Mol. KOH neutralisiert. Lackmus ist in beiden Fällen als Indikator unbrauchbar. — Salze der Pyrogallolmonosulfosäure: $K \cdot C_6H_5O_6S + 2H_2O$, grofse, durchscheinende, schwach gelb gefärbte, klinorhombische, in W. sll. Tafeln. — $Na \cdot C_6H_5O_6S + 2H_2O$, grofse, hellgelbe, klinorhombische, wasserl. Prismen. — $NH_4 \cdot C_6H_5O_6S + H_2O$, sehr grofse, farblose, durchscheinende, in W. sll., klinorhombische Prismen oder Nadeln. — Salze der Pyrogalloldisulfosäure: $K_2 \cdot C_6H_4O_9S_2 + 2H_2O$, grofse, schwach gelb gefärbte, durchscheinende, wasserl. Krystalle. — $Na_2 \cdot C_6H_4O_9S_2 + 3^1/_2 H_2O$, feine, weifse, in W. ll. Nadeln. — $(NH_4)_2 \cdot C_6H_4O_9S_2 + 2H_2O$, sehr grofse, farbl., durchscheinende, in W. sll. Tafeln, die sehr leicht

verwittern. — Al-Salz, sehr kleine, gelblichweifse, sich fettig anfühlende Nadeln. — Mg-Salz, sehr kleine, gelblichweifse Krystalle. — Die Salze des Cu, Ni, Mn und Zn sind mehr oder weniger gelblich gefärbte Krystallmassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 297—99. [29/7.*].) DÜSTERBEHN.

Henry L. Wheeler, *Über einige Additionsreaktionen der Thiosäuren.* Die von EIBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 656; C. **1901**. I. 1003) und die von WHEELER und BARNES (Amer. Chem. J. **24**. 62; C. **1900**. II. 583) beschriebenen Rkk. der Thiobenzoësäure stellen zwei verschiedene Arten der Addition dar, welche durch die Formeln I. und II. dargestellt werden können.



Da EIBNER's Prodd. leicht Acetanilid geben, geht bei ihnen die Rk. wahrscheinlich nach II. vor sich. Dafs das letztere der Fall ist bei der Einwirkung von Thio- (CHANLAROFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1987) und Isothiocyanaten (WHEELER u. MERRIAM, S. 274) auf Thiosäuren, wird bestätigt durch die B. eines Additionsprod., $C_6H_5CO(C_6H_5)NCOSH$, aus Phenylisocyanat u. Thiobenzoësäure. Letztere vereinigt sicht ebenso mit Amidinen, ob aber die Addition nach I. unter B. von Thiolbenzoësäureestern (III.) oder nach II. unter B. von Diamidomerkaptanderivaten (IV.) vor sich geht, konnte noch nicht entschieden werden. Wahrscheinlichkeit spricht für die Formel III., und die Ansicht wird gestützt durch die Rk. der Thiobenzoësäure mit Imidoestern, wobei ein Thiolester und ein Amid entstehen durch Zers. des zunächst gebildeten Additionsprod.:



Experimenteller Teil. *Benzoylthiolcarbanilsäure*, $C_{14}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CO(C_6H_5)NCOSH$, aus Phenylisocyanat und Thiobenzoësäure in Benzollsg. farblose Nadeln, F. 97—99° unter Aufschäumen. Beim Erhitzen entsteht COS u. Benzanilid, durch alkoh. NH_3 Ammoniumthiolbenzoat und Phenylharnstoff. Aus Thioessigsäure und p-Tolylisocyanat entsteht direkt p-Acettoluid.

Die Einw. von Thiobenzoësäure auf Amidine wurde gemeinsam mit **B. Barnes** studiert. *Verbindung* $C_{20}H_{18}ON_2S$, aus Diphenylformamidin und Thiobenzoësäure, Nadeln, F. 130—131°, aus Bzl. Beim Erhitzen auf 145—150° entsteht Benzanilid u. Thioformanilid. *Verbindung* $C_{20}H_{18}ON_2S$, aus Benzenylmonophenylamidin u. Thiobenzoësäure. Gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 141—142°. *Verbindung* $C_{27}H_{24}ON_2S$, aus Benzenylphenyl-p-tolylamidin und Thiobenzoësäure, hellgelbe Krystalle, F. 131 bis 132°. Zers. sich nicht leicht beim Erhitzen.

Mit **W. Valentine** wurden folgende Verss. ausgeführt: Benzimidonormalpropylester ergab mit Thiobenzoësäure Benzamid u. n-Propylthiolbenzoat, $C_6H_5 \cdot CO \cdot SC_3H_7$; Phenylacetimidomethylester ergab Phenylacetamid und ein nicht rein zu erhaltendes Öl. Aus Acetonphenylhydrazon und Thiobenzoësäure wurde Benzoylphenylhydrazin und etwas Dibenzoylphenylhydrazin erhalten.

Wheeler fand ferner, dafs Thiobenzoësäure mit Diisobutylamin reagiert unter B. von *Diisobutylammoniumthiolbenzoat*, $C_{15}H_{25}ONS = C_6H_5COSH \cdot HN(C_4H_9)_2$, Prismen aus A., F. 124°, l. in W. Die Lösung giebt mit $AgNO_3$ weifse Fällung, welche sich beim Kochen schwärzt. — Mit Methylalkohol reagiert Thiobenzoësäure beim Kochen unter B. von Benzoësäuremethylester. Die Einw. auf Phenol geht weit langsamer vor sich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 443—49. Juli. [31/5.] New-Haven. Conn. Sheffield Laboratory of Yale University.) FAHRENHORST.

W. Dieckmann, *Über cyklische β-Ketoncarbonsäureester.* Wie Adipinsäureester bei der Einw. von Natrium den β-Ketopentamethylencarbonsäureester liefert, so entsteht aus Pimelinsäureester aufserordentlich glatt der entsprechende β-Ketohexamethylencarbonsäureester. Dagegen bleibt beim Korksäureester die Ausbeute an Ketoheptamethylencarbonsäureester weit hinter der bei den erstgenannten Estern erhaltenen zurück, und beim Azelaïn- und Sebacinsäureester ist die B. der entsprechenden β-Ketoncarbonsäureester mit acht- resp. neungliedrigem Ringe nicht nachweisbar. Glutarsäureester verhält sich den letzteren ähnlich und liefert nur durch die $FeCl_3$-Rk. nachweisbare Spuren von Ketonester; die Ringbildung verläuft bei ihm aber sehr glatt, wenn durch Vermittelung von Oxalester die Möglichkeit zur B. eines Fünfringes gegeben wird. Diese Ergebnisse stehen im besten Einklange mit den von v. Baeyer in seiner Spannungstheorie entwickelten stereochemischen Anschauungen.

Alle durch Kondensation von Adipin-, α- und β-Methyladipin-, Pimelin- und Korksäureester entstehenden cyklischen β-Ketoncarbonsäureester zeigen weitgehende Analogie mit den Monoalkylacetessigestern, resp. den diesen isomeren α-Alkyl-β-ketoncarbonsäureestern; gleich den entsprechenden Verbb. der Fettreihe sind die cyklischen β-Ketoncarbonsäureester acetessigesterähnlich riechende, farblose Fll., die im Vakuum unzers., bei Atmosphärendruck unter nur geringer Zers. flüchtig sind, u. zwar liegt ihr Kp. beträchtlich höher als bei den Verbb. mit offener C-Atomkette. Sie zeigen auch die gleichen charakteristischen Spaltungen wie diese, Ketonspaltung durch Kochen mit verdd. SS., wobei cyklische Ketone entstehen, und Säurespaltung durch konz. Alkali unter B. der Dicarbonsäuren mit offener Kette, aus deren Ester die cyklischen β-Ketoncarbonsäureester erhalten wurden. Verdd. wss. Alkalilsgg. verseifen die cyklischen Ester zu den β-Ketoncarbonsäuren, die langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen in CO_2 und cyklische Ketone zerfallen.

Ein auffallender Unterschied zwischen den cyklischen β-Ketoncarbonsäureestern (besonders der Penta- und Hexamethylenreihe) und ihren Analogen mit offener C-Atomkette zeigt sich in bezug auf die Acidität. Im Gegensatze zu den Monoalkylacetessigestern lösen sich die cyklischen β-Ketoncarbonsäureester der Penta- und Hexamethylenreihe in der berechneten Menge wss. Lauge und bilden Kupfersalze; die cyklische Struktur bewirkt also eine bedeutende Zunahme der sauren Eigenschaften, doch ist diese nicht allein von der ersteren, sondern auch von der Zahl der Ringglieder abhängig, da die β-Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe diejenigen der Hexamethylenreihe bedeutend an Acidität übertreffen. Dieser Unterschied tritt besonders darin hervor, dafs sich die β-Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe aus ihren Lsgg. in Ä. oder Bzl. mit verd. Alkalilauge leicht vollkommen ausschütteln lassen, während dies bei den Ketohexamethylencarbonsäureestern nur unvollkommen gelingt. Damit stimmt auch überein, dafs die Alkalisalze der β-Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe in wss. Lsg. weit weniger hydrolytisch gespalten sind, als die des β-Ketohexamethylencarbonsäureesters. Ein ungefähres Mafs für die relative Acidität der cyklischen β-Ketoncarbonsäureester ergiebt sich aus dem Vergleich ihrer Verseifungsgeschwindigkeiten, wonach die Affinität der β-Ketopentamethylencarbonsäureester etwa 20 mal so grofs erscheint, wie die des β-Ketohexamethylencarbonsäureesters.

Die verschiedene Acidität tritt weiter auch im Verhalten der Ester gegen Cu-Acetatlsg., womit der Ketohexamethylencarbonsäureester nur sehr unvollständig reagiert, und Ammoniak zu Tage; nur die β-Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe bilden mit NH_3 krystallinische, in äth., alkoh. und konz. wss. Ammoniak wl. Ndd., die unbeständige, salzartige NH_3-Additionsprodd. darstellen und wohl als Ammoniumsalze aufzufassen sind. Längere Einw. von alkoh. NH_3 führt die Ketoncarbonsäureester beider Reihen in Analoge des Amidocrotonsäureesters über; bei der Einw. von konz. wss. NH_3 in der Kälte zeigt sich dagegen ein Unterschied, denn

β-Ketohexamethylencarbonsäureester liefert dabei fast ausschliefslich das Analogon des Amidocrotonsäureesters. Die Ketocarbonsäureester der Pentamethylenreihe geben als Hauptprod. die unter Aufsprengung des Ringes entstehenden Amide der Adipinsäurereihe.

Besonderes Interesse gewinnen die cyklischen β-Ketoncarbonsäureester dadurch, dafs sie durch Einw. von Halogenalkylen auf ihre Na-Verbb. in α-Alkylderivate übergeführt werden, die bei Ketonspaltung α-alkylierte cyklische Ketone, bei Säurespaltung α-Alkyladipin- resp. -pimelinsäuren liefern. Die so erhaltenen alkylierten Säuren können wiederum zu cyklischen β-Ketoncarbonsäureestern kondensiert und in gleicher Reaktionsfolge in cyklische $\alpha\alpha$-Dialkylketone und $\alpha\alpha$-Dialkyladipin- resp. -pimelinsäuren übergeführt werden. Die bei der Alkylierung nach dem CONRAD-LIMPACH'schen Verf. beobachtete Spaltung der β-Ketoncarbonsäureester, für die früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2670; C. **1900**. II. 892) ein Zusammenhang mit der Acidität vermutet wurde, mufs, da sich die stark sauren cyklischen β-Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe ebenso leicht oder leichter als die der Hexamethylenreihe spalten lassen, noch durch andere Faktoren beeinflufst werden.

Das weitere Studium der cyklischen β-Ketoncarbonsäureester zeigte, dafs die wichtigsten der für ihre nicht ringförmigen Analoga charakteristischen Rkk. sich auch direkt auf sie übertragen lassen, so die Reduktion mittels NaHg, die zu den entsprechenden cyklischen β-Oxycarbonsäuren, resp. deren Estern führt, die Umwandlung in Derivate cyklischer 1,2-Diketone mit Hilfe nascierender salpetriger S. Im Verhalten gegen Phenylhydrazin unterscheiden sich die β-Ketoncarbonsäureester der Penta- und Hexamethylenreihe wesentlich, der β-Ketohexamethylencarbonsäureester, weniger leicht der α-alkylierte Ester gehen unter Ringschliefsung in Phenylpyrazolonderivate über, während dies bei den Estern der Pentamethylenreihe nicht zu erreichen ist. Ein ähnlicher, jedoch nur gradueller Unterschied zeigt sich auch im Verhalten gegen Hydrazinhydrat.

Von weiteren, für β-Ketoncarbonsäureester charakteristischen Kondensationsrkk. liefsen sich die KNORR'sche Synthese von Carbostyrilderivaten (LIEBIG's Ann. **236**. 75) und die VON PECHMANN'sche Synthese von Cumarinderivaten auf die cyklischen β-Ketoncarbonsäureester übertragen.

Experimenteller Teil. Die Prüfung der Dicarbonsäureester der Bernsteinsäurereihe auf intramolekulare Kondensierbarkeit wurde in der Weise vorgenommen, dafs 5 oder 10 g Dicarbonsäureester nach Zusatz einiger Tropfen absoluten A. und der etwa $1^1/_2$—2 Atom. entsprechenden Menge Na in Drahtform im Ölbade am Rückflufskühler und, nach eingetretener Rk., noch etwa $^1/_2$ Stde. auf 120—140° erwärmt wurden. Die auf Zusatz verd. H_2SO_4 sich abscheidenden Öle wurden nach Entfernung sodalöslicher Nebenprodd. in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ geprüft; die Isolierung der cyklischen β-Ketoncarbonsäureester geschah dann entweder durch Extraktion mit Alkali (bei den Estern der Pentamethylenreihe) oder mit Hilfe des Cu-Salzes (beim Ketohexamethylencarbonsäureester), und wenn beide Wege nicht zum Ziele führten, wurde der Nachweis durch B. des cyklischen Ketons erbracht.

β-Ketopentamethylencarbonsäureäthylester (Cyklopentanon-2-methylsäureäthylester-1) (I.). B. aus Adipinsäureäthylester durch Einw. von Na; ölige, wasserklare Fl., Kp_{704}. 218° (unkorr.) fast ohne Zers., Kp_{11}. 103—104°, unl. in Alkalicarbonat. Giebt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ tief indigoblaue Färbung und verbindet sich, besonders bei Ggw. von wenig A., mit $NaHSO_3$. — *Kupferverbindung des β-Ketopentamethylencarbonsäureesters*, $C_8H_{11}O_3 \cdot Cu \cdot C_8H_{11}O_3$. B. aus einer alkoh. Lsg. des Esters, wenig überschüssiger $CuSO_4$-Lsg. und der berechneten Menge wss. Ammoniaks, oder aus einer äther. Lsg. des Esters und konz. Cu-Acetatlsg. unter Neutralisation der freiwerdenden Essigsäure; leuchtend grüne Krystalle (aus absolut. A.), die 1 Mol.

C_2H_6O zu enthalten scheinen, bei 183° schm. und durch verd. H_2SO_4 unter Abscheidung reinen β-Ketopentamethylencarbonsäureesters zers. werden.

Kocht man β-Ketopentamethylencarbonsäureester mit verd. H_2SO_4, so entsteht das bekannte Ketopentamethylen, beim Kochen mit überschüssigem methylalkoholischen KOH dagegen hauptsächlich Adipinsäure; Verseifung mit verd. Alkali in der Kälte führt zu nicht krystallisierender *β-Ketopentamethylencarbonsäure*, die leicht in CO_2 u. Ketopentamethylen zerfällt. Beim Übergiefsen mit überschüssigem wss. NH_3, sowie beim Einleiten von NH_3-Gas in die äther. Lsg. bildet sich zunächst offenbar ein Ammoniumsalz des Ketoesters, das in Berührung mit der Ammoniakflüssigkeit in β-Ketopentamethylencarbonsäureamid, das in Lsg. geht, und in das ungel. bleibende Adipinsäureamid übergeht. Ein Analogon des Amidocrotonsäureesters, der *Amino-2-cyklopenten-1-methylsäureäthylester-1)*, F. 60° (nicht ganz scharf) wird durch Einw. von überschüssigem konz. alkoh. NH_3 in der Kälte auf den Ketocarbonsäureester erhalten; seine Lsg. in verd. S. scheidet bald in der Kälte, schneller beim Erwärmen, β-Ketopentamethylencarbonsäureester ab, und eine gleiche Spaltung vollzieht sich auch in alkoh. Lösung.

I. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ / CH_2 —— $CH \cdot CO_2C_2H_5$

II. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ / CH_2 —— $CH \cdot CO_2C_2H_5$

III. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH \cdot NH$ / CH_2 —— C —— CO oder $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : N \cdot NH$ / CH_2 —— CH — CO

Phenylhydrazido-2-cyklopenten-1-methylsäureester-1 (β-Ketopentamethylencarbonsäureesterphenylhydrazid) (II.). B. aus molekularen Mengen Ketonester und Phenylhydrazin; farblose Krystalle (aus A.), F. 93°. Das entsprechende Phenylpyrazolon bildet sich nicht, dagegen entsteht bei längerem Erwärmen mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. das Pyrazolon, das *3,4-Cyklotrimethylenpyrazolon* (III.), glänzende Blättchen (aus h. A.), F. 270—275°.

Ein Gemisch äquimolekularer Mengen Phenylisocyanat u. Ketocarbonsäureester wird dickflüssig, erstarrt aber selbst bei wochenlangem Stehen nicht; in Berührung mit feuchter Luft entsteht daraus durch Ringsprengung das *Carboxyadipinäthylestersäuremonoanilid (Hexanphenylamid-1-säure-6-methylsäureäthylester-1)*, $HO_2C \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CO_2C_2H_5)CO \cdot NHC_6H_5$, F. 148—150°, das beim Erwärmen mit 2 Mol. Alkali zum *Carboxyadipinsäuremonoanilid (Hexandisäure-1,6-methylsäureanilid-2)*, $HO_2C(CH_2)_3 \cdot CH(CO_2H)CONH \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln (aus h. W.), F. 177°, beim Kochen mit überschüssiger KOH zu *Carboxyadipinsäure*, F. 139—140°, verseift wird. Schmilzt man Carboxyadipinsäuremonoanilid, so geht es in *Adipinsäuremonoanilid (Hexanphenylamidsäure)*, F. 152—153°, über, das durch verd. HCl in Anilin und Adipinsäure spaltbar ist.

1,2-Diketopentamethylenmonophenylhydrazon (Cyklopentanon-1-phenylhydrazon-2) (IV.). B. aus β-Ketopentamethylencarbonsäure und der berechneten Menge Diazobenzolchlorid in der Kälte; hellrötlichgelbe Blättchen (aus A.), F. 203°. Geht beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. in *1,2-Diketopentamethylenosazon (Cyklopentandiphenylhydrazon-1,2)*, F. 146°, über.

IV. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ / CH_2 —— CO

V. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH$ / CH_2 —— $CH \cdot CO_2H$

VI. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ / CH_2 —— $C(CH_3)CO_2C_2H_5$

β-Oxypentamethylencarbonsäure (Cyklopentanol-2-methylsäure-1) (V.) (A. Groeneveld, Diss., München 1900). β-Ketopentamethylencarbonsäureester wird in alkoh. Lsg. unter Durchleiten von CO_2 mittels NaHg reduziert und der entstehende *β-Oxypentamethylencarbonsäureäthylester*, farbloses, schwach riechendes Öl, Kp_{12}. 110—111°,

mit alkoh. KOH in der Kälte verseift; dickes, in W. ll. Öl. Geht beim Kochen mit 45%ig. H_2SO_4, Erhitzen mit HJ (D. 1,7) auf 100°, sowie durch Dest. in *Cyklopenten-1-methylsäure-1*, F. 120°, über, die in der Kalischmelze Adipinsäure giebt.

α-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester (Methyl-1-cyklopentanon-2-methylsäureäthylester-1) (VI.) (BOUVEAULT, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1021; C. **1900**. I. 195). Ist bei vorsichtigem Arbeiten auch nach dem CONRAD-LIMPACH'schen Verf. darstellbar. Farbloses, in kaustischem Alkali unl. Öl, Kp_{11}. 103°; giebt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. keine Färbung. Verd. alkoh. KOH bewirkt schon in der Kälte in beträchtlichem Mafse Ringsprengung; beim Erwärmen mit Na-Äthylat bildet sich α-Methyladipinsäureester, der durch Na, resp. Na-Äthylat zum *γ-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester* kondensiert wird. Läfst sich mittels NaHg zum *α-Methyl-β-oxypentamethylencarbonsäureester (Methyl-1-cyklopentanol-2-methylsäureäthylester-1)*, farbloses, schwach riechendes Öl, Kp_{12}. 105°, reduzieren, aus dem durch Verseifung in der Kälte *α Methyl-β-oxypentamethylencarbonsäure (Methyl-1-cyklopentanol-2-methylsäure-1)* als dicke, halbfest werdende M., Kp_{12}. 160°, erhalten wird. Durch Kochen mit verd. HNO_3 entsteht aus ihr hauptsächlich Bernsteinsäure. Kaliumsalz krystallinisch erstarrende, in absol. A. ll. M.; Zinksalz krystallinische Flocken, schwerer l. in h. W. als in k. W.; Calciumsalz, $Ca(C_7H_4O_3)_2 + 2H_2O$, Krystalle (aus W.); Bariumsalz krystallinisch erstarrende, in absol. A. lösliche M. Das bei Atmosphärendruck aus der S. erhaltene Destillat enthält den Halbaldehyd der α-Methyladipinsäure nicht oder nur in geringer Menge.

γ-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureäthylester (Methyl-3-cyklopentanon-2-methylsäureester-1) (VII.). B. Durch Kondensation von α-Methyladipinsäureester mit Na; farbloses, charakteristisch riechendes Öl, Kp_{13}. 108—109°; giebt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ tief blaue Färbung, beim Schütteln mit Cu-Acetatlsg. reichliche Mengen eines Cu-Salzes, F. 166°, beim Kochen mit verd. H_2SO_4 α-Methylketopentamethylen. Verbindet sich mit NH_3 zu einem wl. krystallinischen, farblosen NH_4-Salz, das in

VII. $\begin{array}{l} CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2 \text{———} CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$ VIII. $\begin{array}{l} CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C \\ | \qquad\qquad\qquad \| \\ CH_2 \text{———} C\cdot CO_2H \end{array}$

konz. wss. NH_3 unter B. von α-Methyladipinsäureamid u. dem Amid der β-Ketonsäure l. ist. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist annähernd ebenso grofs, wie die des nicht methylierten Ketopentamethylencarbonsäureesters, die Acidität wird also durch die CH_3-Gruppe in α-Stellung zum Ketoncarbonyl kaum verändert. Die Reduktion des γ-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters führt glatt zum *Äthylester der γ-Methyl-β-oxypentamethylencarbonsäure*, farbloses Öl, Kp_{14}. 110—111°, der durch methylalkoh. KOH in der Kälte zur *Methyl-3-cyklopentanol-2-methylsäure-1*, farbloses, dickflüssiges Öl, Kp_{12}. 160°, verseift wird. Kaliumsalz, undeutlich krystallinische, sll. M.; Calciumsalz, $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$, krystallisiert, wenn die Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet wird. Die S. liefert beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck *Methyl-3-cyklopenten-1-methylsäure-1* (VIII.), farblose Blättchen (aus h. W.), F. 42°; flüchtig mit Wasserdampf. Calciumsalz, $Ca(C_7H_9O_2)_2 + 4H_2O$, Krystallkrusten.

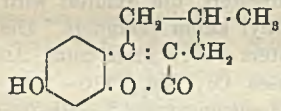
δ-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester (Methyl-4-cyklopentanon-2-methylsäureester-1) (IX.) (bezügl. der Konstitution s. DIECKMANN und GROENEVELD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 595; C. **1900**. I. 715). B. durch Kondensation von β-Methyladipinsäureester mittels Na; farbloses, charakteristisch riechendes Öl, Kp_{11}. 107—108°. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist von derjenigen des β-Ketopentamethylen- u. des γ-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters wenig verschieden; Normalkalilauge wirkt bei niederer Temperatur wesentlich verseifend, während beim Kochen mit Na-Alkoholat in alkoh. Lsg. der Ester merklich unter Ringöffnung gespalten wird. Verhält sich gegen NH_3 wie β-Ketopentamethylencarbonsäureester; es entstehen dabei

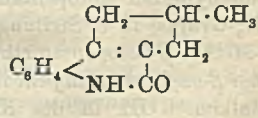
β-Methyladipinsäureamid und wahrscheinlich das Amid der Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäure. Kupfersalz, $(C_9H_{13}O_3)_2Cu$, F. 190°. Die freie, nicht krystallisierende *Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäure* giebt beim Erwärmen in wss. Lsg., sowie beim Kochen mit verd. H_2SO_4, β-Methylketopentamethylen.

IX. $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO$ / CH_2——$CH \cdot CO_2C_2H_5$ X. $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO$ / CH_2——$CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$

Bei dem Vers., das Isobutylderivat des δ-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters durch Einw. von Isobutyljodid auf die Na-Verb. des Esters in alkoh. Lsg. darzustellen, wurde die auffallende Beobachtung gemacht, dafs an Stelle des normalen Prod. ein ganz vorwiegend aus β-Methyladipinsäureester und Methylisobutyladipinsäureester bestehendes Gemisch entsteht, dafs also das offenbar zunächst gebildete normale Alkylierungsprod. gleichzeitig mit einem Teil des ursprünglichen β-Ketoncarbonsäureesters unter Ringöffnung gespalten wird. Durch Anwendung überschüssigen β-Ketoncarbonsäureesters kann die Spaltung herabgesetzt werden, doch findet auch in diesem Falle noch beträchtliche Ringsprengung statt. — *4-Methyl-2-isobutylketopentamethylen (Methyl-4-isobutyl-2-cyklopentanon-1)* (X.). B. durch trockene Dest. des Ca-Salzes der β-Methyl-α-isobutyladipinsäure; durch Verseifen des beim Butylieren des δ-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters entstehenden Estergemisches mittels konz. HCl bei 150°; leichtflüssige, farblose Fl., pfefferminzartig riechend, Kp. 196—197° (unkorr.); $[\alpha]_D = +62°$ (in 16,16%iger äth. Lsg.). Verbindet sich mit $NaHSO_4$. *Oxim*, farblose Nädelchen (aus verd. A.), F. 92°. *Semicarbazon*, farblose Krystalle (aus A.), F. 163—164°. — *δ-Methyl-α-isopropyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester* (bearbeitet von A. Groeneveld). B. durch Erhitzen der Natriumkaliumverb. des Ketocarbonsäureesters mit Isopropyljodid in Xylol; farbloses Öl, Kp_{15}. 130—131°. Giebt beim Kochen mit verd. Barytwasser *γ-Methyl-α-isopropylketopentamethylen*, Kp. ca. 180°; Semicarbazon, F. 182°.

Nach dem v. Pechmann'schen Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2122) läfst sich δ-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester mit Resorcin zum *Methyl-α-β-cyklotrimethylenumbelliferon* (XI.) kondensieren, das aus verd. Holzgeist mit 1 Mol. H_2O krystallisiert und bei ca. 120° erweicht; F. wasserfrei 180°. Die Lsgg. in Alkali, konz. H_2SO_4 und besonders in Ammoniak fluoreszieren deutlich blau. Giebt beim

XI. 

XIII. 

Kochen mit Acetanhydrid ein wasserfreies *Monoacetylderivat*, Nadeln (aus A.), F. 133 bis 134°. Die in gleicher Weise mit Pyrogallol ausgeführte Kondensation führt zum entsprechenden Daphnetinderivat, dem *Methyl-α-β-cyklotrimethylendaphnetin*, F. 207 bis 210°. — Wird der δ-Methyl-β-ketonearbonsäureester mit Anilin auf etwa 150° erhitzt, so entsteht das *Anilido-2-methyl-4-cyklopentan-1-methylsäure-1-anilid* (XII.), farblose Prismen (aus A.), F. 133°, das durch Einw. konz. H_2SO_4 zum entsprechenden

XII. $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5$ / CH_2——$C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ XIV. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$

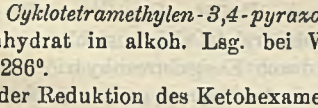
Carbostyrilderivat, dem *β-γ-Methylcyklotrimethylencarbostyril* (XIII.), krystallinische Flocken (aus A. + W.), F. 253°, kondensiert wird. — *Benzalanilin-δ-methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester.* B. aus molekularen Mengen Ketocarbonsäureester und Benzalanilin in alkoh. Lsg.; farblose Kryställchen, F. 108—110°.

β-Ketohexamethylencarbonsäureäthylester (*Cyklohexanon-2-methylsäure-1-äthylester*) (XIV.) (F. Coblitz, Diss., München 1895). B. durch Kondensation des Pimelin-

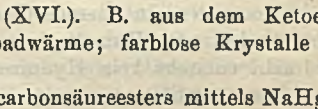
säureesters mittels Na; der durch die Cu-Verb. gereinigte Ester ist ein farbloses, charakteristisch riechendes Öl, Kp_{12}. 107—108°, das in der berechneten Menge verd. Lauge klar l. ist. Giebt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ tiefblaue Färbung. Kupfersalz, $(C_9H_{13}O_3)_2Cu$, leuchtend grüne Krystalle (aus absol. A.), F. 178°. — *β-Ketohexamethylencarbonsäure (Cyklohexanon-2-methylsäure-1).* B. durch Verseifung des Esters mittels 5%iger NaOH bei gewöhnlicher Temperatur; weifse Krystallblättchen, F. 80° (CO_2-Entw.), die schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in CO_2 u. Ketohexamethylen zerfallen. Dieselbe Zers. erleidet das Ba-Salz der Säure beim Erwärmen in wss. Lsg.

Entsprechend den Verbb. der Pentamethylenreihe liefert der β-Ketohexamethylencarbonsäureester beim Kochen mit verd. H_2SO_4 Ketohexamethylen, Kp. 152—153° (unkorr.), beim Kochen mit überschüssigem konz. methylalkoh. KOH hauptsächlich Pimelinsäure. Die Einw. von konz. wss. Ammoniak verläuft jedoch anders als bei den Analogen der Pentamethylenreihe; wenn überhaupt, so wird Pimelinsäureamid dabei nur in geringer Menge gebildet; hauptsächlich entsteht der *Δ^1-Tetrahydroanthranilsäureester (Amino-2-cyklohexan-1-methylsäure-1-äthylester)*, perlmutterglänzende Krystallblättchen (aus A.), F. 74°.

Phenyl-1-cyklotetramethylen-3,4-pyrazolon-5 (XV.). B. aus Ketohexamethylencarbonsäureester und Phenylhydrazin in absol. äth. Lsg. oder ohne Verdünnungsmittel; farblose Krystalle (aus A.), F. 165°, ll. in verd. NaOH, schwieriger in verd.



XV.



XVI.

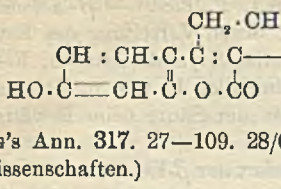
SS. — *Cyklotetramethylen-3,4-pyrazolon-5* (XVI.). B. aus dem Ketoester und Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. bei Wasserbadwärme; farblose Krystalle (aus A.), F. 285—286°.

Bei der Reduktion des Ketohexamethylencarbonsäureesters mittels NaHg entsteht Hexahydrosalicylsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2475; C. **94**. II. 745). — Mit Phenylisocyanat reagiert der Ketoester analog dem β-Ketopentamethylencarbonsäureester unter B. eines β-Ketohexamethylen-α-α-dicarbonsäureanilidesters, der selbst bei wochenlangem Stehen an feuchter Luft nur spurenweise unter Aufspaltung des Ringes in die entsprechende Anilidestersäure mit offener C-Atomkette übergeht. Kochen mit 2 Mol. methylalkoh. KOH führt zum *Carboxypimelinsäuremonoanilid (Heptandisäuremethylsäurephenylamid-2)*, $HO_2C \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CONH \cdot C_6H_5$, farblose Nädelchen (aus h. W.), F. 162° (CO_2-Abspaltung), das beim Erhitzen über seinen F. in *Pimelinsäuremonoanilid (Heptanphenylamidsäure)*, $HO_2C \cdot (CH_2)_6 \cdot CONH \cdot C_6H_5$, mkr. Prismen (aus sd. W.), F. 113—114°, übergeht.

Durch Methylierung nach dem CONRAD-LIMPACH'schen Verf. giebt Ketohexamethylencarbonsäureäthylester den *α-Methyl-β-ketohexamethylencarbonsäureäthylester (Methyl-1-cyklohexanon-2-methylsäure-1-äthylester)*, farbloses, schwach menthonartig riechendes Öl, Kp_{12}. 108—109°, der durch verd. Alkalilauge zur nicht krystallisierenden *α-Methyl-β-ketohexamethylencarbonsäure* verseift wird; letztere liefert, besonders beim Erwärmen ihrer wss. Lsg., *α-Ketohexamethylen*, wasserhelle, schwach pfefferminzartig riechende Fl, Kp_{120}. 160—161°; Semicarbazon, F. 193—194° (Zers.).

Der α-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester reagiert bei niederer Temperatur nur sehr langsam, schneller bei 140—160° mit Phenylhydrazin; das zunächst entstehende *Phenylhydrazon*, farblose Krystalle (aus A.), F. 82°, geht beim Kochen mit Eg. in das *Phenyl-1-methyl-3-cyklotetramethylen-3,4-pyrazolon-5*, Krystalle (aus A.), F. 135°, über. Kochen mit überschüssigem methylalkoh. KOH verseift den α-alkylierten Ketoester zu α-Methylpimelinsäure, F. 59°, Kochen mit geringen Mengen Na-Äthylat in alkoh. Lsg. wandelt ihn in α-Methylpimelinsäureester (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2683; C. **1900**. II. 893) um. Letzterer läfst sich durch Na zum

(bisher nicht rein erhaltenen) *γ-Methyl-β-ketohexamethylencarbonsäureester* kondensieren; beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht aus diesem α-Methylketohexamethylen. *α-β-Cyklotetramethylenumbelliferon* (Formel nebenstehend). B. durch Kondensation von β-Ketohexamethylencarbonsäureester mit Resorcin mittels konz. H_2SO_4; farblose Kryställchen (aus A.), F. 203—204°. Die Lsgg. in Alkalien, Ammoniak u. konz. H_2SO_4 fluoreszieren deutlich blau. (LIEBIG's Ann. 317. 27—109. 28/6. München. Chem. Lab. der königlichen Akademie der Wissenschaften.) HELLE.



Hans Mehner, *Zur Kenntnis der Ester der Anthranilsäure.* H. ERDMANN hat angegeben, daſs aus Anthranilsäuremethylester und Ameisensäureäthylester durch Natrium *o-Aminobenzoylameisensäureäthylester*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, entstände (S. 348). Die von ERDMANN angenommene Analogie mit der Umwandlung des Anthranilsäureesters zu o-Aminobenzoylessigester, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, durch Essigsäureäthylester trifft aber nicht zu, da beim Ameisensäureester das zur Abspaltung zweier Moleküle A. aus dem ursprünglichen Additionsprod., $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(OC_2H_5)(OCH_3) \cdot ONa$, nötige zweite Wasserstoffatom fehlt (vgl. die CLAISEN'sche Theorie der B. des Acetessigesters). Der von ERDMANN entdeckte Ester vom F. 49° hat auch nicht die angegebene Konstitution, sondern ist *Formylanthranilsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_3N = HCO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Darst. nach H. ERDMANN. Gemisch von Krystallen, F. 49°, und Öl. Die Krystalle erhält man aus Lg. als schön ausgebildete, farblose Nadeln oder derbere Prismen, F. 57°. Das Öl verhält sich chemisch sehr ähnlich. Die Konstitution der Verbb. ergiebt sich aus folgendem: Durch Phenylhydrazin entsteht kein Hydrazon und durch Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat; die Verb. enthält also weder Keto-, noch Amidogruppe. Durch Natriumnitrit und Salzsäure geht sie langsam in Lösung unter B. eines Diazoniumsalzes; dieses ist aber kein Derivat der Amidobenzoylameisensäure, sondern unter Abspaltung der Formylgruppe entstandener *Diazobenzolchlorid-o-carbonsäureäthylester*, $C_6H_4(N_2Cl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, denn durch Anilin entsteht daraus *Diazoaminobenzol-o-carbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_4(N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbe Nadeln aus A., F. 76°. Ist dem Methylester (s. MEHNER, J. pr. Chem. [2] **63**. 263; C. **1901**. I. 1369) sehr ähnlich. Dieselbe Verb. entsteht direkt aus Anthranilsäureäthylester durch Diazotieren und Kuppeln. Beim Kochen mit verd. A. liefern beide Präparate *n-Phenylphen-β-triazon*, $C_6H_{11}O_2N = C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ N_2 \end{matrix} > NC_6H_5$ (s. a. a. O.).

Der ERDMANN'sche Körper destilliert bei 90—100 mm nicht mehr unzersetzt, sondern bildet zum Teil Anthranilsäureester zurück; der Körper hat das einfache Molekulargewicht u. enthält eine Äthylgruppe, da nach dem Verseifen mit Schwefelsäure die Jodoformrk. sich erhalten läſst. Er läſst sich auch aus Anthranilsäureäthylester u. Ameisensäure gewinnen. Beim Erwärmen mit wasserfreier S. auf 100° entsteht zwar nur das Formiat, bei 125—130° im Rohr aber das Formylderivat; ebenso mit Oxalsäure u. überschüssigem Glycerin. — Formylanthranilsäureäthylester giebt beim Erwärmen mit P_2O_5 einen äuſserst widerlichen, zum Husten reizenden Geruch von *Phenylcarbamin-o-carbonsäureäthylester.*

Auch der ölige Teil des nach ERDMANN gewonnenen Destillates enthält keinen Aminobenzoylameisensäureester, sondern u. a. *Formylanthranilsäuremethylester*, denn durch Diazotieren und Kuppeln mit Anilin bildet sich *Diazoaminobenzol-o-carbonsäuremethylester*, $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_4(N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$, F. 71°. *Anthranilsäuremethylester* bildet mit krystallisierter Ameisensäure zuerst das Formiat $C_9H_{11}O_4N = C_8H_9O_2N \cdot HCO_2H$, farblose Nadeln aus Lg., F. 58°, in W. u. A. zl.; bei 130° erhält

man *Formylanthranilsäuremethylester*, $C_9H_9O_3N = C_6H_4(NH \cdot COH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kugelförmig aggregierte Nädelchen u. derbere Kryställchen aus Lg., F. 54°. Bleibt leicht überschmolzen. Giebt mit P_2O_5 ein Isonitrilderivat.

Vf. erklärt die B. des Formylanthranilsäureäthylesters aus Anthranilsäuremethylester durch Anlagerung von Natriumäthylat an Formylanthranilsäuremethylester zum gemischten Orthosäureestersalz, $CHO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(OCH_3)(OC_2H_5) \cdot ONa$, welches durch verd. Essigsäure so zerfällt, dafs neben dem Methyl- der Äthylester entsteht.

Acetylanthranilsäuremethylester, $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Acetanhydrid in der Kälte. Weifse, derbe Krystalle aus Lg., F. 100—101° (vergl. ERDMANN, DRP. 113942). — *Acetylanthranilsäureäthylester*, $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch sd. Acetanhydrid. Farblose Nadeln oder Prismen aus Lg., F. 64—65°. — *Benzoylanthranilsäureäthylester*, $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. In Pyridinlsg. durch Benzoylchlorid. Feine, farblose Nadeln aus A. oder derbere aus Lg., F. 98°. — *Benzoylanthranilsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. Farblose Nadeln, F. 100°. (J. pr. Chem. [2] **64**. 70 bis 85. 24/7. [6/7.] Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) RASSOW.

Eug. Theulier, *Eigenschaften der Orangenblütenöle der Ernte 1901.* Vf. teilt die Eigenschaften der in gewöhnlicher Weise, d. h. durch Abdestillation von 1 kg W. pro kg Blüten erhaltenen *Neroliöle* mit. Die zwischen dem 16. Mai u. 2. Juni aus Blüten verschiedener Herkunft in einer Ausbeute von 0,910—1,310‰ gewonnenen Öle hatten D^{15}. 0,869—0,8726, die optische Drehung: +2° 50′ bis +7° 20′, einen Estergehalt von 8,08—14,7% berechnet auf Linalylacetat; die Ermittelung des Gehaltes an Anthranilsäuremethylester nach der von A. HESSE u. O. ZEITSCHEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 296; C. **1901**. I. 630) angegebenen Methode ergab zwischen 0,42 u. 1,10% bei den verschiedenen Ölen wechselnde Resultate. Das Mittel für die untersuchten Öle war 0,7% in Übereinstimmung mit dem von HESSE und ZEITSCHEL angegebenen Resultat. Die Blüten aus Golfe Juan und Vallauris geben die höchste Ausbeute an Öl. Trockenes, warmes Wetter erhöht, Regenwetter vermindert die Ölausbeute. — Eine Probe eines Öles aus den Blüten der süfsen Orange hatte D^{15}. 0,866, $[\alpha]_D = +29° 31'$, Estergehalt (berechnet auf Linalylacetat): 6,35%. Das Öl enthielt keinen Anthranilsäuremethylester. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 762 bis 764. 5/8.) HESSE.

A. Haller und **A. Guyot**, *Synthese des Hexamethyltriamidodiphenylenphenylmethans und des sich von ihm ableitenden Farbstoffes.* Die Arbeit wurde zu dem Zweck unternommen, festzustellen, wie weit die Eigenschaften eines Triphenylmethanfarbstoffes modifiziert würden, wenn man ihm zwei in der o-Stellung zum Methankohlenstoff stehende H-Atome entzieht und ihn dadurch in einen Diphenylenphenylmethan- oder Phenylfluorenfarbstoff verwandelt. Die Darst. des von den Vff. zur Unters. gewählten Diphenylenphenylmethan- oder Phenylfluorenfarbstoffes, des Hexamethyltriamidophenylfluorens, mufste den Beobachtungen von O. FISCHER u. SCHMIDT, STEDER, GRAEBE u. ULLMANN zufolge durch Diazotierung des o-Amidohexamethyltriamidotriphenylmethans (o-Amidoderivat der Leukobase des Krystallvioletts) zu erreichen sein. — In salzsaurer Lsg. bildete sich das Fluorenderivat nicht, vielmehr entstand in schwach salzsaurer Lsg. fast ausschliefslich *o-Oxyhexamethyltriamidotriphenylmethan*, $C_{25}H_{31}ON_3$, feine Nadeln aus A., F. 173°, unl. in wss., l. in alkoh. Kalilauge u. in konz. salzsaurer Lsg. als einziges Reaktionsprod. das *o-Chlorhexamethyltriamidotriphenylmethan*, $C_{25}H_{30}N_3Cl$, feine, weifse Nadeln, F. 170°, swl. in sd. A., ll. in Bzl. und Chlf., liefert bei der Oxydation mittels PbO_2 einen krystallinischen, blauen Farbstoff ohne besonderes Interesse.

Die Diazotierung in schwach schwefelsaurer Lsg. führte gleichfalls zu dem eben

erwähnten o-Oxyhexamethyltriamidotriphenylmethan, dagegen entstand, wenn die Operation in Ggw. von nahezu konz. H_2SO_4 ausgeführt wurde, neben dem o-Oxyderivat in einer Ausbeute von 30—35% das gesuchte *Hexamethyltriamidophenylfluoren*, $C_{25}H_{21}N_3$:

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH<\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ C_6H_3(N[CH_3]_2)(N:N\cdot SO_4H)\end{matrix} =$$

$$N_2 + H_2SO_4 + (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH<\begin{matrix}C_6H_3\cdot N(CH_3)_2\\ C_6H_3\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}.$$

Zur Darst. dieser Verb. löst man 19,4 g o-Amidohexamethyltriamidotriphenylmethan in einer Mischung aus 50 ccm konz. H_2SO_4 u. 30 ccm W., setzt zu der auf 0° abgekühlten Fl. eine Lsg. von 3,45 g $NaNO_2$ in 50 ccm konz. H_2SO_4, läfst die M. ½ Stde. stehen, erhitzt sie auf dem Wasserbade bis zur völligen Zers. der Diazoverb., verd. mit W. und macht in der Kälte mit Natronlauge stark alkalisch. Setzt man während der Neutralisation einige Kubikzentimeter Ä. zu, so fällt der Nd. krystallinisch aus. Man löst ihn zwecks Trennung vom beigemengten o-Oxyhexamethyltriamidotriphenylmethan in 100 ccm A. unter Zusatz von 15 ccm konz. HCl u. versetzt die sd. Fl. mit einer sd. alkoh. Kalilauge bis zur alkal. Rk. Das Phenol bleibt in Lsg., während das Fluorenderivat ausgefällt wird. Feine, weifse Nadeln aus Bzl., F. 214°, swl. in A., wl. in k., zl. in sd. Bzl., geben in alkoh. Lsg. mit Chloranil eine grünblaue Färbung, die auf Zusatz von W. in Blauviolett umschlägt. — Die B. des Hexamethyltriamidophenylfluorens ist nicht auf eine sekundäre Abspaltung von W. aus dem o-Oxyhexamethyltriamidotriphenylmethan zurückzuführen, denn es gelang nicht, aus letzterer Verb. durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 das Fluorenderivat darzustellen.

Durch Oxydation mittels PbO_2 geht das Hexamethyltriamidophenylfluoren in den entsprechenden blauen *Farbstoff* über. Das Chlorhydrat, $C_{25}H_{23}N_3Cl + 2{,}5H_2O$, krystallisiert sehr leicht aus A. + Ä. in langen, starken Kupferglanz zeigenden Nadeln, zl. in h. W., unl. in Kochsalzlsg., lösl. in W. mit blauvioletter, in A. mit grünlichblauer Farbe, verlieren 1,5 Mol. W. bei 100°, das letzte Mol. W. erst bei 160° unter Zers. — Ein Vergleich dieses Farbstoffes mit dem Krystallviolett, von dem er sich nur durch die Fluorenbindung unterscheidet, liefs erkennen, dafs durch die Verkettung der beiden Benzolkerne die Nüance etwas nach Blau verschoben wird, im allgemeinen aber der Farbstoff keine wesentlich anderen Eigenschaften erhält. Der neue Farbstoff ist, wie das Krystallviolett, empfindlich gegen SS. und Alkalien, etwas lichtechter wie dieses; er besitzt eine geringere Affinität zur tierischen u. eine schwache Substantivität gegenüber der pflanzlichen Faser, die gleiche Färbekraft und keine Fluoreszenz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1527; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 750—57. 5/8.) DÜSTERBEHN.

M. Gomberg, *Über dreiwertigen Kohlenstoff.* (*Dritte Arbeit.*) Vf. hat früher bei Einw. von Metallen auf Triphenylchlormethan einen ungesättigten KW-stoff, *Triphenylmethyl* erhalten (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 757; Amer. Chem. J. **25**. 320; C. **1900**. II. 1275; **1901**. I. 1101). In CS_2 oder Bzl. als Lösungsmittel blieb er in Lsg., bei Anwendung von Ä. oder Essigäther schieden sich durchsichtige Krystalle aus. Wie nun gefunden wurde, stellen diese nicht den reinen KW-stoff, sondern seine Verb. mit Ä., resp. Essigäther dar.

Bei Einw. von Zn auf Triphenylchlormethan in absol. Ä. bildet sich eine dunkle, zähe M., und zugleich farblose Krystalle. Die dunkle M., welche im verschlossenen Rohr allmählich völlig verschwindet nach einigen Wochen, ist eine Verb. von Zinkchlorid mit Triphenylchlormethan u. identisch mit der in Bzl.-Lsg. erhaltenen gelben M., welche irrtümlich für eine Verb. von Zinkchlorid mit Bzl. gehalten worden ist.

In Essigäther ist das Doppelsalz ll. und bildet sich daher nicht. Leicht aber entsteht es auch beim Hinzufügen einer Lsg. von Zinkchlorid in Ä. oder Essigäther zu einer solchen von Triphenylchlormethan in Bzl. Dieses Salz krystallisiert nicht, dagegen wurden mit anderen Triphenylhalogenmethanen gut krystallisierende Doppelsalze der Zus. $2(C_6H_5)_3CCl \cdot 3HgCl_2$, $(C_6H_5)_3CBr \cdot 3HgBr_2$, $(C_6H_4CH_3)_3CCl \cdot ZnCl_2$, $(C_6H_4CH_3)_3CCl \cdot HgCl_2$, $(C_6H_4CH_3)_3CCl \cdot FeCl_3$ erhalten, über welche später berichtet werden soll.

Die neben der dunklen M. sich bildenden Krystalle erwiesen sich nicht als Triphenylmethyl, sondern als eine Verb. dieses KW-stoffs mit Ä. der Zus. $2(C_6H_5)_3C + (C_2H_5)_2O$. Bei Anwendung von Essigäther entsteht eine analoge Verb. $2(C_6H_5)_3C + CH_3 \cdot COOC_2H_5$, farblose Krystalle, welche bald hellgelb werden u. beständiger sind als die Äthervb. Es kann noch nicht entschieden werden, ob hier Krystallisations- oder Konstitutionsäther vorliegt. Im ersteren Fall sollte der Ä. im Vakuum über H_2SO_4 fortgehen, was nicht der Fall ist. Liegt die zweite Möglichkeit vor, welche bei der stark ungesättigten Natur des Triphenylmethyls nicht undenkbar ist, so könnte den beiden Verbb. mit Ä., resp. Essigäther folgende Konstitution zukommen:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} C(C_6H_5)_3 \\ C(C_6H_5)_3 \end{matrix} \quad \text{resp.} \quad \begin{matrix} CH_3CO \\ C_2H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} C(C_6H_5)_3 \\ C(C_6H_5)_3 \end{matrix}.$$

Es läge dann ein Fall von vierwertigem Sauerstoff vor. Die Unters. hierüber soll fortgesetzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 496—502. Juli. [29/6.] University of Michigan. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

A. Haller u. H. Umbgrove, *Über neue Derivate der Tetrachlordialkylamidobenzoylbenzoësäure und Tetrachlordialkylamido-m-oxybenzoylbenzoësäure. Die korrespondierenden Dialkylamidoanthrachinone und -oxyanthrachinone.* (Vergl. S. 301.) *Tetrachlornitrosodimethylamidobenzoylbenzoësäure*, $C_{16}H_{10}O_4N_2Cl_4 + H_2O = COOH \cdot C_6Cl_4 \cdot CO \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2](NO) + H_2O$. Man trägt in kleinen Portionen $NaNO_2$ in eine Eg.-Lsg. der Tetrachlordimethylamidobenzoylbenzoësäure ein, läfst das Gemisch einige Zeit stehen, destilliert den Eg. im Vakuum ab, neutralisiert mit Na_2CO_3 und zers. das sich abscheidende Na-Salz in wss. Lsg. durch H_2SO_4. Gelbe Schuppen aus Methylalkohol, F. 129—130°, fast unl. in W., l. in A., wl. in Methylalkohol, verliert sein Krystallw. bei 110° u. schm. dann bei 145°. — *Tetrachlornitrodimethylamidobenzoylbenzoësäure*, $C_{16}H_{10}O_5N_2Cl_4 = COOH \cdot C_6Cl_4 \cdot CO \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2](NO_2)$, dargestellt durch Einw. von rauchender HNO_3 auf eine Eg.-Lsg. der Säure, gelbe Schuppen aus Methylalkohol, F. 147°. — *Tetrachlordiäthylamido-m-oxybenzoylbenzoësäure*, $C_{18}H_{15}O_4NCl_4 = COOH \cdot C_6Cl_4 \cdot CO \cdot C_6H_3[N(C_2H_5)_2](OH)$, dargestellt nach dem Verf. des DRP. Nr. 87068 (C. **96**. II. 613) durch Erhitzen von Diäthyl-m-amidophenol und Tetrachlorphtalsäureanhydrid im Ölbade auf 150°, farblose Krystalle aus A., F. 198°, l. in den AA., ll. in Eg., wl. in Bzl. und Toluol. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 180° zers. sich die S. in Tetrachlorophtalsäure u. Diäthyl-m-amidophenol, welch' letzteres sich mit der unzers. gebliebenen S. zu Tetrachlortetraäthylrhodamin verbindet. Beim Erhitzen der S. mit der entsprechenden Menge Dimethyl-m-amidophenol in Ggw. von konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade entsteht das *Tetrachlordimethyldiäthylrhodamin*, $C_{26}H_{23}O_3N_2Cl_5$, kleine, bronzeviolette Krystalle aus Methylalkohol.

Tetrachlordiäthylamido-m-oxybenzylbenzoësäure, $C_{18}H_{17}O_3NCl_4 = COOH \cdot C_6Cl_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3[N(C_2H_5)_2](OH)$, dargestellt durch Reduktion des Benzoylderivats in Eg.-Lsg. mittels Zn u. HCl, weifse Krystallwarzen aus Methylalkohol, F. 205°. — *Tetrachlordiäthylamidoanthrachinon*, $C_{18}H_{13}O_2NCl_4 = C_6Cl_4 < (CO)_2 > C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2$, dargestellt nach HALLER u. GUYOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1544; C. **98**. II. 210) durch Erhitzen von Tetrachlordiäthylamidobenzylbenzoësäure mit der zehnfachen

Menge konz. H_2SO_4 und Oxydieren des gebildeten Oxanthranols mit $FeCl_3$, lange, dunkelrote Nadeln aus Toluol, F. 144°, l. in Bzl., wl. in den AA., ll. in Eg., bildet ein grün gefärbtes Sulfat, welches sich mit W. rasch zers. — *Tetrachlordiäthylamido-m-oxyanthrachinon*, $C_{18}H_{13}O_3NCl_4 = C_6Cl_4<(CO)_2>C_6H_2[N(C_2H_5)_2](OH)$, dargestellt durch 20 Minuten langes Erhitzen der Tetrachlordiäthylamido-m-oxybenzylbenzoësäure mit der achtfachen Menge H_2SO_4 von 30% Anhydridgehalt und Eingiefsen der Reaktionsm. in k. W., bronzeviolette Schuppen aus Eg. und A., F. 192°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 745—49. 5/8.) DÜSTERBEHN.

Joh. **Möller**, *Über die elektrolytische Reduktion des o-Nitroanthrachinons in alkalischer und des 1,5- und des α-Dinitroanthrachinons in saurer Lösung.* (S. 307.) Die Kathodenlsg. bestand aus einer Lsg. von 1 g der Nitroverb. und 10 g Natriumacetat in 300 g A., die Kathode bildet ein Nickeldrahtnetz. Die Anodenfl. (10% Sodalsg.) war durch ein Diaphragma getrennt, die Stromzuleitung geschah durch eine Platinelektrode. Die Reduktion wurde bei Siedetemperatur des A. bei 6—7 Volt Spannung und 0,9 Amp. auf 1 qdm durchgeführt. Das Ergebnis unterscheidet sich nicht von dem beim Arbeiten in saurer Lsg. Der violette Farbstoff trat nicht auf, doch trat bisweilen eine Grünfärbung auf, für welche es unentschieden bleibt, ob sie von intermediär entstehendem o-Hydroxylaminanthrachinon herrührt. — Bei den Verss. mit 1,5-Dinitroanthrachinon, das nach RÖMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 366) dargestellt wurde, wurde 1 g in 310 g Eg. und 30 g konz. H_2SO_4 gel. Die Anodenfl. war 10% H_2SO_4, die Elektroden bestanden aus Platin. Die Temperatur war 95 bis 100°, die Spannung 3—3,5 Volt, die Stromdichte 1,1 Amp. für den qdm. Das Prod. der Reduktion ist das von RÖMER beschriebene 1,5-Diamidoanthrachinon, welches metallglänzende, tiefrote Nadeln bildet. Die Ausbeute ist gering, als Hauptprod. tritt ein in Natronlauge mit blauer Farbe löslicher Stoff auf. Die unter gleichen Bedingungen durchgeführte Reduktion des α-Dinitroanthrachinons von BÖTTCHER und PETERSEN (LIEBIG's Ann. **160**. 147) ergab unter gleichen Verhältnissen nach Abdestillieren der Kathodenfl., Verd. mit W. und Neutralisieren mit Alkali einen dunkelroten Nd., der vorwiegend aus einem in NaOH mit blauer Farbe l. Stoff und zum geringen Teil aus α-Diamidoanthrachinon bestand. Die in NaOH l. Stoffe sind jedenfalls nicht Diamidodioxyanthrachinone. Es ist zu erwarten, dafs bessere Ausbeuten bei Verwendung von Zinnkathoden erzielt werden. (Z. f. Elektrochemie **7**. 797—800. 8/8. Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. f. analyt. u. techn. Chemie.) BÖTTGER.

Herman Decker, *Über Nitrochinolone und Nitrocarbostyrile.* Es sind in der Litteratur sieben Isomere *Nitrochinolone* beschrieben, während theoretisch nur sechs, und da alle sieben die Nitrogruppe im Benzolring enthalten, nur vier möglich sind. Vf. hat diese Verbb. neu untersucht und auch die Nitrierung der Alkylchinolone u. Nitroalkylchinolone durchgeführt. Dargestellt wurden bisher: (α)-Nitrocarbostyril (F. >320°) und (β)-Nitrocarbostyril (F. 260°) aus α- u. β-Nitro-o-amidozimmtsäure; (γ)-Nitrocarbostyril (F. 280°) aus Carbostyril durch Nitrierung; (δ)-Nitrocarbostyril (F. 165°) aus (δ)-Nitro-α-bromchinolin; (ε)-Nitrocarbostyril (F. 304°) aus (ε)-Nitro-α-bromchinolin und aus ana-Nitrochinolin, ist also ana-Nitrocarbostyril (CLAUS und SETZER, J. pr. Chem. [2] **53**. 293); (ζ)-Nitrocarbostyril (F. 263°) aus ζ-Nitro-α-bromchinolin; o-Nitrocarbostyril (F. 168°) aus m-Nitro-o-amidozimmtsäureamid (von MILLER und KINKELIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1711).

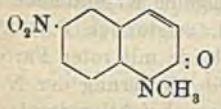
Vf. hat zuerst die p- u. m-Nitroalkylchinolone dargestellt; dann die γ-, δ-, ε- u. ζ-Nitrocarbostyrile zur Identifizierung in die Nitroalkylchinolone übergeführt, ferner Chinoliniumalkylsalze zu Nitrochinolonen oxydiert und schliefslich Alkylchinolone nitriert.

Darstellung der p-Nitroalkylchinolone. *p-Nitrochinolin.* B. Aus

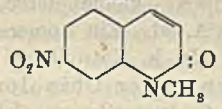
p-Nitranilin nach KNUEPEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 709; C. **96**. I. 967), F. 149°; Ausbeute gut. Sein Jodmethylat (vgl. LA COSTE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 669) liefert, in verd. A. oxydiert, *p-Nitro-N-methyl-α-chinolon*, $C_{10}H_8O_3N_2$ = I. Leichte, hellgelbe Nädelchen aus A., derbe Krystalle aus k. Bzl. F. 222°. Sublimiert teilweise unzers. — *p-Nitro-N-äthyl-α-chinolon*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$. Darst. Aus p-Nitrochinolinjodäthylat. Zarte, hellgelbe Nädelchen aus sd. A., derbe, gelbe Spiefse aus Bzl. F. 183°. Sublimiert fast unzers. — Darstellung der m-Nitroalkylchinolone. *m-Nitrochinolin*, Darst. s. S. 486. — *m-Nitrochinolinjodmethylat* (vergl. CLAUS und MASSAU, J. pr. Chem. [2] **48**. 172), rubinrote Krystalle. Reagiert wie das ana-Nitroprod. — m-Nitro-N-methyl-α-chinolon, $C_{10}H_8O_3N_2$ = II. Darst. Aus dem Nitrochinolinjodmethylat oder -methylsulfat (farblose Krystalle) durch Oxydation. Gelbe Nadeln aus h. A. F. 198—199°. In Bzl. ll. — *m-Nitrochinolinjodäthylat*, $C_{11}H_{11}O_2N_2J$. Prachtvolle, grofse, rubinrote Nadeln aus A. 100 Tle. W. lösen bei 20° 7,93 Tle. — *m-Nitro-N-äthyl-α-chinolon*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$. B. Aus dem Jodäthylat durch Oxydation. Glänzende Nadeln aus warmem A. F. 168—169°.

Mit **N. Kasatkin**. Stellungsnachweis im sogen. (γ)-Nitrocarbostyril. Dargestellt aus Carbostyril durch HNO_3 (vgl. FRIEDLÄNDER und LAZARUS, LIEBIG's Ann. **229**. 245; FREER und KOENIGS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2396). Das Natriumsalz giebt mit Jodmethyl bei 140° im Rohr p-Nitro-N-methyl-α-chinolon, F. 222°, und mit Jodäthyl p-Nitro-N-äthyl-α-chinolon, F. 183°. Die γ-Verb. ist also *p-Nitrocarbostyril (1-Oxy-6-nitrochinolin)* = III.; ein isomeres Nebenprod. wurde nicht beobachtet. — Das Nitrobromcarbostyril vom F. 308—310° (DECKER, J. pr. Chem. [2] **45**. 55) ist dann 2-Oxy-3-brom-6-nitrochinolin = IV.

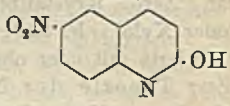
I.



II.

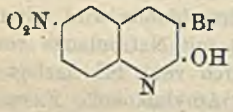


III.

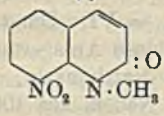


Mit **G. Pollitz**. Darstellung von Alkylchinolonen aus Nitro-α-bromchinolinen. *α-Bromchinoline* gehen beim Kochen mit konz. Salzsäure leicht in Chinolone über (s. J. pr. Chem. [2] **41**. 53). — *(δ)-Nitro-α-bromchinolin*, $C_9H_5O_2N_2Br$, F. 146°, und *(ε)-Nitro-α-bromchinolin*, $C_9H_5O_2N_2Br$, F. 111°, bilden ebenso glatt Nitrocarbostyrile. Da (ε)-Nitrocarbostyril bei der Alkylierung ein Methyl- u. Äthylchinolon vom F. 135° und 166° liefert, bestätigt sich die Angabe von CLAUS und SETZER (J. pr. Chem. [2] **53**. 293), dafs diese Verbb. der ana-Reihe angehören. — *(δ)-Nitrocarbostyril* vom F. 163° liefert, als Natriumsalz mit CH_3J behandelt, ein neues *Nitro-N-methylchinolon*, $C_{10}H_8O_3N_2$, das, weil die m-, p- und ana-Verbb. bekannt sind, als o-Verb. = V. anzusehen ist. Darst. Aus δ-Nitrocarbostyril durch

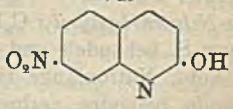
IV.



V.



VI.



sd. Dimethylsulfat und konz. Natronlauge. Zentimeterlange, biegsame, blonde Nadeln aus A. von 50—60%. F. 124—125°. In A., Bzl. etc. ll. Schm. unter sd. W. — *o-Nitro-N-äthylchinolon*, $C_{11}H_{10}O_3N$. B. Durch Jodäthyl. Zarte Nädelchen aus verd. Methylalkohol, grofse Platten aus konzentriertem. F. 92°. Sublimiert. In A., Bzl. etc. sll. — *(δ)-Nitrocarbostyril* ist der Hauptsache nach *o-Nitrocarbostyril* (F. 168°; s. VON MILLER u. KINKELIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1711). Bei der Nitrierung von α-Bromchinolin bilden sich also in normaler Weise das ana-(ε)- und o-(δ)-Nitrobromchinolin. Dagegen ist das dritte von CLAUS und POLLITZ (J. pr. Chem. [2]

41. 42) aus dem rohen Nitrierungsprod. gewonnene sogen. *ζ-Nitrobromchinolin* ein durch Krystallisation nicht trennbares Gemisch von ana- und o-Verb., denn bei der Überführung in das Methylchinolon erhält man ein Prod., das aus salzsaurer Lsg. mit W. gefällt, sich in ana- und o-Nitromethylchinolon trennen läfst. Die ζ-Verbb. sind also zu streichen.

Nitrierung von Chinolinalkyliumsalzen. *Chinolinmethylsulfat* (sehr zerfliefsliche Nadeln) bildet mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte ein ana-Nitroprod., das mit Ferricyankalium in *ana-Nitromethylchinolon*, F. 166°, übergeht. Das o-Prod. entsteht nicht; wahrscheinlich verhindert das Methyl am Stickstoff die Besetzung der o-Stellung.

N-Methylchinolon wird von HNO_3 (D. 1,4) bei 50—60° ausschliefslich in p-Nitro-N-methyl-α-chinolon, F. 222°, übergeführt. Bei längerem Stehen mit Salpeterschwefelsäure oder beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure entsteht ein Gemenge von Mono-, Di- und Triderivaten, aus welchem das Dinitroprod. sehr schwer zu isolieren ist; die Triderivate erhält man leicht rein durch energische Nitrierung der Mono- u. Dinitroverb. — *Trinitromethylchinolon*, $C_{10}H_6O_7N_4 = C_9H_3(NO_2)_3ON \cdot CH_3$. Schöne, glänzende, hellgelbe Nadeln aus viel sd. Bzl. oder Xylol. F. 208 bis 210°. Nur in konz. SS. ll.; l. in mehr als 100 Teilen sd. Bzl. oder Xylol. Beim Verdunsten der Lsgg. erhält man Nadeln mit Krystallkohlenwasserstoff, die leicht verwittern.

N-Äthylchinolon liefert mit HNO_3 (D. 1,4) *p-Nitro-N-äthyl-α-chinolon*, $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_9H_5(NO_2)O \cdot N \cdot CH_3$. Hellgelbe Nädelchen, F. 183°; identisch mit dem Prod. aus Nitrocarbostyril. — *Trinitroäthyl-α-chinolon*, $C_{11}H_8O_7N_2 = C_9H_3(NO_2)_3ON \cdot CH_3$. B. Durch energische Nitrierung von Äthylchinolon oder seinem Mono- u. Dinitroderivat. Zartes Krystallpulver aus A., kleine, derbe, dunkelgelbe Kryställchen aus Bzl. oder Xylol. F. 224°. In h. A. wl. Ein isomeres Prod. zeigte den F. 173° u. krystallisierte mit oder ohne Bzl. In h. Natronlauge sind beide mit roter Farbe l.

Zur Theorie der Nitrierung der Chinolone. Die Nitrierung der N-Alkylchinolone verläuft wie die des Carbostyrils mit viel gröfserer Leichtigkeit als die des Chinolins, und es entsteht nur das p-Nitroprod. Chinolin verhält sich bei der Nitrierung etwa wie α-Nitronaphtalin, Carbostyril und die Chinolone wie 1-Nitro-2-oxynaphtalin.

Nitrierung der m-Nitrochinolone. *m-Trinitro-n-methyl-α-chinolon*, $C_{10}H_6O_7N_4 = C_9H_3(NO_2)_3ON \cdot CH_3$. B. Aus m-Nitromethylchinolon durch HNO_3 (D. 1,5) auf dem Wasserbad. Ausbeute 50%. Prachtvolle, grofse, orangegelbe, mefsbare Krystalle aus dem Nitrierungsgemisch durch 1 Vol. W. F. 249° (von 200° an beginnende Zers.). In Bzl. u. Toluol swl. — *m-Trinitro-N-äthylchinolon*, $C_{11}H_8O_7N_4$. Darst. wie bei der Methylverb. Prächtige, mefsbare, zusammengewachsene Tafeln aus Salpetersäure. F. 237° unter Zers. Beide Verbb. sind in w. Natronlauge mit orangeroter Farbe l.

m-Nitrocarbostyril, $C_9H_6O_3N_2$ = VI. Darst. m-Nitrochinolin wird mit unterchloriger S. behandelt und das farblose Anlagerungsprod. mit Natronlauge von 5% zers.; konz. Natronlauge fällt das Natriumsalz, das durch verd. SS. zerlegt wird. Glänzende, hellgelbe, zerbrechliche Nadeln aus 1000 Tln. Amylalkohol. F. ca. 340°. Sublimiert teilweise unzers. In den gebräuchlichen organischen Mitteln swl.; 100 Tle. Bzl. l. 0,001 Tl. Natriumsalz, goldgelbe, weiche, glänzende Nadeln; verliert bei 120° Krystallwasser und wird orange; in schwacher w. Natronlauge zl.

Konstitution des (α)- und (β)-Nitrocarbostyrils. Aus o-Amidozimmtsäure entstehen zwei Nitroprodd. (Friedländer und Lazarus, Liebig's Ann. **229**. 242) und aus diesen die beiden Nitrocarbostyrile. *(α)-Nitrocarbostyril* ist identisch mit der vom Vf. hergestellten m-Verbindung, und die zugehörige (α)-S. ist demnach 4-Nitro-2-amidozimmtsäure, F. 240°. — *(β)-Nitrocarbostyril* ist entweder

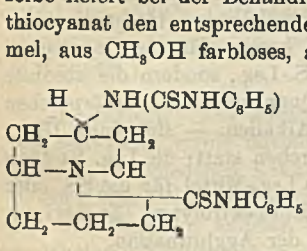
verunreinigtes p-Nitrocarbostyril, oder die Nitrogruppe steht in dem Pyridinring, und die zugehörige S. ist dann eine in der Seitenkette substituierte Amidozimmtsäure.

FF. der Benznitrocarbostyrile und -alkylchinolone:

	o-NO_2	m-NO_2	p-NO_2	ana-NO_2
Carbostyrile	168°	340°	280°	304°
Methylchinolone	124°	199°	222°	167°
Äthylchinolone	93°	168°	183°	135°

(J. pr. Chem. [2] **64**. 85—101. 24/7. [Juni.] Moskau. Chem. Univ.-Lab. Abtlg. von Prof. Markownikoff.) Rassow.

A. Piccinini und **G. Cortese**, *Studien über die Reduktion des Granatoninoxims und des Methylgranatonins.* I. Granatoninoxim, $C_8H_{14}ON_2$. Dasselbe, ganz analog wie das Oxim des Methylgranatonins (vgl. Piccinini und Quartaroli, Gaz. chim. ital. **29**. II. 117; C. **99**. II. 828) bereitet, stellt eine M. farbloser Kryställchen, F. 199°, bei etwa 180° erweichend, dar. Liefert, in wenig W. gel., auf Zusatz einer 10%ig. Na_2CO_3-Lsg. mit C_6H_5COCl das entsprechende *Benzoylderivat*, $C_{22}H_{22}O_3N_2$, aus A. glänzende Blättchen, F. 165°, u. in wss. HCl-Lsg. mit Pikrinsäure ein Pikrat, $C_8H_{14}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Nadeln, ll. in A. und Ä., F. 230°, bei 215° etwas sich zers. Bei der Reduktion verhält es sich ganz analog dem Methylgranatoninoxim, d. h. mit Na und Amylalkohol bildet es das *ψ-Granatylamin*, $C_8H_{16}N_2$, aus PAe. kleine, farblose, hygroskopische Prismen, F. 125°, die begierig an der Luft CO_2 anziehen. Dasselbe liefert bei der Behandlung in alkoh. Lsg. mit der gleichen Menge Phenylisothiocyanat den entsprechenden *Phenylthioharnstoff*, $C_{22}H_{26}N_4S_2$, nebenstehender Formel, aus CH_3OH farbloses, amorphes Pulver, F. 216°. Pikrat, $C_{20}H_{22}O_{14}N_8$, kleine, gelbe, prismatische Krystalle, wl. in A., zwischen 230 bis 247° sich zersetzend. Pt-Salz, hellgelbe Prismen, F. 256°. Au-Salz, gelbe Prismen, F. 208° unter geringer Zers., wl. in W. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam u. Essigsäure entsteht ein Gemisch der beiden isomeren Granatylamine, aus dem durch fraktionierte Krystallisation ihrer Golddoppelsalze das leichter l. Au-Salz des *Granatylamins*, $C_8H_{16}N_2 \cdot (HAuCl_4)_2$, goldgelbe, lange, fadenförmige Krystalle, F. 238—239°, gewonnen wurde.



II. Methylgranatonin. Mit Zn und Essigsäure, Sn + HCl, Na + Amylalkohol geht dasselbe vollständig in *Methylgranatolin*, F. 100°, über, dagegen liefert es (10 g) mit W. (50 ccm) und überschüssigem 4%ig. Natriumamalgam neben Methylgranatolin ein *Pinakon* des *Methylgranatonins*, $C_{18}H_{36}O_2N_2$, aus A. farblose, nadelförmige Prismen, F. 248°, wl. in W., Bzl. u. Ä. Au-Salz, $C_{18}H_{36}O_2N_2(AuHCl_4)_2$, aus sd. W. kleine, gelbe Prismen, F. 229°. Pt-Salz, kleine Prismen, bei etwa 260° sich zers. unter B. einer bei 285° schm. M. Pikrat, $C_{30}H_{42}O_{16}N_8$, aus wss. A. gelber Nd., bei 260° sich zers. — Das Pinakon fällt aus wss. $AgNO_3$-Lsg. Silberoxyd; sein Chlorhydrat bildet mit $HgCl_2$ ein Chlormerkurat, dünne Nadeln, F. 247°, und giebt auch mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Jodkaliumjodür u. Quecksilberjodkalium charakteristische Ndd. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 561—70. 27/7. [1/4.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) Roth.

Physiologische Chemie.

Em. Bourquelot u. **H. Hérissey**, *Über die Zusammensetzung des Eiweifses in dem Samen von Phoenix canariensis und über die chemischen Erscheinungen, welche*

die Keimung dieses Samens begleiten. Die Samen von Phoenix canariensis Hort. enthalten ein Horneiweifs u. aufser einem kleinen Embryo 9,8 % W. und 8,62 % Fett. Bei der Hydrolyse der gepulverten Samen durch H_2SO_4 von steigender Konzentration entstand als Hauptprod. *Mannose.* Aus der Widerstandsfähigkeit des Eiweifses gegen schwache Hydrolyse ergiebt sich, dafs die Mannose nicht aus einem einzigen Mannan, sondern aus Mannanen verschiedener Kondensation entsteht, die zum Teil nur durch das BRACONNET-FLECHSIG'sche Verf. hydrolysiert werden können. Eine vollständige Hydrolyse sämtlicher Mannane in einer einzigen Operation gelingt in folgender Weise: Man mischt 100 g gepulverte Samen mit 150 g 70 %ig. H_2SO_4, läfst das Gemisch 12—15 Stunden stehen, verd. darauf mit W. auf 2000 ccm und erhitzt die M. $1^1/_2$ Stunden im Autoklaven auf 110°. Es entstehen hierbei bis zu 60 % Mannose, die aus dem Filtrat in bekannter Weise als Hydrazon isoliert werden können. Es ist dies ein sehr einfacher, bequemer Weg zur *Darst. von Mannose.* — Weitere Verss. haben ergeben, dafs beim Keimen der Samen von Phoenix canariensis ein l. Ferment entsteht, welches das Mannan des Eiweifses unter B. von Mannose zu hydrolysieren vermag, dafs ferner dieses Ferment in das Eiweifs eindringt, und dafs endlich die produzierte Mannose bei der B. der Kotyledonen verbraucht wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133.** 302—4. [29/7.*].) DÜSTERBEHN.

E. **Hédon**, *Über die Affinität der roten Blutkörperchen zu den Säuren und Alkalien und über die durch diese Agenxien bewirkten Veränderungen in der Widerstandsfähigkeit der ersteren gegenüber dem Solanin.* Die durch Zentrifugieren und wiederholtes Waschen von dem Serum vollständig befreiten roten Blutkörperchen sind im stande, in isotonischer Salzlsg. enthaltene SS. auf sich zu fixieren, ohne Zerstörung zu erleiden: bei richtiger Wahl der Mengenverhältnisse bleibt die überstehende Fl. farblos und reagiert nicht sauer. Hierbei kommt für das Unversehrtbleiben der Blutkörperchen nicht die Konzentration der S.-Lsg., sondern die absolute S.-Menge, bezw. deren Verhältnis zu dem angewendeten Quantum roter Blutkörperchen in Betracht. Das Gleiche gilt für saure Salze und für Alkalien. — Bei einem Überschufs des Reagens findet eine Zerstörung der Blutkörperchen statt: die Lsg. ist dann rot gefärbt und reagiert nicht mehr neutral. Werden als Lsg.-Mittel für die SS. oder Alkalien statt der isotonischen Salzlsg. Lsgg. von Nichtelektrolyten (Zucker) angewandt, so zeigen die Blutkörperchen die Erscheinung der Agglutination.

Die mit SS. (oder sauren Salzen) imprägnierten roten Blutkörperchen sind gegen eines der stärksten hämolytischen Gifte, das Solanin, viel widerstandsfähiger, als normale Erythrocyten. Solaninmengen, welche sonst augenblicklich ein Lackfarbigwerden des Blutes hervorrufen, sind bei Ggw. von etwas S. oder, wie auch schon POHL gezeigt hat, von etwas saurem Natriumphosphat unwirksam. Es handelt sich hierbei nicht etwa um eine Veränderung des Solanins; denn dasselbe behält normalen Blutkörperchen gegenüber seine giftigen Eigenschaften. — Umgekehrt befördern die Alkalien die hämolytische Wirkung des Solanins; bei Ggw. von Alkali verursachen bereits hypotoxische Lsgg. des letzteren ein Lackfarbigwerden des Blutes. Die roten Blutkörperchen werden also gegen das Solanin durch die SS. immunisiert, durch die Alkalien sensibilisiert, und zwar nicht infolge einer Veränderung des Giftes, sondern infolge einer solchen der Blutkörperchen selbst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133.** 309—12. 6/8. [29/7.*].) BURIAN.

P. A. **Levene**, *Mitteilung über die Analyse von Nukleïnsäuren, welche aus verschiedenen Quellen erhalten sind.* Vf. hat einige nach der kürzlich (S. 492) von ihm beschriebenen Methode erhaltenen Paranukleïn- und Nukleïnsäuren analysiert. Von Paranukleïnsäuren wurden die des Vitellins (I.) und die des Ichtulins (II.) der Stockfischeier, von Nukleïnsäuren die aus dem Pankreas (III.) und dem Sperma (IV.) des Stockfisches und eine aus Bacillus tuberculosis erhaltene (V.) untersucht.

Prozente	I.	II.	III.	IV.	V.
C	32,31	32,56	36,50	36,73	38,78
H	5,58	6,00	4,69	5,12	6,32
N	13,13	14,00	16,70	16,78	9,42
P	9,88	10,34	—	—	—
P_2O_5	—	—	20,16	20,47	29,40

Bei der Fällung der Nukleïnsäuren direkt aus dem Zellgewebe, wird zugleich Glykogen gefällt. Beide Verbb. können durch Kupferchlorid getrennt werden, da die Nukleïnsäure eine in W. unl., das Glykogen dagegen eine in W. l. Kupferverb. giebt. Vf. erhielt durch diese Methode Glykogen aus dem Pankreas und eine glykogenartige Substanz aus Bacillus tuberculosis. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 486—87. Juli. [18/5.].) FAHRENHORST.

P. Hardy, *Zusammensetzung der Kuhmilch in den einzelnen Stadien des Melkens.* Es ist bekannt, dafs die Milch während des Melkens an Fettgehalt zunimmt, so dafs Anfangs- und Endmilch um mehrere Prozente Fett differieren können. Bei einem vom Vf. kontrollierten Melkvers. an einer Kuh enthielt der erste Liter 3,5 % Fett, der zweite: 3,75 % Fett, der dritte: 3,8 %, der vierte: 4,2 %. Die Trockensubstanz stieg von 11,85 % auf 12,25 %, die Asche von 0,72 % auf 0,74 %. Eine andere Kuh gab ebenso 2,8—4,15—4,25—5,1 % Fett, 11,75—13,66 % Trockensubstanz, u. 0,72 bis 0,74 % Asche. Bei einer dritten Kuh, wurde die Milch halbliterweise abgemolken u. enthielt 2,2—2,9—3,5—3,75—3,8—3,9—4,65 % Fett. Die Trockensubstanz stieg von 10,52 auf 12,70 %, die Asche von 0,74 auf 0,75 %. Das Serum ändert sich nicht. (Bulletin de l'association belge des chimistes **15**. 228—29. Juni. [29/3.*] Staats-Lab. in Louvain.) WOY.

H. Strauſs, *Die molekuläre Konzentration des Schweiſses.* Die Konzentration des Schweiſses wurde mittels der Gefrierpunktserniedrigung a. bei Nichtnephritikern, aber an verschiedenen Krankheiten leidenden Personen zu $\Delta = -0{,}13^0$ bis $-0{,}64^0$, b. bei (chron.) Nephritikern zu $\Delta = -0{,}23$ bis $-0{,}56^0$ gefunden. Sie liegt also, ähnlich wie diejenige anderer Sekrete (Magensaft, Speichel) und im Gegensatz zu der molekularen Konzentration von Milch und n. Harn, meist unterhalb von Δ des Blutserums. Da für Beurteilung dieser Zahlen die Kenntnis des NaCl von hohem Werte ist, so hat auch Vf. dieses im Schweiſse bestimmt. Derselbe beobachtete ebenso wie HARNACK ein Schwanken des NaCl-Gehaltes des Schweiſses; letzterer war jedoch meist nicht so hoch, als ihn andere fanden. Er lag in der Regel unter 0,5 %. (Fortschr. Medic. **19**. 549—52. Berlin. III. Med. Klin.) PROSKAUER.

S. Dzierzgowski und **S. Salaskin**, *Über die Ammoniakabspaltung bei der Einwirkung von Trypsin und Pepsin auf Eiweiſskörper.* Da alle älteren Angaben über Ammoniakabspaltung aus dem Eiweiſs bei dessen peptischer und tryptischer Verdauung auf Verss. beruhen, die mit unzuverlässigen Methoden ausgeführt sind, haben Vff. die Frage nochmals untersucht, und zwar unter Anwendung des NENCKI-ZALESKI'schen Verf. zur NH_3-Bestimmung unter Benutzung natürlicher Verdauungssäfte. Um Bakterienwirkung auszuschlieſsen, wurden die letzteren durch CHAMBERLAND-Filter filtriert und mit dem zu verdauenden Eiweiſskörper (unter Zusatz von Chlf.) in sterilisierte Gefäſse eingeschmolzen. — Es ergab sich, dafs sowohl bei der peptischen wie bei der tryptischen Verdauung von Fibrin, gekochtem Eiereiweiſs, krystallisertem Eieralbumin und Caseïn NH_3 entsteht. Die gebildete NH_3-Menge ist bei den verschiedenen Eiweiſsstoffen verschieden; sie ist in allen Fällen gröſser als bei bloſser Digestion mit verd. S. oder verd. Alkali ohne Ferment, aber stets niedriger

als das bei der totalen S.-Spaltung des betreffenden Eiweifskörpers entstehende NH_3-Quantum. Die bei protrahierter Verdauung eines Eiweifsstoffes abgespaltene NH_3-Menge entspricht also niemals dem gesamten „Amid"-N desselben. (Centr.-Bl. f. Physiol. **25**. 249—54. 3/8. [1/7.] St. Petersburg. Chem. Abteil. des Inst. f. experim. Medizin.) BURIAN.

Rudolf Höber, *Über Resorption im Darm.* Dritte Mitteilung. In der vorhergehenden Mitteilung (PFLÜGER's Arch. **74**. 246; C. **99**. I. 851) hat Vf. gezeigt, dafs bei den Salzen und den Kohlehydraten die Resorptionsgeschwindigkeit ihrer Diffusionsgeschwindigkeit parallel geht, dafs dagegen andere Substanzen, wie Harnstoff u. besonders A., welche bekanntlich in lebende Protoplasten einzudringen vermögen (OVERTON), viel rascher resorbiert werden, als nach ihrer Diffusionsgeschwindigkeit zu erwarten ist. Hieraus hatte Vf. geschlossen, dafs die erstgenannten Stoffe bei der Resorption im Darmkanal blofs durch die (toten) Intercellularsubstanzen passieren, während Stoffe, wie der Harnstoff und der A., direkt in die lebenden Epithelzellen aufgenommen werden.

Für beide Arten der Aufnahme von Stoffen in die Darmwand ist es Vf. jetzt gelungen, den direkten Beweis zu erbringen. Mit gewissen Farbstoffbasen läfst sich nämlich eine Färbung der lebenden Darmepithelien erzielen, wobei dieselben mit gefärbten Granulis ganz erfüllt erscheinen. Hier handelt es sich um intraepitheliale Aufnahme in die Zelle selbst. Behandelt man nun das gefärbte Epithel mit einem Stoff, welcher, wie das Ammoniummolybdat, nur interepithelialer Resorption fähig ist und den vorher aufgenommenen Farbstoff zu fällen vermag, so bildet sich allmählich ein interepitheliales Maschenwerk von Farbstoffndd., welches die gänzlich entfärbten Epithelzellen allenthalben umschliefst. Das Fällungsmittel diffundiert eben nur in die Intercellularsubstanzen u. bildet zunächst mit dem dort befindlichen Farbstoff Ndd. Dadurch wird aber das Gleichgewicht in der Verteilung des Farbstoffs gestört; es diffundiert gelöster Farbstoff aus den Epithelzellen in die Intercellularsubstanz, der dort wieder niedergeschlagen wird, und so fort, bis Entfärbung der Zellen eingetreten ist. Werden die gefärbten Zellen vor der Behandlung mit Ammoniummolybdat getötet, so dafs das letztere nunmehr in die Zelle selbst eindringen kann, so erscheint nicht das intercellulare Netzwerk, sondern die ursprüngliche Granulafärbung bleibt erhalten. Wie Ammoniummolybdat verhalten sich noch Ammoniumpikrat, Platinchlorid, Kaliumplatinchlorid, Tannin. Dagegen konservieren andere Farbstofffällungsmittel, wie Sublimat, Pikrinsäure und Goldchlorid, ohne weiteres die ursprüngliche Färbung, wahrscheinlich, weil sie nicht blofs in die Intercellularsubstanz, sondern auch in den Protoplasen selbst einzudringen vermögen. (PFLÜGER's Arch. **86**. 199—214. 7/8. Zürich. Physiol. Inst. d. Univ.) BURIAN.

Ferd. Klug, *Über Proteïnochrom.* Das Proteïnochromogen zu isolieren, ist bisher nicht gelungen, sondern es wurden stets nur dessen Cl- oder Br-Verbb. untersucht. Vf. vermochte es nun, auf folgende Weise das *Proteïnochrom* selbst darzustellen: 30 Stück Pankreas wurden der Selbstverdauung überlassen u. das filtrierte Verdauungsgemisch eingeengt und mehrmals mit A. ausgezogen. Die vereinigten alkoh. Extrakte wurden abgedampft und der teerartige Rückstand so lange mit Ä. geschüttelt, bis in den Ä. nichts mehr überging. Die unter dem Ä. befindliche M. wird durch das Schütteln mit Ä. in drei Schichten getrennt: als unterste Schicht eine schwarzbraune, dickflüssige M., welche die Rk. mit Cl-W. sehr stark giebt; darüber eine blafsgelbe Schicht, welche jene Rk. schwächer zeigt; und hierauf eine farblose, feinflockige Lage, welche Leucin und Tyrosin enthält u. die Rk. mit Cl-W. gar nicht giebt. Die unterste, das Proteïnochrom enthaltende Schicht wurde nun nochmals mit Ä. geschüttelt und zentrifugiert, abermals die unterste Lage von dem

Überstehenden getrennt und getrocknet. Das so erhaltene Proteïnochrom ist sehr hygroskopisch, hat aromatischen Geruch und ist — im Gegensatz zu den bisher untersuchten, offenbar verunreinigten Cl- u. Br-Verbb. — schwefelfrei. Es ist ll. in W. mit rotgelber Farbe, die durch SS. dunkler wird, unl. in Ä., Chlf., PAe. und Bzl. Es wird durch $HgCl_2$, $AgNO_3$, basisches Bleiacetat, Tannin und Phosphorwolframsäure gefällt, giebt weder Biuret-, noch Xanthoproteïnrk., wohl aber sehr starke Rk. mit Cl-W. (Tryptophanrk.). Es ist diffusibel. Seine Zus. entspricht ungefähr der Formel $(C_4H_8O_2N)_x$. — Die Cl-Wasserrk. fällt bei tryptischer Verdauung von Gelatine u. von gekochtem Eiereiweifs negativ, bei solcher von rohem Eiereiweifs schwach positiv aus; hierauf folgen in aufsteigender Reihe: Alkalialbuminat, Serumalbumin, Globulin und Fibrin. (Pflüger's Arch. **86**. 194—98. 7/8. Budapest. Physiolog. Inst. d. Univ.) Burian.

G. Carrière, *Einflufs des Lecithins auf den Stoffwechsel.* Wird normalen Kindern Lecithin gereicht, so tritt eine ansehnliche Zunahme des Körpergewichtes und der Körperlänge ein. Diese Zunahme wird aber mit der Gewöhnung an das Lecithin allmählich immer kleiner. Im Blute zeigt sich eine Vermehrung der Erythrocyten und der Hämatoblasten, während die Zahl der Leukocyten und der Hämoglobingehalt des Blutes nur wenig beeinflufst werden. Im Harn stellt sich eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes und des N-Gehaltes ein, welche aber allmählich wieder Normalwerten Platz macht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 314—16. 6/8. [29/7.*] Paris.) Burian.

Siegfried Rosenberg, *Über die Beziehungen zwischen Galle und Hippursäurebildung im tierischen Organismus.* Entgegen den Angaben von Zimmermann (S. 45) konnte Vf. in Übereinstimmung mit Kühne u. Hallwachs, sowie mit Bunge und Schmiedeberg feststellen, dafs auch der absol. gallenfreie Organismus im stande ist, aus Benzoësäure Hippursäure zu bilden. Es mufs daraus gefolgert werden, dafs nicht die Galle allein die Quelle für das zur Hippursäuresynthese nötige Glykokoll sein kann, sondern dafs für dasselbe noch eine andere Quelle im Organismus vorhanden sein mufs. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **22**. 696—98. Berlin. Tierphysiol. Inst. Landw. Hochschule.) Proskauer.

H. Lichtenfelt, *Über den Nährstoffbedarf beim Training.* Aus Unterss., welche Atwater u. Bryant über den kalorischen Wert und die Zus. der Nahrung der Bootsmannschaften der Universitäten Yale und Harvard ausgeführt haben, berechnet Vf., dafs von einem an Muskelarbeit noch nicht gewöhnten Körper im Training vorwiegend N-freies Material verbraucht wird, während ein an Anstrengung bereits gewöhnter Körper bei der Muskelarbeit mit viel weniger Kohlehydraten auskommt, dafür aber einen gröfseren Eiweifsbedarf besitzt. Die praktische Folgerung hieraus ist die, dafs beim Training in der ersten Zeit hauptsächlich Kohlehydrate gereicht werden sollen, nach Gewöhnung an die Arbeit aber eine Erhöhung der Eiweifszufuhr Platz greifen soll. — Ferner zeigt Vf. auch an zwei Athleten durch Unters. der N-Ausscheidung im Harne derselben, dafs der an dauernde schwere Körperarbeit gewöhnte Organismus einen hohen Eiweifsumsatz aufweist. (Pflüger's Arch. **86**. 177—84. 7/8.) Burian.

H. Lichtenfelt, *Über die Verwertung des Eiweifses in der Nahrung.* Gewöhnlich wird angenommen, dafs für die Ausnützung des Eiweifses im Darmkanal vor allem die Art des Eiweifses und die Form, in der es gereicht wird, von Bedeutung ist. Vf. zeigt nun durch Zusammenstellung zahlreicher von verschiedenen Autoren herrührender Zahlenangaben, dafs jene Faktoren nicht ausschliefslich die Verwertung des Eiweifses bestimmen. Der Körper sucht, gleichviel, ob es sich um vegetabilisches

oder animalisches Eiweifs in welcher Form immer handelt, stets eine möglichst grofse Ausnutzung zu erreichen. Bei einer Erhöhung der Eiweifszufuhr steigt die Ausnutzung nicht proportional der ersteren, sondern in noch stärkerem Mafse an. Nur wenn die Zufuhr sehr grofs wird, wird der Überschufs durch die Fäzes entfernt. (PFLÜGER's Arch. **86**. 185—93. 7/8.) BURIAN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

P. A. Levene, *Die chemische Natur der Enzyme.* Proteïne werden durch Trypsin so weit verdaut, dafs das Prod. keine Biuretrk. mehr giebt, während nach GULEWITSCH das Enzym auf stickstoffhaltige Körper nicht eiweifsartiger Natur nicht einwirkt. Nukleoproteïne werden nach POPOW zers. unter Abspaltung ihres P als Phosphorsäure. Vf. hat daher versucht, mit Hilfe der Trypsinverdauung festzustellen, ob Enzyme Eiweifskörper oder, wie kürzlich FRIEDENTHAL annahm, Nukleoproteïne sind.

Verss. mit Pankreas zeigten zunächst, dafs Trypsin sowohl die Nukleïnverbb., als auch die Proteïne völlig zu zers. vermag. Es wurde Pankreassaft, nach Zusatz von Na_2CO_3 u. Chlf., für mehrere Monate der Selbstverdauung überlassen. Die Lsg. zeigte keine Biuretrk., enthielt allen P in Form von Phosphorsäure u. besafs keine proteolytische Wirkung. Es wurde dann Trypsin kürzere Zeit von 3—6 Wochen der Selbstverdauung unterworfen. Die Lsgg. gaben zum Teil sehr schwache Biuretrk., zeigten noch proteolytische Wirksamkeit und enthielten nur Spuren von Nukleïnverbb. Die Resultate sprechen gegen die Nukleoproteïnnatur des Trypsins. Dagegen läfst die Thatsache, dafs nur die Lsgg. aktiv waren, welche Biuretrk. gaben, auf die Proteïnnatur schliefsen. Allerdings war in einigen Fällen die Biuretrk. kaum wahrnehmbar, die Lsg. des selbstverdauten Trypsins enthielt aber noch das aktive Enzym. Die Unters. soll auf andere Enzyme ausgedehnt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 505—8. Juli. [18/5.].) FAHRENHORST.

F. W. T. Hunger, *Oxydase- und Peroxydasereaktion.* Der Nachweis oxydierender Enzyme mittels der Guajak-H_2O_2-Rk. mifslingt häufig infolge Ggw. von gewissen Stoffen, zu denen in erster Linie die Gerbstoffe gehören. Wie Vf. bei der Unters. der oxydierenden Enzyme der Kokosmilch und des Zuckerrohrs feststellte, verhindern indessen auch noch andere Substanzen die Rk. In der inneren Fl. der Kokosfrüchte ist ein Zucker (nicht Saccharose) enthalten, der bei der Milch aus jungen Früchten die Rk. völlig verhindert, bei der aus reifen Früchten nur undeutliche, bald verschwindende Rk. eintreten läfst. Schlägt man die Enzyme mit 95%ig. A. nieder, filtriert und löst in W., so ergiebt sich eine starke Rk., die nach vorherigem Zufügen von Glykose jedoch ausbleibt. Bei der Milch sehr alter, ungekeimter Früchte, in denen der Zucker völlig in Fett umgewandelt ist, tritt die Rk. auch direkt in intensiver Weise auf. Den reduzierenden Einflufs der Glykose hat Vf. auch für die Zuckerrohroxydasen nachgewiesen. Die Vegetationsspitzen, die nach RACIBORSKI die stärkste Reaktion geben, sind nach WENT vollkommen glykosefrei. Auch einige andere Reduktionsmittel (H_2S, HCN, Pyrogallolsäure, Hämatoxilin, Brasilin) beeinträchtigen die Oxydasereaktion, ebenso schwache Säure, doch erfolgt nach ihrer Neutralisation wieder Blaufärbung. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **19**. 374—77. 30/7. [Mai.] Buitenzorg.) MACH.

George Harris Morris, *Über die vereinigte Einwirkung von Diastase und Hefe auf Stärkekörner.* (J. Chem. Soc. London **79**. 1085—89. August. — C. **1901**. II. 436.) FAHRENHORST.

U. Gayon u. E. Dubourg, *Neue Untersuchungen über das Mannitferment.* Vff.

haben früher (Ann. Inst. Pasteur **8.** 108; C. **94.** I. 787) über einen Mikroorganismus berichtet, dessen Enzym aus Lävulose Mannit erzeugt, u. haben dessen Einw. auf invertierten Zucker u. Traubenmost beschrieben. In der vorliegenden Abhandlung ergänzen sie ihre damaligen Angaben, indem sie untersuchten, wie sich das Ferment gegenüber den Hexosen, Saccharosen und Pentosen verhält. Das von Vff. studierte Ferment gab nur mit Lävulose Mannit; mit allen anderen Zuckerarten, die es angriff, lieferte es A. Überall erzeugte es CO_2, Essig-, Milch-, Bernsteinsäure und Glycerin. Die B. von A. durch die Mikroben, welche den Hefen u. Schimmelpilzen eigen ist, wurde zuerst von DUCLAUX beobachtet. Dieser stellte die Ggw. von A. unter den Stoffwechselprodd. von Tyrothrix claviformis und Actinobakter polymorphus in Milchzuckerlsg. fest. Seitdem ist die Produktion von A. durch eine grofse Anzahl von Bakterien konstatiert worden. — Das Mannitferment unterscheidet sich von allen diesen Mikroorganismen dadurch, dafs es sich nicht indifferent verhält gegenüber Zuckerarten und Alkoholen, und dafs es die gleichen Prodd. mit verwandten Verbb., z. B. mit Glucose und Galaktose, Saccharose und Laktose liefert. Stets bildet das Mannitferment Glycerin und Bernsteinsäure gleichzeitig, wogegen von diesen beiden Verbb. nur die letztere als Stoffwechselprod. anderer Mikroben, z. B. der Kulturen von Bac. aethaceticus oder des Pneumococcus angegeben zu werden pflegt.

Das gleichzeitige Auftreten von A., CO_2, Glycerin und Bernsteinsäure, in fast dem gleichen Verhältnisse wie bei der n. alkoh. Gärung, zeigt, dafs ein Teil des Zuckers sich so zers., wie es von der Bierhefe angenommen wird; aber es erleidet nicht die gesamte Zuckermenge diese Zers., ein Teil davon spaltet sich in Essig- u. Milchsäure, und es entsteht nie eine dieser beiden Säuren allein. Die Zuckerarten, welche nach FISCHER mit Hefe direkt vergären können, sind durch das Mannitferment zerlegbar (d-Fruktose, d-Glucose, d-Galaktose und d-Mannose). Von diesem Standpunkte aus ist das analytische Vermögen des Mannitfermentes mit demjenigen von Saccharomyces vergleichbar; es ist sogar noch stärker als dieses, denn es zerlegt das Sorbosemolekül und wirkt sogar auf Pentosen ein, während die Hefe nur die Zuckerarten mit C_3, H_6, C_{12} u. C_{18} vergärt. Von den Pentosen wird die l-Xylose leicht in Essigsäure u. Milchsäure zerlegt, und es ist wohl auch nicht ausgeschlossen, dafs unter gewissen Bedingungen die Isomeren der Xylose durch das Mannitferment ebenfalls zur Vergärung zu bringen sein werden.

Charakteristisch für das Mannitferment ist also seine Fähigkeit, nur aus Lävulose Mannit zu erzeugen; dadurch ist man im stande, diese Zuckerart in Mischungen vergärbarer Kohlehydrate festzustellen. Saccharose, Maltose, Laktose und Raffinose gären mit dem Mannitferment direkt und brauchen nicht vorher der Hydrolyse unterworfen zu werden. Das Mannitferment unterscheidet sich schon durch diese Eigenschaften von den Fermenten, welche das Umschlagen, Bitterwerden und überhaupt krankhafte Veränderungen in Weinen hervorrufen; es kann also nicht die Ursache der genannten Weinkrankheiten sein. (Ann. Inst. Pasteur **15.** 527—69.)

PROSKAUER.

Georges Jacquemin, *Verfahren zur Gewinnung von Unterhefen, welche die Eigenschaft besitzen, bei hoher Temperatur zu gären und die Art ihrer Anwendung.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25.** 734—36. 20/7. — C. **1901.** II. 140.) DÜSTERBEHN.

Pierre Thomas, *Über die Stickstoffnahrung der Hefe.* Vf. untersuchte unter Anwendung aller Kautelen den Einflufs verschiedener N-haltiger Nahrungsstoffe auf das Wachstum und den N-Gehalt der Hefe. Er kam hierbei zu den folgenden Ergebnissen: 1. Besteht die N-Nahrung der Hefe aus Harnstoff, so ist Gärung und N-Assimilation bei einem Zuckergehalt von ca. 10% schwach, bei einem solchen von 20% kräftig. Das Gewicht der neugebildeten Hefe und deren N-Gehalt ist

hierbei im ersten Falle geringer, im zweiten Falle gröfser. Der N-Gehalt der Hefe wird also durch den Zuckergehalt der Nährfl. mitbestimmt. Andererseits hängt der erstere aber auch von dem N-Gehalt der Nährfl. ab; je mehr Harnstoff die letztere enthält, desto N-reicher ist — ceteris paribus — die Hefe; dies geht bis zu einem bestimmten Maximum, von welchem ab eine Erhöhung des Harnstoffgehaltes der Nährfl. keine solche des N-Gehaltes der Hefe mehr bewirkt. — 2. Bei Anwendung von Ammoniumbicarbonat als N-Nahrung der Hefe, zeigen sich ähnliche Gesetzmäfsigkeiten. Auch hier ist für die N-Assimilation ein Zuckergehalt der Nährfl. von 20% günstiger als ein solcher von 10%, und auch hier steigt mit dem N-Gehalte der Nährlsg. jener der Hefe bis zu einem bestimmten Maximum an. Doch liegt dies Maximum hier höher als im Falle des Harnstoffs. — 3. Bei Ggw. von zwei verschiedenen N-haltigen Nahrungsmitteln sind die Verhältnisse komplizierter. Es zeigt sich hier, dafs für die Hefe NH_3 nötig ist, selbst wenn ihr reichlich anderweitiges N-haltiges Material zur Verfügung steht. So wurde z. B. der N des Acetamids bei Abwesenheit von NH_3 gar nicht assimiliert, wohl aber bei gleichzeitiger Ggw. des letzteren (in Form von Ammoniumacetat). (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 312—14. 6/8. [29/7.*].) BURIAN.

S. Küttner und **Chr. Ulrich**, *Zum Nachweis von Bierhefe in Prefshefe.* Die Erwiderung von LANGFURTH (S. 256) ist bereits durch HERZFELD (S. 363) einer kritischen Betrachtung unterzogen worden. Vff. schliefsen sich den Ausführungen HERZFELD's völlig an. Sie haben weiter gefunden, dafs sich Hefen nach längerem Stehen, ca. 4 Tage, in verschlossenen Gefäfsen bei gewöhnlicher Temperatur in bezug auf den Geruch ganz verschieden verhalten, je nachdem ob die Proben mit Bierhefe versetzt waren oder nicht. Mit Bierhefe versetzte Proben zeigten einen sauren, stickigen Geruch. Diese Geruchsprobe deckte sich mit der Beurteilung der Proben nach BAU. (Z. öffent. Ch. **7**. 273—74. 30/7. [13/7.] Leipzig.) WOY.

Gab. Bertrand und **R. Sazerac**, *Über eine biochemische Differenzierung der zwei hauptsächlichsten Essigfermente.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 731—34. 20/7. — C. **1901**. II. 365.) DÜSTERBEHN.

W. Henneberg, *Zur Kenntnis der Milchsäurebakterien der Brennereimaische, der Milch und des Bieres.* Vf. hat die Lebensbedingungen der verschiedenen Arten von Milchsäurebakterien studiert und stellt die Hauptresultate seiner Arbeit zusammen. Geprüft wurden Bac. Delbrücki [LEICHMANN], Bac. Delbrücki var. α n. sp., Pediococcus lactis acidi [LINDNER], Bac. lactis acidi [LEICHMANN], Bakterium lactis acidi [LEICHMANN], Saccharobac. pastorianus [v. LAER], Saccharobac. pastor. var. α n. sp., Saccharobac. past. var. berolinens. n. sp., Bac. Lindneri n. sp. Die Mitteilungen erstrecken sich auf die morphologischen Eigenschaften der genannten Mikroben, auf ihr Verhalten auf Nährböden, auf Wachstumsverhältnisse u. auf ihre Einw. auf Kohlehydrate. Die Säuerung in Maische und Würze, welche einzelne der erwähnten Mikroorganismen bewirken, wurde bei den Unterss. besonders berücksichtigt. (Wchschr. Brauerei **18**. 381—84. 26/7. Berlin. Bot. Lab. d. Inst. f. Gärgewerbe.) PROSKAUER.

F. A. F. C. Went, *Monilia sitophila (Mont.) Sacc., ein technischer Pilz.* Im Westen Javas werden von den Eingeborenen kleine orangefarbige Kuchen unter dem Namen „Ontjom" verkauft, welche aus Samen der Erdnufs bestehen und durch und durch verpilzt sind. Seinen morphologischen Eigenschaften nach kann der Pilz zur Gattung Monilia gerechnet werden, und zwar ist er wahrscheinlich mit der von SACCARDO beschriebenen Art Monilia sitophila (Mont.) Sacc. identisch, welche auf Brodteig und Weizenmehl gefunden wurde, vom Vf. auch auf toten Blattscheiden des Zuckerrohres auf Java. Der Pilz verzuckert Stärke. Derjenige Teil des Pilzes,

welcher sich in der Luft entwickelt, besitzt eine hellorange Farbe; der Farbstoff, ein Karotin, bildet sich nur unter dem Einflusse des Lichtes.

Der Pilz vermag aus Pepton allein seinen C- u. N-Bedarf zu decken. Als sehr gute Nährstoffe dienen ihm Tyrosin, Asparagin, Asparaginsäure, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)NO_3$, KNO_2, Leucin, Glykokoll, Harnstoff. Als Kohlenstoffquelle erwiesen sich als besonders geeignet Raffinose, Maltose, Stärke, Dextrin und Cellulose, weniger d-Glucose, d-Fruktose, Milchzucker und noch weniger Saccharose und Inulin. Fette können zwar zur Ernährung dienen, jedoch wächst der Pilz nur langsam darauf. Bei 30° ist sein Wachstum am besten. (Schlufs folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **7**. 544—50. 12/7.) PROSKAUER.

Charles Lepierre, *Die Glucoproteïne als neue, chemisch definierte Kulturmedien für das Studium der Mikroben.* Die nach dem modifizierten SCHÜTZENBERGER'schen Verf. (Einw. von Baryt auf die Albuminoide) als wohlcharakterisierte, chemische Verbb. darstellbaren reinen *α-Glucoproteïne*, $C_nH_{2n}N_2O_4$(n = 6—11), sind in hervorragendem Mafse geeignet, den zur Entw. der Mikroben nötigen N zu liefern. Die vom Vf. benutzte Nährfl. war folgende. W. 100 g, reines Glucoprotein (C_6—C_{11}), 1,5—2 g, mit oder ohne Zusatz von 2—3 g Glycerin, Glucose oder Saccharose, NaCl 0,5 g, $MgSO_4$ 0,5 g, Calciumglycerophosphat 0,2—0,3 g, $KHCO_3$ 0,1—0,2 g. Untersucht wurden 45 Mikroben, 22 pathogene und 23 Saprophyten. Weitaus die meisten verbrauchen die Glucoproteïne C_6—C_{11} ohne Auswahl, einige (Streptococcus, Diphtherie-, Kohle-, Pest-, Tetanus- und Fäulnisbacillus) bevorzugen die Glucoproteïne C_8 u. C_9, andere, z. B. der Tuberkelbacillus, die Glucoproteïne C_{10} und C_{11}, einige andere wieder, z. B. der Meningococcus und wahrscheinlich auch der Gonococcus, bedürfen zuvor einer Anpassung an die Glucoproteïne. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 113—16. [8/7.*].) DÜSTERBEHN.

Pierre Lesage, *Keimung der Sporen von Penicillium in feuchter Luft.* Vf. hat früher nachgewiesen, dafs die Keimung der Sporen von Penicillium glaucum weniger von der absoluten als vielmehr von der relativen Feuchtigkeit $\frac{f}{F}$ abhängt. Die Keimung erfolgt nur dann, wenn die letztere über 82% beträgt. Vf. giebt nun insofern eine etwas andere Darstellung, als er jetzt mit der wirklichen vorhandenen Tension des Wasserdampfes f nicht die für die betreffende Temperatur geltende Maximaltension F, sondern die an der inneren Oberfläche der Spore im Augenblicke der Keimung herrschende Tension F' vergleicht. Keimung tritt nach dem Vf. nur dann ein, wenn W. in das Innere der Spore eindringen kann, also $f > F'$ ist. Daraus ergiebt sich, dafs durch Aufsuchung der unteren Grenzen der relativen Feuchtigkeit, bei welchen eben noch Keimung eintritt, unter Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen die Gröfse von F' ermittelt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 174—76. 15/7.) BURIAN.

Symanski, *Einige Desinfektionsversuche mit einem neuen Desinfiziens „Lysoform".* Das von STEPHAN in Berlin auf den Markt gebrachte Lysoform ist ein Formalinpräparat, welches nach Vf. eine sehr hohe Desinfektionskraft besitzt, absolut reizlos, fast geruchlos ist und auch ungiftig zu sein scheint. Das Mittel stellt eine klare, gelbliche Fl. von ölartiger Konsistenz vor, ist in beliebigem Verhältnis mit W. oder A. mischbar und giebt beim Schütteln reichlichen Schaum, ähnlich wie Seifenschaum. Es reagiert alkal. und besitzt einen schwach aromatischen, nicht unangenehmen Geruch. Das Lysoform wirkt nicht in so hohem Grade keimtötend, wie das Lysol, wie dies an faulendem Harn und Rinderblut konstatiert wurde; es gehört zur ansehnlichen Herabminderung der Keimzahl in diesen ungeheuere Mengen von Bakterien enthaltenden Flüssigkeiten immerhin mindestens 1 ccm des

Präparates pro 100 ccm und längere Einwirkung. Lysoform wirkt stark desodorisierend. Milzbrandsporen wurden nach 8 Stdn. von 3%iger Lsg., Staphylokokken in Ester in einer 2%igen Lsg. nach 5 Stunden getötet. (Z. Hyg. **37**. 381—400. 31/7. Königsberg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gg. Erlwein, *Trinkwasserreinigung durch Ozon nach dem System Siemens und Halske, A.-G.* Über die Resultate der von der genannten Firma ausgeführten Unterss. ist von einem früheren Mitarbeiter des Vf.'s, TH. WEYL, bereits berichtet worden (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **26**. 15; C. **99**. II. 397). Vf. hat seitdem auf diesem Gebiete weiter gearbeitet und giebt eine Übersicht über den augenblicklichen Stand dieser Angelegenheit.

Bei der technischen Ausbildung der Ozonwassersterilisation im Grofsbetriebe waren zwei Arten von App. auszubilden: Ozonapparat, in denen durch elektrische Entladungen Ozon aus atmosphärischer Luft hergestellt wird, und Absorptionsapp., in denen das aus den Ozonapp. kommende, mit Luft stark verd. Ozongas dem zu sterilisierenden W. unter den Bedingungen der besten Absorption zugeführt wird. — Von Absorptionsapp. bewährten sich am besten Türme nach Skrubbersystem, in denen das W. über festes Verteilungsmaterial langsam herabrieselt oder als feiner Regen herabfällt u. mit dem entgegenströmenden Ozon in Berührung gebracht wird.

Bezüglich der *Ozonapparate* mufsten neue Konstruktionen geschaffen werden, die einmal eine hinreichende Betriebssicherheit für den Dauerbetrieb der Wasserwerke besitzen, möglichst viel Ozon für die aufgewandte Krafteinheit u. in einer solchen Konzentration liefern mufsten, wie letztere nach Verss. mit Rohwasser verschiedenster Zus. für die Zwecke einer zuverlässigen Sterilisation sich als notwendig erwiesen hatte. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte entstanden zwei Typen von Ozonapp.: Die für das Arbeiten bei verschiedenem Druck benutzbaren sogen. Röhrenapp. mit Elektrodenkühlung durch W. und die sogen. Plattenapp. mit Elektrodenkühlung durch kalte Luft. Beide Typen arbeiten nach dem Prinzip aller technischen Ozongeneratoren in der Weise, dafs ein entweder durch konzentrische Cylinderflächen oder durch planparallele Platten abgegrenzter, kontinuierlich von Luft durchflossener Raum unter elektrische Entladung dadurch gesetzt wird, dafs die abgrenzenden Cylinderflächen in dem einen Falle oder die Platten in dem anderen Falle als Elektroden mit den Polen einer hochgespannten Elektrizitätsquelle verbunden werden, wobei sich der O der durchfliefsenden Luft unter Energieabsorption zum Teil in seine kräftig oxydierend wirkende Modifikation (Ozon) verwandelt. Bei der konstruktiven Durchbildung der beiden Typen wurden alle bisherigen, auch von anderer Seite publizierten Erfahrungen über Ozonherstellung berücksichtigt, wie Anwendung hochgespannter Wechselströme von hoher Periodenzahl, Benutzung guter, haltbarer Dielektrika (Glas, Glimmer), Trocknung der in den Entladeraum eintretenden Luft auf einen bestimmten Feuchtigkeitsgrad (zum Teil durch Einschaltung von kleinen Eismaschinen) und Kühlung der arbeitenden Entladungsflächen des Ozoneurs.

Vf. beschreibt u. erläutert an Zeichnungen die in der SIEMENS & HALSKE'schen Fabrik aufgestellte Wassersterilisierungsanlage, die bei 24-stündigem Betriebe ein dem Bedürfnisse von 5000 Köpfen entsprechendes sterilisiertes Wasserquantum zu liefern im stande wäre, u. die mit dem stark verunreinigten Spreewasser arbeitet. Letzteres wird zuerst durch Schnellfilter von den suspendierten Stoffen befreit, dann durch einen 5 m hohen und in seinem oberen Teil mit faustgrofsen Steinen gefüllten Turm mittels feiner Brausen gerieselt, wobei es mit von unten eintretendem und ihm entgegenströmendem Ozon in innige Berührung gebracht wird.

Die in der Versuchsanlage ausgeführten Unterss. haben gezeigt, dafs selbst, wenn das Rohwasser Hunderttausende von Keimen besafs, durch die Ozonisierung eine Reduktion der Bakterien auf das „praktisch zulässige Mafs in jedem einzelnen Falle erreichbar war". Durch das Ozon wurde die Oxydierbarkeit des W. erniedrigt, die Ammonsalze wurden aber nicht verändert; der Ozonverbrauch pro Kubikzentimeter W. schwankte zwischen 2,12—3,28 g. Das den Sterilisationsturm verlassende W. enthielt im Mittel pro Kubikzentimeter noch 0,2 g freies Ozon, welches sich jedoch in 10—15 Sekunden, jedenfalls so schnell zers., dafs in dem aus dem Sammelbassin abfliefsenden, mit Ozon behandelten W. eine Ozonrk. mit Jodkaliumstärkekleister nicht mehr nachzuweisen war. Es ist also eine Korrosionsgefahr der Rohrleitungen oder Hochreservoirs durch Ozon bei richtiger Anordnung in keiner Weise zu befürchten.

Vf. beschreibt den *Ozonröhrenapparat zur Wasserentfärbung (bei sogen. Moorwässern) und zur Enteisenung* u. die Vorrichtungen, die in der Praxis für diesen Zweck angewendet werden können, ferner die von der Firma konstruierten *transportablen Ozonsterilisierungsanlagen*, und giebt schliefslich einen Überschlag über die Kosten und Rentabilität von Wasserwerken erwähnter Art. (J. f. Gasbel. **44**. 552—56. 574 bis 579. Berlin.) PROSKAUER.

Fritz Krall, *Die Wassersterilisierung durch ozonisierte Luft nach dem System von Abraham und Marmier.* Vf. beschreibt ein auf der Pariser Ausstellung vorgeführtes Verf., dessen vorzügliche Wirksamkeit durch bereits mehrjährige Benutzung zur Reinigung von W. für Lille sicher gestellt ist. Die Zerstörung pathogener Keime soll so vollständig sein, dafs die Wasserversorgung einer Stadt mit Flufs- oder Seewasser bei Anwendung dieses Reinigungsverfahrens in gewissen Fällen rentabler sein kann, als die durch lange Leitungen vermittelst Bezug von Quell- oder Grundwasser. Bei einem Ozongehalt, der den Gehalt der Luft an Sauerstoff nicht um mehr als 2—3 % überschreitet, macht sich die Einw. des Ozons auf die Sinnesorgane nicht in störender Weise geltend, und die B. von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs unterbleibt ebenfalls. (Elektrochem. Ztschr. **8**. 99—102.) BÖTTGER.

Charles Rouchy, *Versuche zur Reinigung von Schmutzwässern mittels der biologischen Methode.* Vf. hat Verss. mit Pariser Kanalw. nach dem „Septic Tankverf. mit doppelter aërobiotischer Wirkung" (DIBDIN-CAMERON'sches System) ausgeführt. Die leider nur in kleinstem Mafsstabe (in Röhren) angeordneten Filter waren mit Hammerschlag und Schlacken von Kirschengröfse gefüllt, die mit guter Ackererde untermischt waren. Wenn das Abwasser 2 Stunden lang in den Röhren gestanden hatte, wurde es in einer zweiten Röhre mit Schlacken von 7—8 mm Korngröfse wieder 2 Stunden lang angestaut. Vor der Beschickung der ersten Röhre blieb das Schmutzw. zur Sedimentierung 24 Stunden in einem leeren Rohr stehen; hier sollte das W. zugleich faulen, und besonders sollten seine Senk- und Schwimmstoffe durch Fäulnis zerstört werden. In der That war der während 3 Monate gebildete Schlamm nicht dicker als 3—4 cm, „obwohl dieser 1 m hohe und 6 cm im Durchmesser betragende Raum jeden Tag mit Schmutzwasser gefüllt worden war". Das W. reichert sich mit anaëroben Bakterien an, welche die günstigsten Bedingungen zu ihrer Vegetation finden und den Schlamm verzehren. — Das in Fäulnis befindliche W. gelangte hintereinander auf die beiden Filter u. flofs nach den angegebenen Zeiten opaleszierend und ohne Geruch ab. Die organische Substanz und das NH_3 waren geringer geworden; Nitrate waren besonders nach dem Aufenthalt im 2. Filter stark vermehrt. Es scheint aber, dafs schon am 3. Tage nach in Gebrauchnahme des App. eine bedeutende Verschlechterung des W. stattgefunden hatte. Vf. liefs darauf das W. 10 Stunden lang in der Füllung stehen; der Erfolg war ein noch viel ungünstigerer. Erst nach intensiver künstlicher Lüftung will Vf. dauernd bessere

Resultate erzielt haben; er konnte deshalb ohne Nachteil für den Effekt die Aufenthaltsdauer des W. im Filter abkürzen, besonders dann, als die Korngröfse der Füllung stark verkleinert worden war. Die Reinigung des Füllmaterials wirkte verschlechternd auf die Beschaffenheit des Abwassers ein. (Fortsetzung folgt). (J. Pharm. Chim. [6] **14**. 62—70. 15/7.) PROSKAUER.

Th. Paul und **O. Sarwey**, *Experimentaluntersuchungen über Händedesinfektion.* Diese VI. Abhandlung beschäftigt sich im allgemeinen über die „Chemie der Quecksilberverbb. als Desinfektionsmittel und über die Prüfung der Händedesinfektionsmethoden, mit besonderer Berücksichtigung der modernen physikalisch-chemischen Theorien". Von PAUL und KRÖNIG (Z. physik. Ch. **21**. 414) ist der Satz aufgestellt worden, dafs die bakterientötende Wirkung der Desinfektionsmittel im hohen Grade von der chemischen Konstitution und dem Lösungszustande derselben abhängig ist. Speziell bei den Metallverbb. zeigte es sich, dafs deren Desinfektionskraft mit ihrer *K.* zusammenhängt, und dafs alle diejenigen Verbb., in denen das Metall Bestandteil eines komplexen Ions und demnach die Konzentration der Metallionen sehr klein ist, aufserordentlich geringe bakterientötende Wirkung besitzen. Vff. weisen nach, dafs die unter Anwendung eines unschädlich machenden Reagens, also beim $HgCl_2$ des von GEPPERT vorgeschlagenen Ammoniumsulfids, vorgenommene Prüfung des Effektes einer Desinfektionsmethode nur deren Minimalleistung darstellt. Auf der anderen Seite erhält man die Maximalleistung, wenn man auf die Füllung des $HgCl_2$ verzichtet. (Münch. med. Wchschr. **48**. Nr. 12. Tübingen. Bakter. Lab. Frauenklinik. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

P. Carles, *Medikamente und Oxydasen.* Bezugnehmend auf den Bericht BOURQUELOT's (Ärztekongrefs Paris 1900) über die Veränderungen, welche die Medikamente durch die oxydierende Wirkung der Oxydasen erleiden, weist Vf. unter Aufzählung von Beispielen darauf hin, dafs der Vorschlag BOURQUELOT's, die alkoh. Tinkturen nur noch mit siedendem A. zu bereiten, nicht annehmbar sei, solange man den Einflufs des sd. A. auf die Zus. des Auszuges nicht kenne. Zudem sei in manchen Fällen die Wirkung der Oxydasen für das Präparat keine schädliche, sondern eine günstige. (Répert. de Pharm.; Schweiz. Wchschr. Pharm. **39**. 362—64. 3/8.) DÜSTERBEHN.

H. Kühl, *Über Spiritus Formicarum.* — Frischer Ameisenspiritus, welcher zur Sättigung 18,7 ccm $^1/_{10}$ n. Natronlauge auf 10 ccm verbrauchte, wurde 2 Monate lang in völlig gefüllten, luftdicht verschlossenen Glasröhren einerseits dem direktem Sonnenlicht ausgesetzt, andererseits im Dunkeln aufbewahrt. In beiden Fällen verbrauchten 10 ccm vor der Verseifung 12,5 ccm, nach derselben 18,7 ccm $^1/_{10}$ n.-Lauge. Hiernach wären die früher erwähnten Zersetzungsprozesse (Apoth.-Ztg. **14**. 437; C. **99**. II. 532) wahrscheinlich auf eine Oxydation durch den O der Luft zurückzuführen. (Apoth.-Ztg. **16**. 569. 14/8.) v. SODEN.

Oscar Adler, *Biologische Untersuchungen von natürlichem Eisenwasser.* Veranlafst durch die Mitteilungen von BINZ (S. 365) hat Vf. nach der gleichen Richtung hin, wie dieser, Unterss. angestellt und gelangte durch dieselben zur Ansicht, dafs die entweichende CO_2 für das Ausfallen des Eisens aus den natürlichen Eisenwässern nicht allein veranwortlich gemacht werden könne. Da mit Antisepticis versetzte u. sterilisierte Proben solchen W. keine grofsen Verluste an Eisen erlitten, u. die Ndd. von Eisen in Flaschen, die nicht sterilisiert waren, reich an spirillenförmigen, mit Eisen inkrustierten Mikroorganismen waren, so schreibt Vf. diesen letzteren einen

wesentlichen Anteil an der B. der Ndd. zu. Wurden sterilisierte Eisenwässer mit den Spirillen geimpft, so fand eine starke Eisenausscheidung statt. (Dtsch. med. Wchschr. **27**. 431. Prag.) PROSKAUER.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Forman* nennt das Dresdener chemische Laboratorium LINGNER den *Chlormethylmenthyläther* WEDEKIND's (C. **1901**. I. 806). Wird gegen hartnäckigen Schnupfen empfohlen. — *Neutrales und saures, camphersaures und salicylsaures Pyramidon* (EBERT u. REUTER: Chem.-Ztg. **25**. 43; C. **1901**. I. 400) sollen nach STADELMANN bei der Bekämpfung der Phthisis gute Dienste leisten. — *Rachitol* nennt FRIEDMANN ein nicht näher bezeichnetes Nebennierenpräparat, welches zur Behandlung der Rachitis empfohlen wird (vgl. C. **1900**. I. 683). — *Haltbare und wirksame Schilddrüsenpräparate* erhält man nach P. ANTOINE in der Weise, dafs man die von allen ungehörigen Bestandteilen befreiten und zerkleinerten Drüsen in einem Vakuumexsikkator über H_2SO_4 trocknet (nach 8—10 Stunden etwa 75% Gewichtsverlust), den Rückstand mit Zucker, Traganth und Holzkohle zu Pillen formt (aus 5 g getrockneter Drüse 100 Pillen), diese völlig trocknet und mit Tolubalsam überzieht. (Pharm. Ztg. **46**. 542. 6/7.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Sterilisierte Eisenwässer* dürften infolge der Untersuchungsergebnisse ADLER's in absehbarer Zeit in den Handel gebracht werden. ADLER fand nämlich bei der mikr. Unters. von Eisenwässern, insbesondere der Anlagerungen an die Flaschenwandungen, dafs diese Ndd. reich mit Organismen durchsetzt sind. Durch einen Zusatz von Antisepticis oder durch Sterilisieren wird der in der Regel zu beobachtende Rückgang des Eisengehaltes des Mineralw. aufgehoben. — *Tannalin* wird eine von der Fabrik zur Verwertung Harzer Waldprodd. „Tannalin" in Thale in den Handel gebrachtes Präparat, eine gelbe Fl. von angenehmem, harzigem Geruch, genannt, die als Einreibungsmittel und als Zusatz zu Bädern, ähnlich wie das bekannte Fichtennadelextrakt, Anwendung finden soll. (Pharm. Ztg. **46**. 573—74. 17/7.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Agurin*, ein Doppelsalz von Theobrominnatrium und Natriumacetat, weifses, hygroskopisches, in W. sll., stark alkal. reagierendes Pulver von noch unbekannter Zus. ist nach DESTRÉE ein gutes Diuretikum. — *Bimssteinalkoholseife in fester Form* zur Desinfektion der Hände etc. wird von Apotheker Dr. HOFFMANN in Breslau (Schwanapotheke) nach Angaben von S. PFÖRRINGER dargestellt. Man l. fein geschabte, neutrale Pflanzenfettseife oder sogen. gute Mandelseife (60—90 g) in 300 ccm sd. 96—97%ig. A. am Rückflufskühler, verd. die Lsg. mit 700 ccm h. A., trägt 300 g vorher trocken sterilisierten, feinen Bimssteinpulvers allmählich in die Fl. ein u. schüttelt das Gemisch energisch bis zum Erkalten. — *Peroxole* nennt MAX BECK 1 oder 2%ig. Lsgg. von Salicylsäure, Phenol, β-Naphtol, Thymol, Campher, Menthol, Chininsulfat oder $ZnCl_2$ in 3%ig. H_2O_2, die aufserdem 33—38% A. enthalten. In den Handel gebracht werden diese Präparate, wasserhelle, beliebig mit W. mischbare Fll., von der Firma RASPE in Weifsensee bei Berlin. Sie wirken in 5 oder 10%ig. Verdünnung entwickelungshemmend u. selbst keimtötend u. sollen nach BECK besonders zur Händedesinfektion geeignet sein. (Pharm. Ztg. **46**. 619. 3/8.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ferruccio Zambonini, *Über einige Mineralien von Rocca Rossa und Monte Pian Real (Thal von Susa).* Die Arbeit enthält ausschliefslich krystallographische Angaben über das V. von *Epidot, Idokras* und *Prehnit* in diesen Lokalitäten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. II. 42—50. 11/8. Rom. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH.

Alberto Pelloux, *Bemerkungen über einige Mineralien aus den „Gruben von Cotorniano" bei Rosia (in der Provinz Siena).* Das industriell wichtigste Mineral des Bergwerkes *Rosia* ist das *Stibin*, und beschreibt Vf. seine Krystallformen, die Art seines V. zusammen mit *Quarz*, *Calcit* und *Gips*, sowie seine Übergangsformen in *Cervantit*, *Schwefel* u. *Valentinit*. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. II. 10—14. 30/7. Rom. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH.

A. Rosati, *Mikroskopisches und chemisches Studium von vulkanischen Gesteinen der Umgegend von Vizzini* (Thal von Noto, Sicilien). Die chemische Zus. der Basalte von Vizzini ist im Durchschnitt wie folgt: SiO_2 52,6, Al_2O_3 17,2, Fe_2O_3 2,4, FeO 8,6, CaO 9,1, MgO 7,2, K_2O 1,0, Na_2O 2,0% (P_2O_5 nur Spuren). Die vulkanische Formation besteht aus den 2 typischen Varietäten der Basaltfelsen, aus den nicht olivinischen und den normalen oder olivinischen Basalten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. I. 18—23. 30/7. Rom. Mineralog. und chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Volkmar Kohlschütter, *Über das Vorkommen von Stickstoff und Helium in Uranmineralien.* Mit Hinsicht auf die Arbeiten von TILDEN (Chem. News **75**. 169) und GAUTIER (Ann. Chim. Phys. [7] **22**. 5), durch die das Vorhandensein von Gasen im Eruptivgestein fast als eine allgemeine Erscheinung erkannt worden ist, schien es wichtig, die Art des V. von N und Helium in Uranmineralien zu ermitteln; Vf. beabsichtigte daher, durch seine Arbeit Aufklärung darüber zu bringen, ob das in den Uranmineralien enthaltene Gas okkludiert oder chemisch gebunden sei. Zu diesem Zwecke suchte er zunächst die Frage nach der Bindungsart des N zu entscheiden, indem er das Verhalten des Ur und Th gegen N prüfte, und zwar unter Bedingungen, die einem natürlichen Vorgange entsprechen konnten, nämlich bei der Einw. des Gases auf die nascierenden (durch Mg-Metall aus Sauerstoffverbb. reduzierten) Metalle. Die Unters. hat im wesentlichen folgendes ergeben.

Den in den Uranmineralien enthaltenen Metallen kommt eine ganz besondere Verbindungsfähigkeit gegenüber dem Stickstoff zu. Diese beim Titan längst bekannte Eigenschaft tritt namentlich beim *Thorium* und *Uran* wieder stark hervor. Von beiden Metallen wurden deutlich charakterisierbare, auffallend beständige *Nitride* erhalten, denen die Zus. Me_3N_4 zukommt. Das Uran folgt hierin nicht den als seine Homologen betrachteten Metallen V, Mo u. Cr, sondern es reiht sich den Elementen an, welche es bei seinem V. in der Natur begleiten.

Beachtenswert ist, dafs die Nitride des Ur und Th, die durch Einwirkung von N auf die nascierenden Metalle entstehen, andere Eigenschaften haben, als die durch Erhitzen der Metalle in Stickstoff erhaltenen Verbb., obwohl sich für das Nitrid des Th in beiden Fällen die gleiche Zus. ergab. Der Vf. hält es für sehr wohl denkbar, dafs durch Einw. von N auf fertiges Metall ein Nitrid von anderem Polymerisationsgrade, also auch anderen Eigenschaften entsteht, als bei der Einw. auf das in der feinen Verteilung des Entstehungszustandes sich befindende Metall; er schlägt deshalb vor, das von ihm beschriebene Nitrid des Th vorläufig als *Metanitrid* zu bezeichnen.

Ebenso wie aus den Mineralien, so wird auch aus Thorium- und Urannitrid der Stickstoff zwar leicht durch oxydierende Substanzen als Stickgas, jedoch als Ammoniak nur beim Schmelzen mit Alkali abgespalten. Das V. von N in den Mineralien läfst sich daher leicht in Zusammenhang mit der chemischen Natur der in ihnen enthaltenen Elemente bringen, und man darf annehmen, dafs auch die natürlichen Nitride im Urgestein durch Einw. von Stickstoff auf die Metalle in einem der feinen Verteilung im Entstehungsmomente ähnlichen Zustande gebildet worden sind.

Eine Reihe von Beobachtungen spricht dafür, dafs das Gleiche vom *Helium* gilt, dafs auch sein Vorhandensein im Urgestein im Zusammenhange steht mit den che-

mischen Eigenschaften der darin enthaltenen Elemente. Aus der Thatsache, dafs Helium beim Erhitzen der Mineralien im Vakuum unter Licht- und Wärmeabgabe in Freiheit gesetzt wird, hat man gefolgert, dafs in ihnen eine endothermische Heliumverb. enthalten sei. Die gleiche Erscheinung kommt jedoch auch bei der Zers. der Nitride durch Fe_2O_3, U_3O_8 u. s. w. zustande, so dafs man ebenso wohl annehmen kann, dafs auch das Helium durch die stets vorhandenen, leicht reduzierbaren Oxyde bei einem Oxydationsvorgange frei gemacht wird. Dadurch würde es erklärlich werden, dafs das Helium z. B. aus Samarskit durch Erhitzen im CO_2-Strome vollständig, im H-Strome nur zum Teil ausgetrieben werden konnte: die leicht reduzierbaren Verbb. wurden eben vom H reduziert, ehe sie die Heliumverb. zersetzen konnten.

Nach dieser Anschauung bedurften die Verss. RAMSAY's zur Darst. einer Heliumverb. der Wiederholung, da die Probe auf Helium durch Erhitzen des der Einw. des Gases ausgesetzten Metalls im Vakuum ohne Ggw. eines Oxydationsmittels ausgeführt wurde und daher unter allen Umständen hätte negativ ausfallen müssen. Es wurde daher nicht nur Uranoxyd mit Al in Heliumatmosphäre reduziert, sondern auch Samarskit, der zuvor durch Glühen seines Heliumgehaltes beraubt worden war. In keinem Falle konnte aber die Aufnahme von Helium festgestellt werden; doch glaubt Vf. nicht, dafs man in den negativen Ergebnissen dieser Verss. die völlige Widerlegung einer chem. Bindung des Heliums in den Uranmineralien sehen darf.

In diesen hat man es zweifellos mit Eruptivgestein ältester Herkunft zu thun; ihr hohes spezifisches Gewicht (7—9) im Vergleich mit der mittleren D. (5,5) der Erde und der D. (3) der Gesteinsmassen an ihrer Oberfläche weist auf ihre Herkunft aus dem innersten Kern der Erde hin. Schon nach der KANT-LAPLACE'schen Theorie müssen sich die Metalle mit höchster D., wie Ur und Th, zuerst verdichtet haben; dies geschah in einer an Helium offenbar sehr reichen Atmosphäre. In jenem Stadium, unter dem Einflusse einer enormen Temperatur, hat die Rk. zwischen den Metallen und den an sich wenig reaktionsfähigen Stoffen, wie C, N u. Helium stattgefunden, und zwar ging die Einw. vor sich, während die Metalle sich in feinster Verteilung befanden. Es erscheint vollkommen berechtigt, neben den von MENDELEJEFF und MOISSAN vermuteten Carbidmassen auch Nitride und Helide als Bestandteile des innersten Erdkernes anzunehmen. Erst später, unter dem oxydierenden Einflusse von Wasserdampf oder beim Empordringen wurden diese Massen zu den Oxydgemischen, die unsere heutigen Mineralien bilden. Nur geringe Mengen der ursprünglichen Verbb. entzogen sich der Oxydation, und diese sind es, die N u. Helium in den Uranmineralien gebunden halten. (LIEBIG's Ann. **317**. 158—89. 18/7. München. Lab. der Kgl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

Analytische Chemie.

Georg Marpmann, *Ein neues Gasvolumeter und dessen Anwendung.* Der App. Fig. 36 ist zur schnellen Bestimmung des Harnstoffs im Harn vorzüglich geeignet. Das Glasgefäfs von ca. 50 ccm Inhalt besitzt zwei Öffnungen. In der einen ist die Pipette mit Glashahn eingeschliffen, welche die Lsg. der zu untersuchenden Substanz enthält, in der zweiten Öffnung ist ein kurzer Cylinder mit seitlichem kleinen Loch eingesetzt, welcher eine zweite Pipette von gleicher Gröfse wie die erste, jedoch ohne Hahn, trägt. Die zersetzende Fl. befindet sich in dem Glasgefäfs; in dem Cylinder ist eine Absperrfl. (verd. 60—70%ig. A. oder Hg) enthalten. Die eingeschliffenen Röhren sind in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt und so eingesetzt, dafs der Tubus wieder vorsteht und eine Rinne bildet, die mit Hg ausgegossen wird und so einen gasdichten Abschlufs bildet. Der Druck der Wassersäule braucht wegen des minimalen Wertes nicht berücksichtigt zu werden, dagegen ist bei Hg-Füllung die Höhe der Hg-Säule dem Barometerdruck hinzuzuzählen.

App. Fig. 36 soll der chemischen Analyse im weiteren Sinne dienen. Die Pipetten *a—a* enthalten wie beim App. Fig. 37 ein in halbe Grade geteiltes Thermometer von 10—30°; sie sollen die Temperatur des Luftraumes anzeigen und ebenso wie die Ausflufsöffnungen nicht in die Fl. eintauchen. Während die eine Pipette die Probefl. enthält, kann die zweite mit einer Normalfl., z. B. mit einer 2%ig. Harnstofflsg., gefüllt sein. Man würde die Bestimmung dann in der Weise ausführen, dafs man zunächst aus 1 ccm der Normalfl. bei einer bestimmten Temperatur (z. B. 21,5°) die entsprechende Menge N (z. B. 8,32 ccm) entwickelt u. sodann das Volum N

Fig. 36.

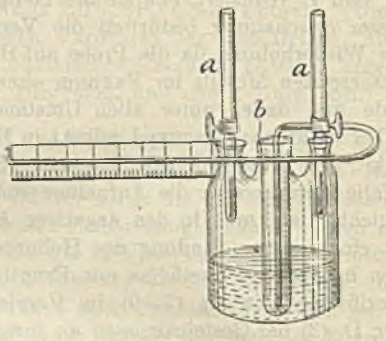


Fig. 37.

aus 1 ccm Probefl. bei genau derselben Temperatur ermittelt, wodurch man die Bestimmung des Luftdrucks und die Berechnung umgeht. Wurden z. B. aus 1 ccm Probefl. bei 21,5° 6,79 ccm N entwickelt, so berechnet sich der Harnstoffgehalt der Probefl. wie folgt: 8,32 : 2,0 = 6,79 : x. Die zweite Pipette kann auch mit W. gefüllt werden und dazu dienen, die Flüssigkeitssäule in der Steigröhre auf einen bestimmten Punkt einzustellen.

Die Steigröhre ist in der Weise konstruiert, dafs man mit Hilfe der horizontalen Kapillarröhre, die bei *b* an den App. angeschlossen werden kann, im stande ist, das Volum von $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$ ccm genau ablesen zu können. Diese horizontale Röhre enthält einen kurzen Hg-Faden als Index, auch dann, wenn der übrige Teil des Mefsapp. mit verd. A. gefüllt wurde. Die Konstruktion des App. verhütet, dafs sich das Hg, falls dieses als Sperrfl. benutzt wird, mit an den Rkk. der Analyse beteiligt, so dafs man auch chemische Umsetzungen in dem App. vornehmen kann, die sich bei Ggw. von Hg sonst verbieten.

Um den Eiweifszerfall im Körper zu kontrollieren, sollte man den Gesamt-N (nach Kjeldahl) u. getrennt von diesem den Harnstoff im Harn bestimmen. Man trennt den Harnstoff von den N-abgebenden Substanzen, indem man 50 ccm Harn mit absolutem, 99%igem A. auf 250 ccm auffüllt; nach dem Absetzen werden 5 ccm der klaren Fl. = 1 ccm Harn zur Harnstoffbestimmung verwendet. — Der Beschreibung sind vier Tabellen beigegeben zur Erleichterung der Berechnungen. — Hergestellt wird der App. (DRGM. Nr. 129714) von Robert Schreiber in Freienwalde. (Pharm. Centr.-H. **42**. 451—55. 25/7.) Düsterbehn.

G. Lunge, *Über das Verfahren von Parr zur Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen.* Das von Parr (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 646; C. **1900**. II. 1050 ausgearbeitete Verf. der Heizwertbestimmung hat in Deutschland noch nicht die ihm gebührende Beachtung gefunden. Sie ist nach Vf.'s Erfahrungen ebenso einfach, wie zuverlässig und in 30—40 Minuten ausführbar. Als Initialzünder benutzt Vf. statt

des Kupferdrahtes ein 10 mm langes, 2,5 mm dickes Stückchen Eisendraht, für welches konstant 0,015° von der Ablesungstemperatur abgezogen werden.

PARR hat sein Verf. an amerikanischen „weichen" d. h. bituminösen Kohlen erprobt. Vf. stellt fest, dafs es für Braunkohlen, sowie für europäische Steinkohlen, resp. Anthracit mit mehr als 7500 Cal. Heizwert unter gewissen Versuchsbedingungen gleich sicher anwendbar ist. Braunkohlen sind zu entwässern und 1 g mit 10 g Na_2O_2 zu behandeln. Bei Steinkohlen unter 7500 Cal. Heizwert sind 0,5 g Substanz, 0,500 g Weinsäure, 0,400 g Eisendraht zu nehmen mit insgesamt 0,85° Temperaturkorrektur, bei höherem Heizwert 0,5 g Substanz + 0,500 g Weinsäure + 1,000 Kaliumpersulfat + 0,400 g Eisendraht = 0,99° Temperaturkorrektur. Nunmehr sind ebenfalls 73 % der entwickelten Wärme auf den Heizwert der Kohle zu berechnen und bei dem Normalwasserwert des PARR'schen Calorimeters von 2123 g die korrigierte Temperaturerhöhung mit 3100 zu multiplizieren. Die Wasserwertbestimmung des Calorimeters kann man, statt durch Wägung der einzelnen Teile und Berechnung aus deren spezifischen Wärmen, auch durch Verbrennung einer Substanz von bekanntem Heizwert vornehmen, am besten einer Steinkohle von anderweitig bestimmtem Heizwert. (Z. f. angew. Ch. **14**. 793—800. 6/8. [Juli]. Zürich.) WOY.

R. Dubois, *Bestimmung des Gesamtschwefels in Brennstoffen.* An Stelle des ESCHKA'schen Gemisches verwendet Vf. eine Mischung von 4 g MnO_2, 1 g $KMnO_4$ und 2 g calcinierter Soda; 1 g Substanz wird mit dieser Mischung in einem Platintiegel gut gemischt, mit einer dünnen Schicht derselben Mischung überdeckt, ½ Stunde vorsichtig bei aufgelegtem Deckel geglüht, dann offen bis zur dunklen Rotglut. Die Schmelze löst man in 50 ccm sd. W., säuert mit HCl an, filtriert u. fällt im Filtrat die gebildete Schwefelsäure durch $BaCl_2$. Den Schwefelgehalt der Mischung bestimmt man, da völlig schwefelfreie Reagenzien schwer zu haben sind, durch einen blinden Vers. (Bulletin de l'Association belge des chimistes **15**. 225—27. Juni. [11/5.*] Charleroi.) WOY.

Max Einhorn, *Eine neue Methode, die Salzsäure des Mageninhaltes annähernd zu bestimmen.* Auf einem etwa 8 cm langen und ½ cm breiten Dimethylamidoazobenzolpapier wird mittels Glasstabes eine Spur des zu untersuchenden Inhaltes ausgebreitet; entsteht Rotfärbung, so wird mittels Pipette ein Tropfen des unfiltrierten Magensaftes mit zwei Tropfen W. verd. und von dieser Verdünnung wieder eine Spur auf das Reagenspapier gebracht. Bei eintretender Rotfärbung verd. man den Magensaft so lange, bis nur eine Spur oder gar keine Rötung entsteht. Die Verdünnungszahlen zeigen dabei approximativ den Gehalt der freien HCl an. So schwankte bei Aciditäten von 36—68 die Verdünnung, bis zu welcher noch Rk. eintrat, zwischen 3 und 6, bei Hyperchlorhydrie (Aciditat 72—100) zwischen 7—18. Verdünnungszahlen von 3—6 dürfen daher als normale, unter 3 als subnormale und über 6 als supernormale Aciditäten bezeichnet werden. Das Verf. kann empfohlen werden: 1. bei der Unters. mit dem Mageneimerchen, oder wo durch andere Ursachen nur sehr geringe Mengen Inhalts zu Verfügung stehen, — 2. falls es wichtig ist, einen schnellen Überblick über die Aciditätsverhältnisse zu gewinnen, u. die nötigen Titrierlsgg. nicht zur Hand sind. (Fortschr. Medic. **19**. 553—55. New-York.) PROSK.

S. Avery u. H. T. Beans, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung des Arsentrioxyds im Pariser Grün.* Vff. schlagen folgende Methode vor (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 111; C. **1901**. I. 992): Man wägt von einer im Achatmörser gepulverten Durchschnittsprobe 0,2—0,3 g ab, schlämmt mit 25 ccm W. auf u. setzt unter stetem Umrühren konz. HCl hinzu, bis eben Lsg. eintritt. Man neutralisiert nun mit Na_2CO_3-Lsg., bis eben eine bleibende Fällung erscheint, fügt eine Lsg. von 2—3 g Natriumkaliumtartrat hinzu, verd. mit W. auf 200 ccm u. titriert nach Zusatz

von festem Natriumbicarbonat und Stärkelsg. mit Jod wie gewöhnlich. Die Ggw. von Kupfer beeinträchtigt die Rk. nicht. Kupferoxydul, welches schädlich wirken würde, wurde in keiner der untersuchten Proben entdeckt. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate stimmen, auf metallisches Arsen berechnet, mit den nach anderen Methoden erhaltenen überein, auch wenn letztere die Bestimmung beider Oxydationsstufen des Arsens gestatten. Es scheint daher Arsen im Handelsparisergrün nur in der niedrigeren Oxydationsstufe vorhanden zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 485—86. Juli. [17/5.] University of Idaho. Chemical Laboratory.)
FAHRENHORST.

Alfred H. White, *Die Oxydation des Stickstoffs als Fehlerquelle bei der Bestimmung von Wasserstoff und Methan.* Die B. von Oxyden des Stickstoffs bei Explosionsanalysen ist schon von BUNSEN bemerkt, welcher experimentell gewisse Grenzwerte des Explosionsverhältnisses bestimmte, innerhalb deren kein merklicher Fehler eintritt. Nach ihm kann das Verhältnis für reinen Wasserstoff sich ändern von 3,81—1,55. Bei der Analyse eines Gemisches von viel H mit wenig CH_4 mit Hilfe der HEMPEL'schen Explosionspipette fand Vf., dafs beträchtliche B. von Stickstoffoxyden eintrat auch bei höheren Explosionsverhältnissen, als die höchsten von BUNSEN angegebenen. Weitere Verss. mit reinem H u. reinem CH_4 ergaben ebenfalls Verschiedenheit von BUNSEN's Resultaten. In allen Fällen wurden Oxyde des Stickstoffs gebildet, deren Menge mit der Heftigkeit der Explosion zunahm.

Der Grund der abweichenden Resultate ist in den Apparaten zu suchen. In dem von BUNSEN angewandten engen Eudiometer ist die Ausbreitung der Explosion langsamer u. die Wärmeabsorption durch die Glaswände gröfser als bei der HEMPEL-Pipette. Daher ist die Verbrennungstemperatur u. infolgedessen die B. von Oxyden des Stickstoffs geringer. Im Eudiometer herrscht ferner verminderter, in der HEMPEL-Pipette vermehrter Druck. Die von BUNSEN angegebene Verdünnung genügt daher nicht für Arbeiten mit der Pipette. Für reinen oder mit CH_4 gemischten H giebt ein Explosionsverhältnis zwischen 4 u. 3 die besten Resultate. Die Ggw. von Methan bringt ein bedeutendes Anwachsen des Fehlers mit sich.

Auch bei der Methode von DENNIS u. HOPKINS (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 398; C. **99**. I. 503; II. 139), bei welcher die Gase in Berührung mit einer glühenden Platinspirale verbrannt werden, tritt eine Verbrennung von Stickstoff ein. Vf. hat vergleichende Unterss. zwischen der Explosions- u. Verbrennungsmethode angestellt. Die letztere giebt leicht zu hohe Werte, besonders wenn die Spirale zu lange u. zu hoch erhitzt wird. Genaue Resultate aber sind mit beiden Methoden nicht zu erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 476—82. Juli. [Juni]. Ann Arbor. Michigan.)
FAHRENHORST.

J. Volhard, *Rhodankalium als Indikator bei der Reduktion von Eisenoxyd- zu Oxydulverbindungen.* Den im gleichlautenden Artikel von EBELING (Z. öffent. Ch. **7**. 144; C. **1901**. I. 1177) gemachten Vorschlag erklärt Vf. für durchaus unzweckmäfsig. Rhodanwasserstoffsäure wird durch $KMnO_4$ oxydiert, durch nascierenden Wasserstoff reduziert. Entweder ist also nach der Reduktion noch Rhodanverb. übrig, so verbraucht diese Permanganat u. zeigt hierdurch das Eisen höher an, oder das Rhodan erleidet bei der Reduktion vollständige Zers., dann ist der Zusatz von Rhodankalium überflüssig, weil zuletzt kein Reagens übrig bleibt, das einen Rest von Oxydsalz zur Wahrnehmung brächte. Aufserdem bedarf eine sehr verdünnte Lsg. von Eisenoxydsalz eines verhältnismäfsig grofsen Überschusses von Rhodansalz, um deutliche Rötung zu geben. (LIEBIG's Ann. **198**. 327. Fufsnote.) Die bisherige Art der Prüfung bei der man einen Tropfen der auf Oxyd zu prüfenden Fl. in eine Lsg. von Rhodankalium bringt, ist mithin sicherer als das Verfahren EBELING's. (Z. f. angew. Ch. **14**. 609—10. 18/6.)
WOY.

L. L. de Koninck, *Rhodankalium als Indikator bei der Reduktion von Eisenoxyd- zu Eisenoxydulsalzen.* Anläfslich des Vorschlages von EBELING (Z. öffent. Ch. 7. 144; C. **1901**. I. 1177) bemerkt Vf., dafs Sulfocyanate in saurer Lsg. durch Zink zers. werden, nicht zers. Sulfocyanate aber Kaliumpermanganat ernergisch reduzieren. Die Arbeitsweise von EBELING kann daher nur zu Irrtümern Veranlassung geben. (Bulletin de l'Association belge das chimistes **15**. 230. Juni.) WOY.

Percy H. Walker, *Die volumetrische Bestimmung des Zinks.* Eine volumetrische Bestimmungsmethode für Zink, beruhend auf der Fällung als Zinkammoniumarseniat und Titration desselben mit Thiosulfat hat MEADE (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 353; C. **1900**. II. 398) angegeben. Ebenso vorteilhaft ist die Fällung als Zinkammoniumphosphat, welches man durch Lösen in S. und Zurücktitrieren des Überschusses bestimmen kann.

Zu der NH_4Cl enthaltenden Zn-Lsg. setzt man in grofsem Überschufs NH_3 und dann Natriumphosphat und neutralisiert dann vorsichtig mit S., bis milchige Trübung eintritt. Nun erhitzt man auf 75° und fügt weiter unter stetem Rühren verd. S. hinzu, bis zur völligen Neutralisation, welche man durch Hineinwerfen von Lackmuspapier in die Lsg erkennt. Das sich krystallinisch ausscheidende Zinkammoniumphosphat wird abfiltriert, mit k. W. ausgewaschen und in das Fällungsgefäfs zurückgebracht. Man setzt einen Überschufs von Normalschwefelsäure hinzu und titriert unter Anwendung von Methylorange mit Normalalkali zuück. Nach der Gleichung:

$$ZnNH_4PO_4 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + NH_4H_2PO_4$$

entspricht 1 ccm Normalsäure 32,7 mg Zn.

Da das Zinkammoniumphosphat in ammoniakalischer Lsg. nicht ausfällt, wohl aber das Magnesiumammoniumphosphat, so kann man Mg zunächst abscheiden und im Filtrat das Zn bestimmen. Mangan mufs vorher am besten durch $KClO_3$ und HNO_3 entfernt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 468—70. Juli. [8/5.] University of Arkansas.) FAHRENHORST.

Randolph Bolling, *Modifikation von William's Methode für Mangan.* Man fügt zu 5 g Roheisen 75 ccm HNO_3 (sp. G. 1,20), u. nachdem die Rk. nachgelassen hat, 10 ccm Fluorwasserstoffsäure. Unter steter Bewegung des Bechers dampft man ab, bis Eisenoxyd beginnt, sich abzuscheiden, kühlt dann ab, setzt 100 ccm HNO_3 (sp. G. 1,42) hinzu, erhitzt zum Kochen und wirft etwas Asbest und danach 7 g Kaliumchlorat in die Fl. Man kocht weiter, bis HNO_3 sich zu verflüchtigen beginnt, kühlt schnell ab und filtriert das auf den Asbestfasern abgeschiedene Mangandioxyd durch ein Filtrierrohr über Asbest. Nach zweimaligem Auswaschen mit konz. HNO_3 und dann mit W. bis zum Verschwinden der sauren Rk. bringt man Asbest samt Nd. in das Fällungsgefäfs zurück, setzt 50 ccm Ferrosulfatlösung (20 g $FeSO_4$ mit 200 ccm konz. H_2SO_4 zu 2 l gelöst) hinzu und titriert den Überschufs mit $KMnO_4$-Lsg. (1 ccm 0,0056 g Fe) zurück.

Zur Titerstellung der Lsgg. benutzt man Eisen von genau bekanntem Mn-Gehalt, behandelt es wie angegeben, setzt $FeSO_4$ hinzu u. titriert mit $KMnO_4$ zurück. Um das Verhältnis der Lsgg. zu einander festzustellen, setzt man zur selben Lösung wiederum 50 ccm $FeSO_4$-Lsg. und titriert abermals zurück. Dies Arbeiten ist nötig, da klare Eisensulfatlsgg. etwas andere Resultate geben, als wenn Asbest und Kohle zugegen sind, welche die Erkennung des Endpunktes erschweren. Dividiert man den Prozentgehalt an Mn durch die Anzahl der durch MnO_2 oxydierten Kubikzentimeter $FeSO_4$-Lsg. und multipliziert diesen Wert mit der Zahl der angewandten Gramme Substanz, so erhält man den Titer der $KMnO_4$-Lsg. auf Mn bezogen. Hat man nun bei der Unters. eines Eisens 5 g angewandt und 6,2 ccm $KMnO_4$-Lsg. zum Zurücktitrieren verbraucht; entsprechen ferner 1 ccm $FeSO_4$-Lsg. 20,8 ccm $KMnO_4$-Lsg. u.

1 ccm der letzteren 0,0034 g Mangan, so ist der Prozentgehalt an Mangan gleich $\frac{(20,8-6,2)\cdot 0,0034\cdot 100}{5}$. Bei Erzen mit grofsen Mengen Kieselsäure thut man besser, in HCl zu lösen, abzudampfen und SiO_2 abzufiltrieren, um dann im Filtrat Mn zu bestimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 493—96. Juli. [21/6.] Roanoke, Va. Va. Iron, Coal and Coke Co., Crozer Laboratory.) FAHRENHORST.

P. Eitner u. **G. Keppeler**, *Beitrag zur Bestimmung von Phosphor und Schwefel im Acetylen und anderen brennbaren Gasen.* Vff. suchen eine vollständige Gewinnung der im Acetylen enthaltenen Verunreinigungen an Schwefel und Phosphor durch totale Verbrennung des Gases zu erreichen. Das Rufsen bei der Verbrennung läfst sich verhindern, sobald man hierfür nicht Luft, sondern Sauerstoff verwendet u. sich dazu eines Brenners bedient, welcher eine kleine Gebläselampe, ähnlich der unter der Bezeichnung „DANIELL'scher Hahn" bekannten, vorstellt. Der Kopf derselben wird durch eine verschiebbare Hülse gebildet, welche oben durch eine mit zentralem Loche versehene Platinplatte abgeschlossen ist. Unter dieser befindet sich die ebenfalls aus Platin hergestellte Sauerstoffdüse, die durch eine mit Löchern versehene Messingscheibe genau zentrisch gehalten wird. Die Öffnung der Sauerstoffdüse ist etwas kleiner, als das darüber befindliche Loch in der Platinplatte. Die gegenseitige Lage dieser beiden Öffnungen ist so zu wählen, dafs der O-Strahl das Acetylen durch die obere Öffnung mit hindurch reifst. Ein solcher Brenner wird in einem Porzellankopf befestigt, unter eine Glashaube gebracht, wie solche von DREHSCHMIDT bei der Schwefelbestimmung im Leuchtgase benutzt wird. An das Ausgangsrohr der Haube schliefsen sich nach einander zwei Zehnkugelröhren und eine PÉLIGOT'sche oder VOLHARD'sche Vorlage an. In der ersten Zehnkugelröhre befindet sich W., in der zweiten eine aus NaOH u. Br bereitete Hypobromitlsg.; die Vorlage ist leer u. dient nur dazu, etwa aus den vorhergehenden Röhren überspritzende Fl. aufzunehmen. Der ganze App. steht mit einer Wasserstrahlpumpe in Verb. Die Wirkung der letzteren wird so reguliert, dafs in der zweiten gröfseren Zehnkugelröhre die durchgehenden Luftblasen gerade noch zählbar sind. Die Flammenhöhe wird derart eingestellt, dafs pro Stunde ca. 10 l Acetylen verbrennen. Als Sperrflüssigkeit für den Gasmesser dient konz. NaCl-Lsg., welche mit dem gleichen Acetylen gesättigt ist. Die O-Zufuhr mufs so reguliert werden, dafs das Acetylen entleuchtet brennt.

Ein grofser Teil der bei der Verbrennung gebildeten P_2O_5 schlägt sich schon an den Wänden der Glashaube nieder; das Glas wird dabei ziemlich stark angegriffen. Die Haube mufs daher besonders behandelt werden, indem sie längere Zeit mit h. HCl-haltigem W. gefüllt bleibt; dann wird die Fl. eingeengt, mit NH_3 u. Ammoniumcarbonat versetzt, von SiO_2 und sonstigen Verunreinigungen durch Filtrieren befreit, und das Filtrat mit dem aus den Absorptionsgefäfsen stammenden vereinigt. Man bestimmt die P_2O_5 als $Mg_2P_2O_7$. Im Filtrat von der P_2O_5-Fällung wird SO_3 bestimmt.

Mittels des Verf. wurde stets mehr P im Acetylen gefunden, als mittels der von LUNGE u. CEDERKREUTZ (Z. f. angew. Ch. **1897**. 651; C. **97**. II. 1058) empfohlenen Hypochloritmethode.

Die Anwendung des Verbrennungsverfahrens mit Sauerstoffgebläse ist nicht auf Acetylen beschränkt, sondern ist auch von Vorteil bei Unterss. von Methan und anderen Gasen, sowie von brennbaren Fll., wenn man mit letzteren Luft oder H carburiert. (J. f. Gasbel. **44**. 548—52. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.) PROSKAUER.

H. Pellet, *Nachweis und Bestimmung geringer Mengen von Salicylsäure in Wein und in verschiedenen Nahrungsmitteln nach der Methode von Pellet und Grobert.* Enthält ein Wein in 1 hl nur 25—50 mg Salicylsäure, so ist das Verf. von PELLET

und GROBERT (C. **1900**. II. 1293) anwendbar, wenn man 300—500 ccm Wein verarbeitet und die schliefsliche Bzn.-Lsg. der Salicylsäure, 20—30 ccm, mit 10 ccm W. schüttelt. $FeCl_3$ zeigt dann die bekannte Violettfärbung. Aber selbst 10 mg Salicylsäure in 1 hl sind noch nachweisbar, wenn man 1 l Wein mit Alkali bis zur alkal. Rk. versetzt, auf 100 ccm eindampft, dann ansäuert, mit 200—300 ccm Ä. ausschüttelt, das Ä.-Extrakt alkal. macht, eindampft und den angesäuerten Rückstand mit 50 ccm Bzn. auszieht. Schüttelt man 25 ccm Bzn.-Lsg. mit 10 ccm W. und fügt verd. $FeCl_3$-Lsg. hinzu, so erhält man eine sehr hübsche Violettfärbung. Hiernach läfst sich Salicylsäure noch in einer Verd. von 1 : 10000000 nachweisen. Vf. hebt hervor, dafs bisher in keinem Falle erwiesen worden sei, dafs der die Violettfärbung mit $FeCl_3$-Lsg. liefernde, sich in Spuren in manchen Naturweinen vorfindende Körper nicht Salicylsäure sei. (Mon. scient. [4] **15**. 492—94. Aug.) HEFELMANN.

H. Pellet, *Über die Natur des in Naturweinen enthaltenen, mit Eisenchlorid die Violettfärbung liefernden Körpers. Über das Vorkommen der Salicylsäure in Naturweinen.* Verdampft man eine verd. wss. Salicylsäurelsg., so können sich bis zu 80—90% der S. verflüchtigen. Der Punkt, wo die Verflüchtigung beginnt, läfst sich leicht finden. Es ergab sich, dafs sich Salicylsäure verflüchtigt, wenn die Lsg. in 10 ccm 0,6—0,7 mg S. oder 6—7 cg im Liter enthält. Unter Berücksichtigung dieser Thatsache u. Feststellung des ursprünglichen Volums der Fl. und des Volums bei Eintritt der Salicylsäurerk. des Dampfes läfst sich der Salicylsäuregehalt der ursprünglichen Fl. ziemlich genau bestimmen. Zur Ausführung der Probe bringt man auf eine mit angefetteter Leinwand abgeriebene Porzellanplatte mittels fein ausgezogener Pipette kleinste Tröpfchen von 0,2—0,3%ig. $FeCl_3$-Lsg. In diese Tröpfchen taucht man die vorher angefeuchteten unteren Enden von Glasstäben, an denen sich die Salicylsäuredämpfe kondensiert haben. Flüchtige SS. stören die Rk. einigermafsen. Bei Weinen mit 0,005—0,001 g Salicylsäure in 1 l extrahiert man gröfsere Mengen Wein nach PELLET und GROBERT erst mit Ä. und Bzn. und führt mit 10—20 ccm Bzn.-Lsg. und 20 ccm W. die Dampfprobe aus. — Nach Vf.'s Ansicht kann der die $FeCl_3$-Rk. bei der Dampfprobe gebende Körper nur Salicylsäure sein. FERREIRA DA SILVA fand in portugiesischen Weinen einen Körper, der 1. mit $FeCl_3$ direkt Violettfärbung; 2. mit $FeCl_3$ auch bei Vf.'s Dampfprobe die Violettfärbung ergab; 3. mit HNO_3, NH_3 und $FeCl_3$ Rotfärbung; 4. Gelbfärbung mit H_2SO_4, HNO_3 und NH_3; 5. JORISSEN's Rk. mit Essigsäure, KNO_3 und $CuSO_4$; 6. Rosafärbung mit MILLON's Reagens; 7. PLEIGGE's Reaktion (ähnlich MILLON's Reaktion); 8. keinen Nd. gab mit $FeCl_3$ und $CaCO_3$. Trotzdem hält FERREIRA DA SILVA die Identität dieses Körpers so lange nicht für erwiesen, als der Körper nicht in Substanz isoliert und elementaranalytisch als Salicylsäure erkannt worden sei. (Mon. scient. [4] **15**. 494—97. Aug.) HEFELMANN.

Adolf Jolles, *Ersatz für die Kjeldahl-Bestimmung im Harn für klinische Zwecke.* Die überwiegende Mehrzahl der im Harn vorkommenden N-haltigen Stoffe giebt entweder ihren N bei Behandlung mit Bromnatronlauge direkt ab oder geht durch Oxydation in solche Körper über, die, wie NH_3 und Harnstoff, ihren ganzen N mit Bromlauge entwickeln. Vf. hat diese Thatsachen für Harnsäure, Purinbasen, Hippursäure und Eiweifskörper bewiesen. Im Prinzip beruht die Methode auf der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwach saurer Lsg. in der Siedehitze bis zum Bestehenbleiben der Rotfärbung, in darauffolgender Neutralisation und Entw. des N in einem Azotometer mit Schüttelgefäfs. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 222; C. **1900**. I. 1105; Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1246. 2119; C. **1900**. I. 1246; II. 431; Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2834; C. **1900**. II. 1101). Harnstoff, Harnsäure, Purinbasen, NH_3, Hippursäure, Oxalursäure, Carbonsäure, Allantoin enthalten mehr als 90%, wahrscheinlich 95%

des gesamten im Harn enthaltenen N. Man macht also keinen grofsen Fehler, wenn man statt des Gesamt-N im Harn den durch Oxydation in Harnstoff und NH_3 verwandelbaren N für Zwecke der pathologischen Chemie bestimmt.

5 ccm des zu untersuchenden Harnes werden mit 5 ccm destilliertem W. versetzt; hiervon werden 5 ccm mit dest. W. auf 150 ccm verd. und mit 2 ccm konz. H_2SO_4 (D. 1,84) erwärmt. Darauf wird $KMnO_4$-Lsg. (ca. 4 g i. l.) kubikzentimeterweise so lange hinzugefügt, bis nach $^1/_4$ stündigem Kochen der letzte $KMnO_4$-Zusatz nicht mehr verschwunden ist. Die Fl. wird mit etwas Oxalsäurelsg. entfärbt, abkühlen gelassen und mit Natronlauge von 32° Bé. alkal. gemacht. Sie kommt dann in das Schüttelgefäfs des (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 236; C. **1900**. I. 1105) beschriebenen Azotometers, worin ihr N-Gehalt volumetrisch bestimmt wird. Die Zahl der gefundenen ccm mit jener Zahl multipliziert, welche in der dem Azotometer beigegebenen Tabelle dem Gewichte eines ccm N unter abgelesenem Drucke u. Temperatur entspricht, giebt das Gewicht des N in der angewandten Harnmenge. Die Abweichungen im N-Gehalte, der mit dieser Methode erhalten wurde, von den mittels Kjeldahl-Bestimmungen in Harnen verschiedener Herkunft gewonnenen Zahlenlagen zwischen —5,2 bis —0,3°/₀. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **22**. 719—23. 27/7. Wien. Chem.-mkr. Lab. von M. und A. Jolles.) Proskauer.

W. A. Puckner, *Die Extraktion von Morphin mit nicht mischbaren Lösungsmitteln.* Veranlafst durch die Arbeit von Wirthle (Chem.-Ztg. **25**. 291; C. **1901**. I. 1018) veröffentlicht Vf. einige ähnliche Bestimmungen. Er hat die Ausschüttelung von Morphin mit einer Mischung von 80 Tln. Chlf. und 20 Tln. A. nach Zusatz von NH_4OH und NaOH allein oder in Verb. mit NH_4Cl, NaCl und $NaHCO_3$ studiert u. stellt die Resultate in einer Tabelle zusammen. Bei Anwendung von 0,1 g Morphin werden durch dreimalige Ausschüttelung mit je 10 ccm des Chloroformalkoholgemisches fast 98°/₀ gewonnen, wenn ein kleiner Überschufs an NH_3 hinzugefügt ist. Bei Ggw. eines grofsen Überschusses erhält man noch 90°/₀ durch drei und alles Morphin durch fünf Ausschüttelungen. Ebenso wie bei fixem Alkali hebt auch bei NH_3 Natriumbicarbonat den Einflufs eines Überschusses auf. Hinzufügung von NH_4Cl giebt schlechte Resultate. NaOH allein oder zusammen mit NaCl ist völlig unbrauchbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 470—73. Juli. [11/6.] University of Illinois.) Fahrenhorst.

E. Carlinfanti, *Über die Untersuchung von Chinindisulfat.* Um zu bestimmen, ob ein neutrales Chininsulfat noch Alkaloide der Chinarinde, speziell Cinchonin, Chinidin etc. enthält, hat sich die in den Pharmakopöen, pharmazeutischen Lehrbüchern etc. beschriebene Methode von Kerner bewährt. Die verschiedenen Methoden jedoch, die angegeben sind, um das Chinindisulfat in das neutrale Sulfat zu verwandeln, bringen zugleich mit diesem auch anorganische Salze (Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze) in Lsg., die das Resultat, wie Vf. durch eigene Verss. bestätigen konnte, in verschiedenem Sinne beeinflussen. Vf. empfiehlt daher, in folgender Weise zu verfahren: Eine Lsg. von 1,5 g des krystallwasserhaltigen Salzes in 15—20 ccm W. behandelt man mit 100 ccm Ä., nach vorherigem Zusatz von etwas überschüssiger 25°/₀ig. NaOH. Nach erfolgter Scheidung der beiden Schichten dekantiert man die wss. alkal. Lsg. und wäscht 3mal mit je 2—3 ccm W. die äther. Lsg., filtriert dieselbe und wiederholt noch einmal mit dem abdestillierten Ä. die Operation. Man löst dann das zurückbleibende Alkaloid in absolutem A., fügt eine wss. Lsg. von 1,49 g desselben Disulfats und so viel A. hinzu, dafs in der Wärme alles gel. bleibt, verdampft im Wasserbade zur Trockene, wäscht den Rückstand mit wenig Ä., trocknet bei 40—50° und prüft das so erhaltene neutrale Chininsulfat nach Kerner. (L'Orosi **24**. 181—83. Juni. [Juni.] Rom. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) Roth.

Charles B. Davis, *Über die Entfernung und quantitative Bestimmung von Wasser in Ölen, Fetten und Wachsen.* Zur Vermeidung des Schäumens und Verspritzens bei der Wasserbestimmung in Ölen, Fetten etc. empfiehlt Vf. die Anwendung eines weithalsigen Wägeglases, welches zur Hälfte mit dickem Filtrierpapier gefüllt ist. Man trocknet bei 110° bis zur Gewichtskonstanz, bringt dann das Öl hinzu, welches von dem Papier völlig aufgesaugt wird, und trocknet wiederum bei derselben Temperatur. Feste Fette schm. beim Erhitzen u. verteilen sich ebenfalls in der Papierfüllung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 487—88. Juli. [19/3.].)
FAHRENHORST.

Technische Chemie.

Oskar Markfeldt, *Über die Herstellung von Reservoirs für saure oder alkalische Flüssigkeiten.* Vf. bespricht die Herstellung derartiger Reservoirs aus tafelförmigen Steinen von gebranntem Material unter Benutzung des säurefesten Asphalts der Firma Chemische Fabriken und Asphaltwerke A. G., Worms a. Rh. In einem solchen Bassin wurde zunächst während mehrerer Wochen rohe Salzsäure von 21° Bé. aufbewahrt, darauf wurde Salpetersäure von 1,32 D. wiederum einige Wochen darin gelassen, und schliefslich wurde Schwefelsäure von 50° Bé., die auf 65° C. erwärmt worden war, in dasselbe gebracht, darin erkalten und ca. ein Jahr stehen gelassen. Die Wände erwiesen sich danach absolut intakt. Auch Alkalien und die verschiedensten Salzlsgg. griffen den Asphaltbelag nicht an. (Z. f. angew. Ch. **14**. 801—4. 6/8. [Januar]. Worms.) WOY.

Thonwarenwerk Bettenhausen in Cassel, *Erwiderung auf den Artikel: „Neues aus der Steinzeugindustrie" von C. Schärtler.* Dieser Artikel (S. 513) preist als Neuheit Steinzeuggefäfse von KRÜGER und HOFFMANN, welche allen übrigen gegenüber infolge ihrer Gröfse überlegen sein sollen. Derartige Gefäfse sind von dem Thonwarenwerk Bettenhausen Dr. Dr. Plath, Staub u. Piepmeyer in Cassel zuerst, und zwar nach Patent Nr. 94847 vom 18. Juli 1896 gebaut. Letztere Firma hat die obige wegen Patentverletzung verklagt. (Z. f. angew. Ch. **14**. 805. 6/8.) WOY.

M. Metzger, *Verbessertes Verfahren zur Trennung der Öle von ihren flüchtigen Lösungsmitteln.* (Aus Les Corps gras industriels.) Die Erfindung besteht nur darin, die Lsg. des Öles in dem Lösungsmittel auf eine Temperatur zu erhitzen, bei welcher das letztere verdampft, dann W. hinzuzufügen, das fast auf die Temperatur der Mischung erhitzt ist, das Gemisch mechanisch zu bewegen und die Dämpfe zu entfernen. Die Arbeit enthält die genaue Beschreibung des für dieses Verf. besonders geeigneten App. und nähere Angaben über die Arbeitsweise und ihre Vorteile. Nach diesem Verf. erhält man ein Öl, das, im Gegensatz zu dem nach der alten Methode durch direkte Einführung von Dampf von seinem Lösungsmittel befreiten Extraktionsöl, in Geruch und Geschmack milde ist. Durch die Einführung des W. ist das Öl gewaschen und gereinigt, so dafs eine nachfolgende Operation zu diesem Zwecke überflüssig ist; ferner enthält das Öl keinen Bodensatz und keine sonstigen Verunreinigungen, ist sehr klar und gleicht unter allen Umständen dem durch Pressung gewonnenen Öl. (Schlufs folgt). (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **8**. 160—63. August.)
ROTH.

J. Lewkowitsch, *Candlenufsöl (Bankulnufsöl).* Die vom Vf. gefundenen Konstanten sind: $D^{15,5}$. 0,925 65, Verseifungszahl 192,6, unl. Fettsäuren u. Unverseifbares (HEHNER-Zahl) 95,5, Jodzahl 163,7 (DE NEGRI: 136,3—139,3), Refraktionskonstante (Butyrorefraktometer) 76 bei 25°, 78,5 bei 20° C, Acetylzahl 9,8 und Oxyfettsäuren, unl. in PAe., 0,21%. Die entschälten Nüsse (von Aleurites moluccana) lieferten 58,6%

Öl bei der Extraktion. Die technisch hergestellten Kuchen enthielten 10,0% Feuchtigkeit, 8,8% Öl, 46,16% N-haltige Substanzen, 8,28% Asche (darin 23,52% K_2O und 53,04% P_2O_5), 1,47% Rohfaser und 25,29% (Differenz) Stärke, Zucker etc. (Chem. Rev. Fett- u. Harz.-Ind. 8. 156. August.) ROTH.

F. Kassler, *Acidifikation der Fettsäuren.* Im Interesse der Glyceringewinnung ist man von der ursprünglich direkten Verseifung der Rohfette zur Acidifikation der Fettsäuren übergegangen, und haben sich dabei die App. von JULES ENGELHARD, Paris-Neuilly, gut bewährt. Vf. hat nun Verss. darüber angestellt, welche Vorteile die Säuerung der Fettsäuren mit H_2SO_4 gegenüber dem früheren Verf. der direkten Dest. der im Autoklaven behandelten Rohfette bietet. Man nimmt an, dafs bei der Acidifikation sich eine Oleïnsulfosäure bildet, die sich beim Kochen mit W. unter H_2SO_4-Abspaltung in Oxystearinsäure umwandelt. Die Verss. mit La Plata Talg, Palmöl (diverse Sorten), Knochenfett, Pflanzentalg, Oleïn und Walköl ergaben nun, dafs ziemlich gleichmäfsig ein Drittel der in den Fettsäuren befindlichen Ölsäure in Oxystearinsäure umgewandelt wurde. Die letztere geht bei der Dest. in feste Isoölsäure über u. erhöht als solche ganz bedeutend die Ausbeute an Stearin. Isoölsäure hat selbstverständlich dieselbe Jodzahl wie Ölsäure, u. erklärt sich damit die hohe Jodzahl des auf diese Weise gewonnenen Stearins gegenüber dem durch direkte Pressung der Fettsäuren oder Dest. mit darauffolgender Pressung hergestellten Prod. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 155—56. August.) ROTH.

C. Rumpf, *Verfahren, um gewisse basische Farbstoffe wasser-, seifen- und säureechter zu machen.* Zu diesem Zweck behandelt man die Farbstoffe, die wie *Diamantfuchsin, Safranin, Chrysoidin etc.* freie Amidogruppen enthalten, nach dem Auffärben auf die Faser noch mit Formaldehyd, bezw. mit Formaldehyd und mehrwertigen Phenolen. Im ersteren Falle tritt gemäfs der Gleichung:

$$2(C_6H_4NH_2)C\begin{matrix}<C_6H_4NH_2Cl\\C_6H_4NH_2\end{matrix} + CH_2O =$$

$$H_2O + (C_6H_4NH)_2C\begin{matrix}<C_6H_4NH_2Cl\\C_6H_4NH-CH_2-HNC_6H_4\end{matrix}\begin{matrix}ClH_2NC_6H_4\\>C(C_6H_4NH_2)\end{matrix}$$

unter Wasseraustritt eine Kondensation von zwei Farbstoffmolekülen ein, im zweiten Fall dagegen:

$$(C_6H_4NH_2)C\begin{matrix}<C_6H_4NH_2Cl\\C_6H_4NH_2\end{matrix} + 2CH_2O + 2C_6H_4(OH)_2 =$$

$$2H_2O + C\begin{matrix}<C_6H_4NH_2Cl\\(C_6H_4NH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4OH)_2\end{matrix}$$

eine weit festere Verb. zwischen Farbstoff und Phenol, die auch weit widerstandsfähiger gegen Seife ist, als das mit Formaldehyd allein erhältliche Prod. Natürlich kann man auch die anderen H-Atome der Amidogruppen noch ersetzen. Die Farbennüance ändert sich dabei nach blau, so wird der Ton des Fuchsins um so blauer, je mehr H der Amidogruppen durch den Sauerstoff des Formaldehyds wegoxydiert sind. Diamantfuchsin ändert bei dieser Nachbehandlung seine Farbe nach Rotviolett, Safranin nur wenig nach Blau, Chrysoidin wird dabei bedeutend röter; die den basischen Farben eigene Lebhaftigkeit bleibt den Färbungen erhalten. (Färberzeitung 12. 229—30. 1/8.) ROTH.

Moriz Kitt, *Ein Sikkatif für Ölfarben in Tuben.* Eine durch Anreiben von Öl mit spezifisch schwereren Mineralfarben, wie z. B. Bleiweifs oder Zinnober, bereitete Farbpaste scheidet sich, in Tuben eingefüllt, mit der Zeit wieder in ihre Bestandteile, Farbkörper und Öl. Diesem Übelstande sucht man meist dadurch abzuhelfen, dafs

man als Verdickungsmittel etwa 5—10% Wachs hinzugiebt. Ein Zusatz von Wachs zum Leinöl läfst sich in dieser Menge noch annähernd durch die Verseifungszahl des Gemisches bestimmen. Zu diesem Zweck wird die Tubenfarbe auf gutes Filtrierpapier ausgedrückt, im SOXHLET'schen App. mit Ä. extrahiert, und in dem beim Verdunsten des Ä. hinterbleibenden Bindemittel die Verseifungszahl ermittelt. Der Zusatz von Wachs soll aber bewirken, dafs die damit versetzten Ölfarben zu matt auftrocknen und beim Übermalen nicht an der übermalten Farbenschicht adhärieren. Vf. fand nun, dafs weit geeigneter als Wachs fest gewordenes, kalt gepreſstes *Holzöl* (Elaeococeaöl) ist, das in Glasröhren von etwa 1 cm Durchmesser mehrere Wochen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt gewesen ist. Die Farben werden dadurch sogar besser trocknend, wie Verss. mit reinem Leinöl und mit Mischungen von Leinöl mit 1, 5, 10 und 20% dieses belichteten Holzöles zeigten. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **8.** 157. August.) ROTH.

Willenz, *Ein Ersatz für Bleiweifs.* Nach allgemeinen Bemerkungen über das Zustandekommen der weifsen Farbenwirkung bespricht Vf. die Verss., das so überaus schädlich wirkende Bleiweifs durch eine unschädlich wirkende, weifse Farbe zu ersetzen. Das auf nassem Wege hergestellte Mühlhausener Weifs, ein krystallinisches Bleisulfat, hat die auf dasselbe gesetzten Hoffnungen enttäuscht. Dagegen empfiehlt Vf. aufs wärmste das nach dem Verf. von MACDONALD auf trockenem Wege hergestellte Bleisulfat, welches durch Oxydation von PbS gewonnen wird und völlig amorph ist. Es hat durchaus die gleiche Deckkraft und Trockenfähigkeit wie Bleiweifs und ist nach Vf.'s Verss. als in allen in Betracht kommenden Fll. unl. zu bezeichnen. Insbesondere wurde das Verhalten geprüft gegen reines W., gegen mit CO_2 gesättigtes W., n. Natronlauge, 1%ige HCl, 5%ige Essigsäure, 5%ige Milchsäure, gegen die STUTZER'sche Verdauungsfl., gegen ein Salzgemisch, welches dem menschlichen Schweifs entspricht. Blei ging hierbei auch nicht in kleinsten Spuren in Lsg. Ein besonderer Vorzug des Bleisulfats ist im Gegensatz zu Bleiweifs dessen Unempfindlichkeit gegen H_2S-Dämpfe. (Bulletin de l'Association belge des chimistes **15.** 230—45. Juni. [Mai.*] Anvers.) WOY.

P. Huth, *Eine Frage, Braunkohlenteerschweelerei betreffend.* Vf. wirft die Frage auf, ob die Anwendung überhitzten Dampfes oder anderer sauerstoffreicher Gase für die Schweelerei von Vorteil ist oder nicht. Vf. ist der Ansicht, dafs, entgegen der in der Technik weit verbreiteten Ansicht, die Zers. möglichst zu vermeiden ist, da darunter die Qualität der Öle, ihr Geruch, der F. des Paraffins und des Montanwachses leidet. Die einfachste Methode zur Gewinnung des Bitumens aus der Schweelkohle wäre die Extraktion mittels Bzn., Bzl. etc., so wird auch in einer neu gegründeten Fabrik, deren Rentabilität allerdings noch nicht beurteilt werden kann, aus dem Bitumen rein weifses Wachs, F. 80°, gewonnen. Den Schlufs der Arbeit bilden technisch-maschinelle Vorschläge des Vf's. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **8.** 158—59. August.) ROTH.

W. Will, *Untersuchungen über die Stabilität von Nitrocellulose.* (Schlufs vom vorstehenden Ref.) III. Die Resultate der quantitativen Prüfungsmethode in Beziehung zu den Eigenschaften der fertigen Nitrocellulose. Direkte Beziehungen zwischen N-Abspaltung der Nitrocellulose unter Einw. einer Temperatur von 135° und ihrem Prozentgehalt an N, ihrer Löslichkeit in Ä.-A., ihrer Viskosität und dergl. haben sich nicht auffinden lassen. Die Annahme dafs alle in A. l. Bestandteile der Nitrocellulose, zu denen auch gewisse niedere Nitrate der Cellulose gehören, unbeständig seien, wurde nicht bestätigt. Es ergab sich, dafs die mit stark wasserhaltigen SS. herstellbaren N-ärmeren in A. l. Cellulosenitrate sehr leicht in sehr haltbarem Zustande zu gewinnen sind. An sich ist auch die Viskosität kein

sicheres Merkmal für die Instabilität. — Vergleiche der Stabilitätszahlen mit den qualitativen Beständigkeitsproben lehrten betreffs der Jodzinkstärkeprobe, dafs diese dem Werdegange der Nitrocellulose im allgemeinen gut folgt und geeignet ist, im Betrieb die fortschreitende Reinigung des Nitriergutes zu erkennen. Ein allgemein gültiger Parallelismus zwischen den nach der Jodprobe und Vf.'s Verf. gewonnenen Resultaten besteht jedoch nicht. Die Verpuffungsprobe in der üblichen Ausführungsform harmoniert besser mit Vf.'s Verf. als der Jodtest, vermag aber nur grobe Unterschiede nachzuweisen, da die Verpuffungstemperaturen sehr verschieden stabiler Wollen zu nahe bei einander liegen und durch Zufälle unkontrollierbar stark beeinflufst werden. Im allgemeinen parallel laufen die Resultate der „Stabilitätsprobe bei 135°" mit dem quantitativen Verf. Vf.'s.

IV. Die Resultate der quantitativen Prüfungsmethode bei verschiedenen Prüfungstemperaturen. Die Angreifbarkeit der Nitrocellulose durch eine hohe, konstante Temperatur steht in zahlenmäfsigem Zusammenhang mit der Art ihrer Fertigung: verschieden lange oder ungleich gereinigte Nitrocellulosen nehmen einen charakteristisch verschiedenen Zersetzungsverlauf. Mit steigender Reinigung werden die Zersetzungsdiagramme geradliniger. Nitrocellulose, die bei 135° einen unstetigen, sprunghaften Zersetzungsverlauf nimmt, behält diese Eigenschaft auch bei den in der Praxis wichtigen niederen Temperaturen bei, während bei einer im Grenzzustande befindlichen Nitrocellulose der Verlauf der Zers. unter allen Umständen ein gleichmäfsiger bleibt.

V. Wodurch ist eine haltbare Nitrocellulose gekennzeichnet? Die Nitrocellulose kann in einen Zustand gebracht werden, im dem sie bei ihrer Zers. unter dem Einflusse hoher Temperatur in gleichen Zeiten gleiche Mengen N abspaltet. Eine solche Nitrocellulose neigt nicht zu mehr oder weniger plötzlich sich steigernder Zers., wenn diese z. B. durch Erwärmung allmählich eingeleitet ist. Zur Prüfung des zeitlichen Verlaufs der N-Abspaltung eignet sich eine Temperatur von 135° am besten. Alle Nitrocellulosen lassen sich mit erreichbaren technischen Hilfsmitteln in einen „Grenzzustand" überführen, und es erscheint notwendig, dafs auch die Grofsfabrikation auf die Erfüllung höherer Stabiliätsanforderungen hinarbeite; insbesondere sollte zur Darst. gelatinierter Pulver keine Nitrocellulose verwendet werden, die nicht den als Grenzzustand bezeichneten Reinheitszustand erreicht hat. Weitere Unterss. des Vf.'s sollen Aufklärung darüber bringen, wodurch bei Weiterverarbeitung anscheinend gut haltbarer Nitrocellulosen diese wieder unstabil werden können. Für die Betriebskontrolle empfiehlt Vf., bis auf weiteres die bisher üblichen qualitativen Proben beizubehalten, zur Kontrolle lagernder Bestände und in allen Zweifelsfällen aber sein Verf. heranzuziehen. — Anhangsweise wird erwähnt, dafs sich an Stelle von vorgetrockneter Schiefswolle auch nasse, wie sie aus der Zentrifuge kommt, direkt im App. des Vf.'s prüfen läfst, dafs ferner der Reduktionsofen in Form einer kupfernen U-Röhre innerhalb des Gehäuses (Schrankes) um den Zers.-App. angebracht ist, und dafs endlich eine Gasmefsröhre verwandt wird, welche aus dem eigentlichen Gasmefsrohre und einem unteren zickzackförmig gebogenen Teile besteht, welch letzterer zur vollständigen Absorption der CO_2, auch bei ziemlich raschem Strom, dient. (Z. f. angew. Ch. **1901**. 774—83. 30/7. [März.* Berlin.] Chem.-phys. Abt. d. Centralst. f. wiss.-techn. Unterss.) HEFELMANN.

Bibliographie.

Béhal, A., Traité de Chimie organique d'après les théories modernes. Tome I. Paris 1901. gr. in-8. 940 pg. av. figures.
Prix de l'ouvrage complet (2 volumes) Mark 27.

Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie. Zeitschrift für die gesamte Biochemie, unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von **F. Hofmeister.** (In halbjährlichen Bänden.) Band I. Heft 1 und 2. Braunschweig 1901. gr. 8. SS. 1—80.
Preis des vollständigen Bandes (12 Hefte) Mark 15.

Fischer, E., u. **Guth, M.**, Der Neubau des I. chemischen Instituts der Universität Berlin. Berlin 1901. fol. V u. 76 SS. mit 12 Tafeln u. 28 Abbildungen. Gebunden. Mark 11.

Hourier, E., et **Malepeyre, F.**, Nouveau manuel complet de la Distillation de la Betterave, de la Pomme de terre et des Racines féculantes ou sucrées desquelles on peut extraire de l'Alcool. Nouvelle édition, entièrement refondue et augmentée par A. Larbalétrier. Paris 1901. 12. 300 pg. av. 3 planches. Mark 2,50.

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1900. Jahrgang 46. (Neue Folge. Jahrg. 31). Bearbeitet von **F. Fischer.** Abteilung II: Organischer Teil. Leipzig 1901. gr. 8. XXVI u. 629 SS. mit 87 Abbildungen. Mark 14.
Jahrg. 46, jetzt vollständig in 2 Abteilungen, 623 u. 655 SS. mit 336 Abbildungen. Mark 28.

Kuhn, C., Ein Beitrag zur Geschichte der Acetylenindustrie. München 1901. 8. 38 SS. Mark 0,80.

Larbalétrier, A., Le Sel, les Salines et les Marais salants. Paris 1901. 8. 166 pg. av. 25 figures. Mark 2,20.

Malepeyre, F., Nouveau manuel complet de la fabrication des Colles. Nouvelle édition entièrement refondue par H. Bertran. Paris 1901. 12. 506 pg. av. figures. Mark 2,50.

Namias, R., Manuale teorico-pratico di Chimica fotografica. 2. edizione. Modena 1901. 12. 414 pg. Mark 5.

Rothschild, H. de, Les théories Pasteuriennes appliquées à l'industrie laitière. Paris 1901. 8. 20 pg. av. 2 planches coloriées.

Thomas, V., Les Plantes tinctoriales et leurs principes colorants. Paris 1901. 8. 196 pg. Mark 2,20.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12o. Nr. 123745 vom 9/3. 1900. [22/8. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Diamidoanthrachinonen und Formaldehyd.* Wenn man *Formaldehyd* (zweckmäfsig in alkoh. Lsg.) ohne Zusatz von SS. auf *Diamidoanthrachinone* einwirken läfst, so entstehen Verbb., welche an sich keinen Farbstoffcharakter besitzen, aber zur Herst. neuer Farbstoffe dienen, die sich aus dem Diamidoanthrachinon selbst nicht gewinnen lassen. Der Bestimmung des verbrauchten Formaldehyds zufolge kondensieren sich 2 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. *1,5-Diamidoanthrachinon.* Das Kondensationsprod. bildet metallglänzende Krystalle, unl. in W., Salzsäure, Ammoniak, Natronlauge, l. in A. mit roter, in Anilin mit gelbroter Farbe, in Nitrobenzol mit rotgelber. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist rein blau, während die Lsg. von 1,5-Diamidoanthrachinon in konz. Schwefelsäure gelb ist. *1,3-* und *1,8-Diamidoanthrachinon* verhalten sich wie das 1,5-Diamidoanthrachinon.

Kl. 12q. Nr. 122570 vom 11/9. 1900. [20/8. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von β-Naphtylaminderivaten.* Zur Umwandlung von Derivaten des *β-Oxy-* oder *β-Amidonaphtalins* in die entsprechenden am Stickstoff substituierten β-Naphtylaminderivate werden die genannten Oxy-, bezw. Amidoverbb. gleichzeitig oder nach einander mit Sulfiten und aromatischen Aminen behandelt. Das Verf. ist dem der Patentschrift 117 471 (vergl. C. **1901**. I. 349) analog. Bei Anwendung von β-Naphtylaminderivaten empfiehlt sich die Benutzung von Bisulfit, während bei Anwendung von β-Naphtolderivaten es gleichgültig ist, ob man mit neutralem oder saurem Ammoniumsulfit oder mit saurem Natriumsulfit arbeitet. Als aromatische Amine sind verwendbar: Anilin u. dessen Homologe, p-Diamine, Amidophenole etc.

Nach der Patentschrift werden auf diese Weise dargestellt: *Phenyl-β-naphtylaminsulfosäure* aus 2,6-Naphtolsulfosäure oder 2,6-Naphtylaminsulfosäure, Bilsulfit u. Anilin. — *2-Phenylamido-5-naphtol-7-sulfosäure* aus 2,5-Dioxynaphtalin-7-sulfosäure, Ammonsulfit und Anilin. — *2-Phenylamido-8-naphtol-6-sulfosäure* (Patente 79 014 u. 80 417; Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 363 und 579) aus 2,8-Amidonaphtol-6-sulfosäure, Bisulfit u. Anilin. — *2-o-Tolylamido-8-oxy-6-naphtalinsulfosäure* aus 2,8-Amidonaphtol-6-sulfosäure, Bisulfit u. o-Toluidin. — *2-o-Xylylamido-5-oxy-7-naphtalinsulfosäure* aus 2,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure (2,5,7)Bisulfit und o-Xylidin; ferner das *Reaktionsprodukt aus 2,6-Naphtolsulfosäure, Bisulfit und p-Phenylendiaminchlorhydrat und das aus 2,8-Amidonaphtol-6-sulfosäure, Bisulfit und p-Amidophenolchlorhydrat.*

Kl. 12q. Nr. 123375 vom 27/5. 1900. [22/8. 1901].

Ernst Täuber und **Franz Walder**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Nitroso-m-phenylendiamin und Nitroso-m-tolylendiamin.* Läfst man Natriumnitritlsg. plötzlich zu einer säurehaltigen, wss. Lsg. von *m-Phenylendiamin* oder *m-Toluylendiamin* zufliefsen, so verwandelt sich ein Teil des Diamins in seine bisher unbekannte Nitrosoverbindung, während der andere Teil in *Bismarckbraun* übergeht. Die Mengenverhältnisse von Diamin, S. u. Nitrit sind von grofsem Einflusse auf die Ausbeute an Nitrosoverb. Überschreitet die Säuremenge eine gewisse Grenze, so wird überhaupt keine Nitrosoverb. erhalten. Die für die B. der Nitrosoverbb. günstigsten Mengenverhältnisse sind dieselben, welche auch für die Darst. des Bis-

marckbrauns am vorteilhaftesten sind, d. h. man nimmt weniger als 2 Mol. salpetriger S. auf 1 Mol. Diamin bei Abwesenheit von Mineralsäure, oder bei Anwesenheit von weniger als $1^1/_3$ Mol. freier Mineralsäure. Während aber bei der Fabrikation des Bismarckbrauns die Nitritlsg. ganz allmählich zu der säurehaltigen Diaminlsg. zufliefsen gelassen wird, mufs man, um Nitrosoverb. zu gewinnen, die Nitritlsg. so plötzlich wie möglich in die in kräftiger Bewegung befindliche säurehaltige Basenlsg. eintragen. Die entstandene Nitrosoverb. salzt sich viel schwerer aus als das Bismarckbraun und findet sich daher in den Mutterlaugen des letzteren. Die Isolierung der Nitrosoverb. geschieht am besten in der Weise, dafs man die Mutterlaugen des Bismarckbrauns mit Ä. überschichtet, unter Schütteln Krystallsoda portionenweise zusetzt, bis ein kräftiger Überschufs an Soda vorhanden ist, und dafs man dann die Mischung unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden stehen läfst. Der Ä., in welchem die Nitrosoverb. völlig unl. ist, befördert ihre Abscheidung u. dient gleichzeitig zur Reinigung der Base, da er ihr noch beigemengte Farbstoffbase entzieht.

Das Nitroso-m-phenylendiamin bildet granatrote, glänzende Blättchen, die dem monoklinen System angehören. Es ist in Ä. und Bzl. völlig, in k. W. fast unl., in h. W. zll., in A. ll. Die Base schm. bei 210° u. bläht sich nach dem Schmelzen stark auf. Das salzsaure Salz bildet lange, rotbraune, ll. Nadeln. Das Nitroso-m-toluylendiamin ist seinem niederen Homologen in jeder Beziehung aufserordentlich ähnlich. F. 195°. Die Toluylenverb. entsteht in wesentlich besserer Ausbeute als die Phenylenverb. Die Verbb. sollen zur Darstellung von Farbstoffen Anwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 123813 vom 30/3. 1900. [22/8. 1901].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Reduktion von Nitro- und Azokörpern unter Verwendung von Zinn.* Um das Zinn elektrolytisch aus den Reduktionslaugen mit Vorteil ausscheiden zu können, ist es nötig, dafs dasselbe sich hauptsächlich als Zinnchlorür in denselben vorfindet. Um dies zu erreichen, wird die Reduktion mit der zur B. von Zinnchlorür berechneten Menge Zinn, wobei sich immer Zinn im Überschufs befinden soll, ausgeführt. Das Zinn kann nach beendeter Reduktion direkt aus der salzsauren Lsg. mit einer Stromdichte bis 1800 Ampère gefällt werden, ohne dafs elektrolytische Wasserstoffentwickelung auftritt, so dafs also keine Stromarbeit verloren geht. Das Zinn wird in schönen länglichen Krystallblättchen erhalten, in welcher Form es sich besonders gut zur Reduktion eignet und viel leichter l. ist als das gewöhnliche granulierte Zinn. Durch Sättigen mit gasförmiger Salzsäure in der Kälte wird das gebildete Reduktionsprod. leicht aus der entzinnten Lauge ausgefällt.

Kl. 12r. Nr. 122853 vom 5/8. 99. [16/8. 1901].

L. Wenghöfer, Berlin, *Verfahren zur trockenen Destillation des Holzes.* Um die mit der Aufsenbeheizung der Retorten bei der trockenen Dest. des Holzes verbundenen Übelstände (schlechte Wärmeleitung der an der Retorteninnenwandung zunächst liegenden Holz-, bezw. Kohleteile, infolge dessen Rotglühendwerden der Retortenwandung und Zers. der Destillationsprodd. an denselben) zu vermeiden, hat man bereits die Erhitzung durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in das Innere der Retorten versucht. Dabei trat aber Explosionsgefahr ein. Der Ersatz des Wasserdampfs durch indifferente Gase (Kohlenoxyd, Kohlensäure oder KW-stoffhaltige Gase) führte ebenfalls nicht zum Ziel, weil die Abscheidung der kondensierbaren Destillationsprodd. aus den sehr grofsen Mengen Gas schwierig ist, und der erwartete Effekt nicht eintrat. Um bei möglichst niedriger Temperatur die Zers. des Holzes durchzuführen, wird noch vorliegendes Verf. in die mit Holz beschickten Destillationsgefäfse ein erhitzter Gasstrom, welchem vor dem Eintritt in die Retorte, KW-stoffe der Paraffinreihe gas-, dampf- oder tropfenförmig beigemischt worden sind, eingeführt. Es genügt hierbei schon eine Temperatur von etwa 250° u. selbst darunter.

was auf die hohe spezifische Wärme der benutzten KW-stoffe zurückgeführt wird. Als Gasstrom kann man einen Teil der bei der trockenen Dest. des Holzes selbst entstehenden, nicht kondensierbaren Gase benutzen, während der Überschufs verbrannt wird.

Kl. 53c. Nr. 122192 vom 23/12. 99. [17/8. 1901].

Mortensen & Galster, Nörresundby auf Jütland (Dänemark), *Selbstregelnder Erwärmungs- oder Pasteurisierungsapparat für Flüssigkeiten, insbesondere für Milch.* Ein in die zu pasteurisierende Fl. tauchendes Thermometer schliefst bei Erreichung des gewünschten höchsten Wärmegrades den Stromkreis eines Elektromagnets, dessen Anker mittels geeigneter Zwischenmechanismen gleichzeitig die Wärmezuführung vermindert u. den Flüssigkeitsablauf öffnet; dieser durch das Thermometer geschlossene Stromkreis wird dagegen wieder unterbrochen, sobald der Anker des Elektromagnets den das Flüssigkeitsablaufventil und das Heizmittelzulafsventil bewegenden Mechanismus ausgelöst hat.

Kl. 80b. Nr. 123295 vom 1/4. 1900. [21/8. 1901].

Henri Iscovesco, Paris, u. **Arthur Dworzak**, Riga, *Verfahren zur Herstellung von Metallcementen.* Aus Graphit und Schwefel und auch aus Zinkerz sind bereits Metallcemente hergestellt worden. Nach vorliegendem Verf. erhält man einen für viele Zwecke (z. B. an Stelle von Blei) brauchbaren Metallcement, indem man Erz, insbesondere Eisenerz und Graphit in gepulvertem Zustande mit einander vermischt und auf etwa 180° erhitzt, und dem Gemisch Schwefel in gepulvertem Zustande zusetzt und das Ganze in fl. Zustande gehörig durchmischt. Das Mischungsverhältnis beträgt in der Regel 2 Tle. Graphit, 38 Tle. Eisenerz und 40 Tle. Schwefel.

Schlufs der Redaktion: den 19. August 1901.