

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II.

Nr. 8.

26. August.

Apparate.

Rehnitz, *Neue Brenner. Der Universalbrenner Rehnitz* (D.R.G.M. 273 155) ähnelt in seiner Konstitution dem Teclubrenner, besitzt vor diesem den Vorteil, daß eine möglichst geringe Reibung des Gases an den Ausströmungsdüsen u. Regulier- vorrichtungen vorhanden ist. Die Luftregulierung geschieht von der Seite. Der Brenner ist leicht zu reinigen. *Der Gebläsebrenner* mit Stativ und Gebläseaufsatz (D.R.G.M. 282 173) hat den Vorteil, daß Bunsenbrenner, Gebläselampe und Stativ zusammen verbunden sind. Das Übergehen zur Gebläselampe aus der Bunsenlampe wird dadurch bewirkt, daß man den *Gebläseaufsatz* (D.R.G.M. 282 173) mit dem Gebläseschlauch verbindet und durch einen Hebel die Gaszufuhr regelt. Der Gebläseaufsatz besteht aus einer dem Brenner aufsetzbaren Kappe mit seitlich angesetztem Rohr, welches es ermöglicht, Luft in den Flammenkegel einzuleiten. (Chem.-Ztg. 32. 698. 22/7.) BRAHM.

H. W. Fischer und O. Bobertag, *Glasthermostaten für höhere Temperaturen.* Als Thermostaten für Temperaturen über 100° eignen sich große, mit Paraffin gefüllte Bechergläser, die durch eine in einem Jenaer Glasrohr befindliche Kryptolpatrone elektrolytisch geheizt werden. Für Temperaturen unter 100° dienen eben solche Bechergläser, die mit W. gefüllt werden. Die Heizung erfolgt durch einen kontinuierlichen Strom von heißem W., welches vor dem Eintritt in den Thermostaten eine mit einem gewöhnlichen Thermoregulator versehene Heizschlange passiert. Der Wasserstrom wird durch einen sinnreichen Niveauregulator konstant gehalten. Die Einzelheiten der Anordnung sind aus den der Abhandlung beigegebenen Abbildungen zu ersehen. Die Temperaturkonstanz beträgt bei guter Rührung der Fl. $\pm 0,1^\circ$. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 375—76. 10/7. [20/6.] Breslau.) SACKUR.

Poda, *Zur Praxis der kryometrischen Bestimmungen.* Die Bezeichnung *Kryometer* ist, da es sich um einen App. zu quantitativen Messungen handelt, zutreffender als die Bezeichnung *Kryoskop*. — Der Vf. konstruierte ein für die Bedürfnisse der analytischen Praxis bestimmtes, transportables u. mit geringen Substanzmengen und rasch arbeitendes Kryometer, das besonders zur *Unters. von Mineralwasser an der Quelle* verwendbar ist, und dessen Resultate recht gut mit denen der Präzisionskryoskope übereinstimmen. — Die Isolierung. Das Gefriergefäß A (Fig. 19) ist ein doppelwandiger Rundkolben aus starkem Glase, der innere Raum faßt bis zum Halse etwas über 80 ccm; die äußere Wand ist mittels starkwandiger Röhre und Druckschlauch mit Niveaugefäß B verbunden. Der 5 mm starke Zwischenraum zwischen den Wänden wird nach Bedarf mit Hg gefüllt und dadurch eine gute Wärmeleitung zwischen Kältebad und Gefrierfl. hergestellt; durch Senken wird evakuiert und dadurch die Einw. des Kältebades plötzlich ausgeschaltet. — Der Rührer. In den dreifach durchbohrten Korkstopfen des Gefriergefäßes ist in der zentralen Bohrung eine Metallhülse eingetrieben, in welcher der Rührer angebracht

ist; in der zweiten Bohrung steckt das BECKMANNsche Thermometer, die dritte größere verschließbare Öffnung dient zum Hineinlassen von Lsg., Substanz oder Eisstücken. Der Rotationsrührer *R*, ein in seinem oberen Teil aus Ni, im unteren aus Pt hergestellter Draht, ist unten abgeplattet, aufgebogen und wie eine Schiffschraube verbogen, er rotiert leicht um seine Achse, ohne Thermometer und Glaswand zu streifen, angetrieben durch einen Motor, welcher mit ihm durch die Winkelkuppelung *K*, einen starkwandigen Kautschukschlauch mit enger Öffnung, in Verb. steht. Die Gebrauchsanordnung für den App. ist im Original angegeben, ebenso die Wärmekapazität des App. ($r = 9,30$), die der Lsg. ($R = 80$), $K = 0,0145$, die zu vernachlässigende Korrektur für die Eisausscheidung während des Gefrierens und der durch Einw. der Umgebung verursachte Fehler, sowie Resultate, die mit einem Elektrolyt (KCl) und einem Nicht-elektrolyt (Saccharose) erhalten wurden. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1066—69. 22/5. [13/4.]) BLOCH.

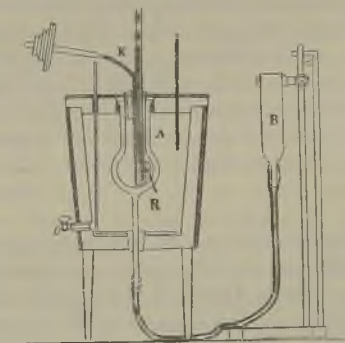


Fig. 19.

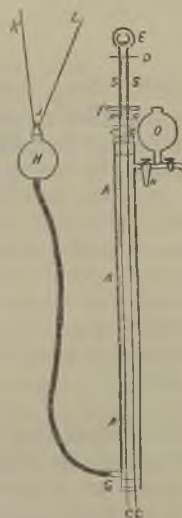


Fig. 20.

Alfred Walter Stewart, Ein Apparat zur Bestimmung der spezifischen Induktionskapazität von organischen Flüssigkeiten. Die sogenannte Trogmethode DRUDES zur Best. von Dielektrizitätskonstanten ist unbequem, weil sie eine große Menge Fl. erfordert, ferner weil es schwierig ist, den großen App. auf konstanter Temperatur zu erhalten, und dann, weil der Kontakt zwischen der beweglichen Brücke und den Drähten des sekundären Stromkreises meist unvollkommen ist. In dem in Fig. 20 wiedergegebenen App. sind diese Nachteile vermieden: Der Trog ist hier durch ein vertikales Rohr *AA* ersetzt, das leicht mit einem Kühlmantel zum Konstanthalten der Temperatur versehen werden kann. Durch dieses Rohr gehen die beiden parallelen Drähte *CC*, die etwa 1 cm voneinander entfernt sind u. in den Nickelröhren *SS* enden. An *SS* schließt sich der sekundäre Stromkreis des Erregers *E*, *D* ist die übliche Brücke und *F* das Vakuumrohr. Das mit einer Eichung versehene Rohr *AA* kann durch *G* von dem Quecksilberreservoir *H* aus mit Quecksilber gefüllt werden. *KJL* ist eine einfache Vorrichtung, um das Quecksilberniveau in *H* u. *AA* durch Heben und Senken von *H* scharf regulieren zu können. *N* ist ein Hahn, der das Meßrohr mit dem Reservoir *O* für die zu untersuchende Fl. verbindet. (Will man nicht nur Fl., sondern auch Gase untersuchen, so verwendet man statt des Hahnes *N* einen Zweigweghahn.)

Der Gebrauch des App. ergibt sich aus der Beschreibung: Man hebt das Hg so weit, daß es bei offenem Hahn *N* das Gefäß *O* nahezu füllt, bringt dann die Fl.,

deren DE. man bestimmen will, nach *O* u. von da durch Senken des Quecksilbers in das geeichte Meßrohr *AA*. Sonst verfährt man wie bei DRUDES App., nur daß man statt mit der üblichen Drahtbrücke, durch Heben und Senken des Niveau-rohres *H* auf die Maxima, resp. Minima des Leuchtens der Vakuumröhre *F* einstellt und dann an der Skala des Rohres *AA* die Entfernung von *F* abliest. Sind eine Reihe von Messungen vorzunehmen, so ist es vorteilhaft, den App. zuerst mit den von DRUDE empfohlenen Gemischen von bekannter DE. zu eichen und eine Kalibrierungskurve: Skalenteile, DE. zu zeichnen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 124. [18/5.*]; Journ. Chem. Soc. London 93. 1062—64. Juni. London. Univ. College, Organic. Chem. Lab.)

BRILL.

Max Kohl, *Viscosimeter nach Engler mit konstantem Niveau*. Durch das Konstanthalten des Niveaus wird erreicht, daß die zu prüfende Fl. während der ganzen Versuchsdauer unter gleichem Druck ausfließt. Die Prüfung der Viscosität erfolgt in der Weise, daß die Zeit gemessen wird, in welcher bei der betreffenden Temp. eine gewisse in einem Meßglase aufgefangene Flüssigkeitsmenge ausgeflossen ist. Zur Vermeidung von Temperaturschwankungen wird die Ersatzflüssigkeit auf eine etwas höhere Temp. vorgewärmt, als die Fl. des Viscosimeterkessels zeigt. Die Vorwärmung erfolgt mit Petroleum- oder Gasbrennern, wobei die richtige Temp. durch einen Wärmeregulator selbsttätig eingestellt wird. Der App. ist geeignet für die genaue Messung bei Ölen etc., besonders aber von *Gelatinelsgg.* Abbildung siehe Original. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 342—43. 15/7.)

BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Philip Blackman, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Dampfdichte*. (Nachtrag zu Teil III.) Erläuterung zu früher (vgl. S. 2) aufgestellten Gleichungen, die zur Ermittlung der Menge der Komponenten eines Gemisches durch DD.-Best. dienen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2487—88. 11/7. [25/6.] London N. E. HACKNEY Technical Inst.)

JOST.

Eduard Salm, *Messungen der Affinitätsgrößen organischer Säuren mit Hilfe von Indicatoren*. Der Zweck vorliegender Arbeit ist, auf Grund eines ausgedehnten Versuchsmaterials die Brauchbarkeit der *Indicatorenmethode zu genauen Affinitätsmessungen* zu beweisen. Die Best. der Dissoziationskonstanten nach der Indicatorenmethode liefert Resultate, welche mit den Messungsergebnissen nach anderen Verff. übereinstimmen. Bei den Affinitätsmessungen von 68 organischen SS. zeigten sich nur in wenigen Fällen erhebliche Differenzen gegenüber den *Leitfähigkeitsmessungen*, so z. B. bei der Benzoesäure, wo aber auch die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen verschiedener Beobachter unter sich stark differieren. Die ersten Glieder der ein- und zweibasischen SS. der Fettreihe zeigen Abweichungen vom Verdünnungsgesetz, welche nicht, wie früher mehrfach angenommen, auf sekundäre Ursachen — chemische Veränderungen der Lsgg. durch die platinirten Elektroden — zurückgeführt werden können. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 83—108. 9/6. [Jan.] Aachen. Techn. Hochschule.)

LEIMBACH.

M. Seddig, *Über die Messung der Temperaturabhängigkeit der Brownschen Molekularbewegung*. Das Referat in der Naturw. Rundsch. enthält Angaben über die Geschichte und das Wesen der BROWNSchen Bewegung, die man neuerdings allgemein als die Folge der Vibrationen der Flüssigkeitsmolekeln ansieht. Je kleiner die suspendierten Teilchen sind, desto wahrscheinlicher ist eine Ungleich-

mäßigkeit in der Stoßwirkung der umgebenden Flüssigkeitsmolekeln. Der Vf. beobachtet an einem Präparat seit 2 Jahren keine Änderung der Bewegungsintensität. Als suspendiertes Material benutzt der Vf. Zinnoberpulver. — Nach EINSTEIN muß — auf Grund von molekularkinetischen Betrachtungen — für ein bestimmtes Zeitintervall unter sonst gleichen Verhältnissen die Entfernung zwischen Anfangs- und

Endlage proportional dem Ausdruck $\sqrt{\frac{T}{k}}$ sein, wo T die absolute Temp., k der

Reibungskoeffizient der Fl. ist. Der Vf. prüft das Gesetz experimentell, indem er die Bilder eines lichtstarken Ultramikroskopes während zweier Lichtblitze, die in einem Intervall von 0,1 Sekunde einander folgen, photographiert. Dieselbe Suspension wird bei verschiedenen Temp. benutzt. Die Suspensionen werden durch eine kleine Pt Schleife elektrisch geheizt; die Temp. wird durch ein Thermoelement bestimmt. Die ultramikr. Momentaufnahmen geschahen mit einer 1675-fachen linearen Vergrößerung; zur Messung werden die Platten in 20-facher Größe projiziert. Die Resultate der Messungen sind fast 6% größer als die berechneten. Die suspendierten Teilchen werden augenscheinlich durch Wärmestrahlung stärker erwärmt als die Fl., so daß die Angaben des Thermoelements zu niedrig sind. Trotz dieser — erklärbaren — Abweichung sind die Verss. eine direkte, experimentelle Bestätigung der jetzt fast allgemein angenommenen Anschauungen einer *kinetischen Wärmetheorie der Flüssigkeiten*. (Physikal. Ztschr. 9. 465—68. 15/7.; Naturw. Rundsch. 23. 377—79. 23/7. [Mai.] Marburg i. H. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifsw.

Jacques Duclaux, *Osmotischer Druck und Brownsche Bewegung*. Es ist zweifellos, daß auch kolloidale Lsgg. einen osmotischen Druck besitzen. Zu seiner Erklärung ist von verschiedenen Seiten die kinetische Theorie benutzt worden, mit dem Erfolge, daß zwischen den gefundenen u. berechneten Werten für den osmotischen Druck wenigstens eine ungefähre Übereinstimmung erzielt wurde. Die vorzügliche Übereinstimmung, die PERRIN kürzlich erhalten (S. 3), ist nicht beweisend, weil man gegen dessen Überlegungen einige Einwendungen erheben kann (vergl. Original). Die kinetische Theorie vernachlässigt aber die elektrischen Ladungen der Kolloidteilchen. Der Vf. stellt daher die Hypothese auf, daß der osmotische Druck einer kolloidalen Lösung gerade so groß ist, wie der einer Elektrolytlsg., die die gleiche Anzahl Ladungen in Form von Ionen enthält. Zur Berechnung dieser Ladungen mißt man die Leitfähigkeit einer kolloidalen Lsg. und subtrahiert die Leitfähigkeit der Lsg., die durch Kolloidfiltration von den Kolloidteilchen befreit ist. Verss. mit *Eisenhydroxyd* ergaben eine Übereinstimmung wenigstens der Größenordnung nach. Die berechneten und die gefundenen Werte für den osmotischen Druck stehen stets in einem Verhältnis zwischen 1 u. 0,5. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 131—34. [13/7*].) SACKUR.

V. Rothmund, *Studien über kritische Trübung*. Es wurde nachgewiesen, daß die kritische Trübung bei Mischungen von *Wasser* mit *Buttersäure* durch zugesetzte dritte Stoffe eine Beeinflussung, u. zwar je nach der Natur des zugesetzten Stoffes eine Vermehrung oder Verminderung erfährt. Dieser Einfluß ist jedoch keine Salzwrkg., sondern es tritt z. B. auch bei Traubenzucker ein fast vollständiges Verschwinden der Trübung ein, während umgekehrt ein Zusatz von Naphthalin die Trübung sehr stark erhöht. Ein Parallelismus mit der Fällung der Kolloide durch Salze besteht nicht. Der starke Temperaturkoeffizient der inneren Reibung, der ein Charakteristikum der kritischen Gegend ist, findet sich auch hier, u. zwar bei allen untersuchten ternären Mischungen in ungefähr gleichem Betrage wie bei der binären Mischung. Also ist das Verschwinden der kritischen Trübung nicht not-

wendig mit dem Verschwinden der Eigentümlichkeiten des kritischen Zustandes überhaupt verbunden und scheint eher auf optischen Ursachen zu beruhen.

Die Erscheinungen wurden an der Hand der DONNAN'schen Theorie über die Ursache der kritischen Trübung diskutiert. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 54—82. 9/6. [März.] Prag. Physik.-chem. Inst. der deutschen Univ.) LEIMBACH.

H. E. Wohlers, *Über Adsorptionserscheinungen anorganischer Salze*. Wässrige Reagenzien geben mit den von *Bariumsulfat* adsorbierten Stoffen keine Bkk.; Rkk., die die Salze im festen Zustand zeigen, behalten sie dagegen im adsorbierten bei (KMnO_4 geht beim Glühen in MnO_2 , FeCl_3 in Fe_2O_3 , rotes Kobaltsulfat beim Trocknen in blaues über). Die Adsorptionsfähigkeit ist von Krystallform u. Struktur des adsorbierten Stoffes unabhängig (wie Bariumsulfat adsorbiert auch *Strontiumsulfat* KMnO_4 , *Calciumoxalat* Eisenrhodanat, während Calciumsulfat, Bleisulfat und Silberchlorid KMnO_4 nicht adsorbieren). Das Ausbleiben der chemischen Rkk. in wss. Lsg. beruht wahrscheinlich nicht auf einer durch die Erniedrigung der Oberflächenspannung hervorgerufenen Löslichkeitsverringerng des adsorbierten Stoffes [z. B. bei Kaliumpermanganat (Bariumsulfat adsorbiert weniger als 0,1%) müßte die Löslichkeitsverminderung gegenüber wss. SO_2 -Lsg. mindestens das 10^{-10} fache betragen, was höchst unwahrscheinlich ist]. Da nach Verss. des Vf. die Adsorption nicht von der Art der Fällung abhängig ist, kann der adsorbierte Stoff auch nicht durch eine undurchlässige Haut vor der Einw. des Lösungsmittels geschützt sein. Dagegen lassen sich die beobachteten Erscheinungen rein chemisch durch die Annahme erklären, daß der adsorbierte Stoff und das Adsorptionsmittel zu einer komplexen chemischen Verb. zusammentreten, die diese Rkk. in wss. Lsg. nicht zeigt, wohl aber beim Erhitzen sich verändert. Gestützt wird diese Hypothese durch den Befund von GLASSNER und SUIDA (LIEBIG'S Ann. 357. 95; C. 1907. II. 1995), daß auch die Adsorption zwischen Kohle u. Farbstoff nicht auf eine rein physikalische Erscheinung zurückzuführen ist. (Ztsch. f. anorg. Ch. 59. 203—12. 25/7. [2/6.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. Phil. Abt.) GROSCHUFF.

W. Starck, *Die neuesten Fortschritte der elektrochemischen Stromerzeugung*. Verbesserung an Kohle- u. Zinkelektroden werden an der Hand der Patentschriften zusammengestellt, ebenso Vorschläge zur Verbesserung der Depolarisationsmasse. Die übrigen Patente beziehen sich größtenteils auf Trockenelemente. Wenige Arbeiten beziehen sich auf Normalelemente. (Elektrochem. Ztschr. 15. 75—78. Juli.) W. A. ROTH-Greifswald.

Edouard Guillaume, *Die Phänomene von Bose und die Gesetze der Berührungselektrizität*. J. C. BOSE hat folgende Erscheinung beschrieben (Journ. de physique [4] 1. 481. 1902): Dreht man einen Metallfaden heftig im Innern eines Elektrolyten, so beobachtet man an einem ballistischen Galvanometer einen Ausschlag. Dreht man den Draht mehrere Male hintereinander, so werden die Ausschläge schwächer, nach einiger Zeit der Ruhe tritt jedoch eine Erholung ein. Die Verss. des Vf. beweisen, daß vollkommen reine *Metalldrähte*, die im Elektrolyten nicht angegriffen werden, diese Erscheinung nicht zeigen. Zum Zustandekommen des Stromes ist die Anwesenheit einer Haut notwendig, die sich in der Erholungszeit neu bildet. Auch an nicht angreifbaren Metallen, wie Platin oder Silber, kann man die Erscheinung hervorrufen, wenn man sie mit einer dünnen Schicht von z. B. Kaolin oder Jodsilber überzieht. Die relative Größe und das Vorzeichen des entstehenden Stromes folgt denselben Beziehungen, die PERRIN für die elektrische Osmose festgestellt hat, d. h. H^- u. OH' -Ionen rufen Ströme von entgegengesetztem Vorzeichen hervor, und ihre Wrkg. wird durch mehrwertige entgegengesetzt geladenen Ionen

vermindert. Das BOSEsche Phänomen hat also mit den Eigenschaften der lebenden Materie nichts zu tun. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 53—55. [6/7.*])
SACKUR.

Jean Perrin, *Das Phänomen von Bose-Guillaume und die Berührungselektrizität.* (Vergl. vorst. Ref.) GUILLAUME hat das Phänomen von BOSE auf Erscheinungen zurückgeführt, die der Vf. früher beobachtet hat (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1388; 137. 513. 564; C. 1903. II. 175. 1047. 1102). Zur Erklärung kann man annehmen, daß die den Draht umhüllende schwammige Haut sich längs ihrer großen Oberfläche auflädt, u. daß dadurch eine elektrische Doppelschicht entsteht. Durch die Torsion des Drahtes wird das elektrische Gleichgewicht gestört, und es entsteht ein Stromstoß, dessen Richtung und Stärke eben durch die Ladung der Doppelschicht bedingt wird. Die Erscheinung ähnelt den elektromotorischen Vorgängen bei der Filtration von Elektrolyten durch poröse Diaphragmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 55—56. [6/7.*].)
SACKUR.

C. Fredenhagen, *Zusammenfassende Darstellung der verschiedenen Passivitätstheorien und neue Beobachtungen über die Passivität von Eisen, Nickel und Chrom.* Es werden die Wertigkeitstheorien, die Oxydtheorie und die Reaktionsgeschwindigkeitstheorien der Passivität im Anschluß an die Literatur besprochen und dann experimentelle Verss. an Eisen-, Nickel- und Chromelektroden beschrieben, welche die *Gasbeladungstheorie* in einigen Konsequenzen u. besonders in solchen Punkten prüfen sollen, wo die anderen Passivitätstheorien zu einander entgegengesetzten Folgerungen führen.

Das Ergebnis der Untersuchung wird dahin zusammengefaßt: Die Wertigkeitstheorien sind unhaltbar. Die Oxydtheorie wird einer ganzen Reihe von Tatsachen nicht gerecht und kann wohl zugunsten der Gasbeladungstheorie aufgegeben werden, die auch der Auffassung FARADAYS viel näher kommt als die Oxydtheorie. Es ist zweifellos, daß es sich bei den Passivitätserscheinungen um Reaktionsgeschwindigkeitsphänomene handelt, bei denen die Geschwindigkeit der Rk. zwischen den passivierbaren Metallen und dem Sauerstoff die ausschlaggebende Rolle spielt. Der passive Zustand tritt ein, sobald sich die Sauerstoffpolarisation gleichmäßig über die ganze Oberfläche der Elektrode ausbreitet. Auch im passiven Zustand sind die Metalle nicht völlig unangreifbar, sondern werden in dem Grade angegriffen, in dem die Rk. zwischen den Metallen u. Sauerstoff auch in diesem Zustande noch erfolgt. Der passive Zustand verschwindet, sobald die Sauerstoffverbrauchenden Vorgänge die Sauerstoff liefernden zu überwiegen beginnen. Der bei einigen Metallen deutlich ausgesprochene sprunghafte Charakter des Überganges aus dem aktiven in den passiven Zustand und umgekehrt entspricht dem Übergang des inhomogenen Polarisationszustandes einer sich auflösenden aktiven Elektrode in eine die Elektrodenoberfläche gleichmäßig bedeckende zusammenhängende Gasbeladung u. ist weiter eine Folge der sich gegenseitig beeinflussenden Geschwindigkeiten der an der Elektrode nebeneinander erfolgenden Rkk. Für den Eintritt der Passivierung und Aktivierung sind Reaktionsgeschwindigkeiten maßgebend, und es ist daher erklärlich, daß weder eine strenge Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuchsergebnisse, noch ein Zusammenfallen der Passivierungs- u. Aktivierungspotentiale vorhanden ist, sowie auch, daß diese Potentiale durch eine geringe Temperaturerhöhung stark nach der anodischen Seite verschoben werden.

Wenn man den Namen „Passivität“ beibehalten will, so erscheint es Vf. zweckmäßig, ihn für solche Erscheinungen zu reservieren, welche durch Reaktionsgeschwindigkeitsphänomene verursacht werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 1—47. 9/6. [Anfang März.] Leipzig. Theoret.-physik. Inst.)
LEIMBACH.

Friedr. Kohlrausch, *Über das von F. und W. Kohlrausch bestimmte elektrochemische Äquivalent des Silbers, insbesondere mit Rücksicht auf die sogenannte Anodenflüssigkeit*. F. und W. KOHLRAUSCH hatten in ihren Verss. aus den Jahren 1881 und 1883 für das elektrochemische Äquivalent im Mittel den Wert 0,01183 g Ag/c. g. s.-Einheiten gefunden. Die neueren Unterss. über die Genauigkeit des Silbervoltameters könnten jedoch Bedenken gegen die Genauigkeit dieser Zahl erwecken, besonders mit Berücksichtigung der Störungen, die infolge der Einw. des Luftsauerstoffs auf die Anode eintreten können. Das früher benutzte Voltameter wurde daher mit einer Reihe von sorgfältig nach den neuesten Erfahrungen konstruierten Tiegelvoltametern verschiedener Größe in ein und demselben Stromkreis verglichen. Die gefundenen Abweichungen betragen jedoch höchstens $\frac{1}{500}\%$, so daß das alte Resultat nicht merklich korrigiert zu werden braucht. (Ann. der Physik [4] 26. 580—96. 7/7. [13/6.] Marburg. Physik. Inst.) SACKUR.

B. Jonaust, *Einfluß der Temperatur auf die elektromotorische Kraft von Cadmiumelementen*. JÄGER u. LINDECK haben eine Formel für die Temperaturabhängigkeit des Cadmiumnormalelementes zwischen 0 und 20° gegeben. Neuere Verss. haben dem Vf. gezeigt, daß für Elemente mit einem 125%igen Amalgam der Temperaturkoeffizient $\frac{1}{10000}$ kleiner ist als nach der Formel von JÄGER und LINDECK. Mit einem 10%igen Amalgam erhält man, besonders oberhalb 10° keine gut konstanten Werte. Eine Erklärung für diese Erscheinung steht noch aus, die Annahme zweier verschiedener Phasen im Amalgam erscheint ausgeschlossen. (C. r. d.'Acad. des sciences 147. 42—43. [6/7.*]) SACKUR.

Paul Cermak, *Thermoelektrische Kraft und Peltiereffekt beim Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (Ann. der Physik [4] 24. 351; C. 1908. I. 328) wurden die thermoelektrischen Kräfte der Metalle Blei, Cadmium, Quecksilber, Zinn, Akkumulatorenlot gegen Konstantan in so weiten Temperaturgrenzen bestimmt, daß das erstgenannte Metall über seinen F. erhitzt, bezw. Hg unter denselben abgekühlt wurde. Es ergab sich, daß die Kurve EMK.-Temperaturdifferenz am F. keinen Knickpunkt und keine Unstetigkeit aufweist, daß also der Aggregatzustand für die thermoelektrische Kraft eines Metalles ohne Einfluß zu sein scheint. Das Gleiche wurde für den calorimetrisch bestimmten Peltiereffekt gefunden. (Ann. der Physik [4] 26. 521—31. 7/7. [2/5.*] Prag. Physik. Inst. der Deutschen Univ.) SACKUR.

C. Tissot, *Über die Verwendung empfindlicher Detektoren für elektrische Wellen, die auf thermoelektrischen Erscheinungen beruhen*. Man kann Detektoren aus festen Körpern konstruieren, die ohne einen Hilfsstrom funktionieren. Daher ist es ausgeschlossen, daß ihre Wirksamkeit auf einer Widerstandsänderung beruht. Die Ursache ihres Ansprechens ist vielmehr in einer thermo-elektrischen Kraft zu suchen, die beim Auftreffen der elektrischen Wellen erzeugt wird. Dementsprechend sind diese Detektoren auch um so empfindlicher, je weiter die sich berührenden Stoffe in der thermoelektrischen Spannungsreihe voneinander entfernt sind, und je kleiner ihre Berührungsstelle ist. Die besten Erfolge wurden bei der Kombination von Pyrit, Pyrolusit oder Kupfersulfid mit irgend einem Metalle erzielt. Die Empfindlichkeit dieser Detektoren ist der der besten elektrolytischen App. zu vergleichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 37—39. 6/7.*) SACKUR.

Edouard Branly, *Bemerkung zu der Abhandlung von Tissot: Über die Verwendung empfindlicher Detektoren für elektrische Wellen, die auf thermoelektrischen Erscheinungen beruhen*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Der Vf. hat in seinem Laboratorium

schon seit längerer Zeit Detektoren aus *Tellur-Stahl* und ähnlichen Kombinationen benutzt, allerdings ohne die Wirksamkeit thermoelektrischer Erscheinungen anzunehmen. Das Tellur oder das Tellurid hatte die Form eines Dreifußes, der auf einer polierten Stahlplatte ruht. Auch mit Stahl auf Stahl kann man einen solchen, allerdings viel unempfindlicheren Detektor konstruieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 124—25. [13/7.*]) SACKUR.

A. Blanc, *Untersuchungen über ionisierte Gase*. Der Vf. hat die Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen in ionisierten Gasen nach einer Methode von RUTHERFORD untersucht, und zwar in Gemischen von Kohlensäure mit Wasserstoff u. Luft bei verschiedenen Partialdrucken. Es ergab sich, daß in allen Fällen die reziproken Werte der Beweglichkeiten beider Ionengattungen linear mit wachsendem Druck abnehmen. Erzeugt man Ionen in Kohlensäure und vermischt das Gas nachher mit Luft, so ist die Beweglichkeit der Ionen gerade so groß, als wenn diese direkt in Luft erzeugt worden wären. Wahrscheinlich stehen die Ionen mit den umgebenden Molekeln in einem dauernden Austausch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 39—42. [6/7.*]) SACKUR.

Wilhelm Engler, *Über den Einfluß der Temperatur auf radioaktive Umwandlungen*. Die Abhandlung bringt den Nachweis, daß radioaktive Umwandlungen entgegen der allgemein verbreiteten Meinung einen Temperaturkoeffizienten haben und durch Temperatursteigerung beschleunigt werden. Zur Unters. gelangten zunächst Pt-Drähte, die mit dem aktiven Beschlag von Radium bedeckt waren und in einem geschlossenen evakuierten Quarzrohr elektrisch auf Temperaturen bis 1300° erhitzt werden konnten. Während der Erhitzung erfolgt die Zers. rascher, nach dem Abkühlen sind die Umwandlungskonstanten dieselben wie vor der Erhitzung. Wird die Emanation selbst in das Quarzrohr eingeschlossen, so erfolgt bei der Erhitzung zunächst ein deutlicher Anstieg der Aktivität, der nur durch eine raschere Zers. der Emanation unter B. des aktiven Beschlages zu erklären ist. Die Möglichkeit, daß die beobachteten Änderungen durch eine Undurchlässigkeit des Quarzrohres für die Emanation oder den aktiven Beschlag erklärt werden könnten, wird durch besondere Verss. ausgeschlossen. Differenzen, die sich bei verschiedenen, mit Emanation gefüllten Röhren zeigten, machen es wahrscheinlich, daß die frische Ra-Emanation kein einheitliches Gas ist, sondern eine sich langsam umwandelnde Beimengung enthält. (Ann. der Physik [4] 26. 483—520. 7/7. [4/5.] Freiburg i. Br. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

D. Gernez, *Über die Triboluminescenz racemischer Verbindungen*. Zwischen der Fähigkeit der Triboluminescenz und der optischen Aktivität scheinen gewisse Beziehungen zu bestehen. TSCHUGAJEW hat die Anschauung vertreten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1820; C. 1901. II. 257), daß das racemische Salz keine Triboluminescenz zeigt, wenn die beiden Antipoden dieselbe besitzen. Der Vf. hat diesen Satz nicht allgemein bestätigen können. Seine Verss. erstrecken sich über eine große Reihe von sauren und neutralen Salzen der aktiven Weinsäuren mit Alkalimetallen und organischen Basen. In den meisten Fällen sind sowohl die opt.-akt. Komponenten, wie das Racemat triboluminescent. Eine allgemeine Gesetzmäßigkeit scheint nicht zu bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 11—15. [6/7.*]) SACKUR.

Anorganische Chemie.

E. Pollacci, *Spontane Oxydation des Schwefels und der Sulfide der Metalle und Nichtmetalle*. Der Schwefel oxydiert sich spontan an der Luft, wenn sie feucht

ist, u. zwar um so rascher, je feiner er verteilt ist; bei der Abscheidung aus seinen anorganischen Verbb., z. B. einem Sulfid, bei 25—30° rasch, unterhalb 20° langsam. Das Endprod. ist *Schwefelsäure*. Eine Paste aus destilliertem W. u. H_2SO_4 -freien S-Blumen zeigt, wenn sie in den heißesten Monaten der Sonne ausgesetzt u. stets befeuchtet wird, nach einigen Stdn. Schwefelsäure. Die Oxydation wird durch Bewegung der Luft und durch Sonnenlicht beschleunigt und durch die Luft, nicht etwa durch O aus zersetztem H_2O , hervorgerufen. Es wirkt nicht der O oder das (neutrale) H_2O , der Luft, sondern das Ozon oxydierend. Wird die Luft erhitzt u. das Ozon zerstört, so wird kein S oxydiert. Sind Basen vorhanden, so bilden sich statt H_2SO_4 Sulfate. — Analog wie der Schwefel oxydieren sich alle Sulfide an der atmosphärischen Luft selbst unterhalb 30°. Der O lagert sich nicht an das Sulfid an, um Sulfat zu bilden, sondern er trennt sich vom S, wobei sich das betreffende Oxyd bildet. Der so isolierte S, der sich im Zustand feinsten Verteilung findet, oxydiert sich sofort und bildet letztlich H_2SO_4 , resp. Sulfat. *Schwefelwasserstoff* oxydiert sich in feuchten Räumen rasch, sonst wäre sein Vorkommen in Laboratorien gefährlicher; die Schwefelwässer werden an der Luft weiß, desgleichen die wss. H_2S -Lsgg. in schlecht verschlossenen Flaschen. Der H_2S oxydiert sich dabei nicht direkt, wie man glaubt, sondern die Oxydation erfolgt in den 2 Phasen: $H_2S + H_2O + O = 2H_2O + S$ und Oxydation des S zu H_2SO_4 .

Ebenso verhalten sich die Metallsulfide: Behandelt man Metallsalze mit H_2S , wäscht den Nd. gut, breitet ihn zum Trocknen aus, wendet ihn öfters u. feuchtet ihn an, trocknet ihn nach einiger Zeit und extrahiert ihn mit reinem CS_2 , so erhält man nach dem Verdunsten des letzteren einen Rückstand von meist krystallisiertem Schwefel. Nach diesem Verhalten teilt der Vf. die Sulfide in drei Gruppen: solche, die sich leicht und zum Teil sogar rasch oxydieren (Sulfide des Fe, Mn, Co, Au, Ag, Pt, Sb, Ti), mittelmäßig oxydable u. zur vollständigen Oxydation längere Zeit benötigende (Sulfide des As, Cd, Ba, Ca, Sr, K, Hg u. Sn) u. solche, deren Oxydation langsam verläuft (Sulfide des Zn u. Cu). Diese Befunde haben Wichtigkeit vor allem für die quantitative Analyse derjenigen Metalle u. Metalloide, die man als bei 100° getrocknete Sulfide bestimmt (As, Bi, Cd, Hg). Beim Arsensulfid findet sich unter den oben angegebenen Umständen neben dem S bisweilen selbst etwas As_2O_3 vor. — Der Vf. drückt danach den Gedanken aus, die natürlichen Schwefelwässer zur *Darst. von S* zu verwenden, indem man sie durch große MM. Ockererde laufen läßt, das gebildete Schwefeleisen der Luft aussetzt, dann destilliert oder mit CS_2 auszieht. Gepulvertes MnO_2 gibt im H_2S -Strom Mangansulfid. (Moniteur scient. [4] 22. I. 373—75. Juni. Univ. Pavia.)

BLOCH.

Wilh. S. Gripenberg, *Über die Anwendung von Selendampf zur Herstellung von lichtempfindlichen Zellen*. Um eine dünne, gleichmäßige Schicht Selen auf einen festen Körper zu bringen, kann man mit Vorteil Selendampf benutzen. In Glas ätzt man zwei parallele Furchen, die man mit Platin auskleidet; die Platte wird in einer trockenen CO_2 -Atmosphäre Se-Dämpfen ausgesetzt, wobei sie selbst kalt gehalten wird. Die Zellen haben, da beide Leiter nahe beieinander liegen, einen relativ zu ihrer Größe kleinen Widerstand. (Physikal. Ztschr. 9. 519. 1/8. [15/6.] Masaby. Finnland.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Victor Lenher, *Über die Einwirkung von wasserfreien Chloriden auf Tellur und Tellurdioxyd*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 188; C. 1902. I. 905; KRAFFT, STEINER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 560; C. 1901. I. 826.) Te und TeO_2 geben mit manchen wasserfreien Chloriden, besonders mit solchen, welche bei gewöhnlicher Temp. fl. sind, *Tellurtetrachlorid*. In manchen Fällen scheidet sich dieses sofort aus der Lsg. in reinem Zustand aus, in manchen wird *Tellur-*

dichlorid gebildet, in manchen ein krystallinisches Kondensationsprod. aus TeCl_4 u. dem Chlorid. — Aus Tellurdioxyd und Chlorschwefel entsteht leicht bei einem Überschuß von S_2Cl_2 , TeCl_4 und SO_2 nach: $\text{TeO}_2 + 2\text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{TeCl}_4 + \text{SO}_2 + 3\text{S}$, bei einem Überschuß von TeO_2 in der Hitze TeCl_4 nach: $\text{TeO}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{TeCl}_4 + \text{S} + \text{SO}_2$.

Nach dem ersten Verf. können, besonders beim Erwärmen, leicht große Mengen von TeCl_4 hergestellt werden; der beigemengte S wird durch CS_2 herausextrahiert.

Einw. von Oxychloriden des Schwefels auf TeO_2 und Te (bearbeitet mit W. C. Hill). Mit Thionylchlorid geben sowohl TeO_2 als Te selbst TeCl_4 , wenn OSCl_2 im Überschuß ist, aber TeCl_4 , wenn das Element oder Oxyd im Überschuß ist. Das Erhitzen mit Te führten die Vf. teils im zugeschmolzenen Rohr durch, teils leiteten sie SOCl_2 -Dampf über in einem Porzellanschiffchen befindliches Te in einem Verbrennungsrohr, das zu Kugeln ausgezogen war. In den ersten Kugeln setzte sich praktisch aller gebildete S, in den letzten Kugeln TeCl_4 ab. $2\text{SOCl}_2 + \text{Te} = \text{TeCl}_4 + \text{S} + \text{S}$. — Sulfurylchlorid scheint auf TeO_2 bei gewöhnlicher Temp. oder beim Überleiten über TeO_2 keine Wrkg. auszuüben. Im verschlossenen Rohr auf hohe Temp. erhitzt (z. B. 48 Stdn. auf 175°), geben beide Verbb. Kondensationsprodd. von wechselnder Zus.: $3\text{TeO}_2 \cdot 4\text{SO}_2\text{Cl}_2$; $5\text{TeO}_2 \cdot 9\text{SO}_2\text{Cl}_2$; $\text{TeO}_2 \cdot 2\text{SO}_2\text{Cl}_2$; $2\text{TeO}_2 \cdot 5\text{SO}_2\text{Cl}_2$. Das überschüssige SO_2Cl_2 enthielt in jedem Falle große Mengen von Te. — Te gibt mit SO_2Cl_2 im verschlossenen Rohr TeCl_4 , mit SO_2Cl_2 -Dampf zuerst TeCl_4 , das dann in TeCl_4 übergeht. — Die B. von SO_2 neben TeCl_4 ist eine interessante Illustration zum Massenwirkungsgesetz.

Von anderen Chloriden reagieren *Arsenrichlorid* und *Antimonrichlorid* mit TeO_2 unter B. von unreinem TeCl_4 und As_2O_3 oder Sb_2O_3 . *Bleitetrachlorid* wandelt sowohl das Element wie TeO_2 in unreines TeCl_4 um. *Phosphorrichlorid* reduziert TeO_2 zu Te, das nicht weiter angegriffen wird. CCl_4 ist ohne Wrkg. auf Te und TeO_2 . Mit *Antimonpentachlorid* gibt TeO_2 in der Kälte, rascher beim Erwärmen, nach Umwandlung des TeO_2 in TeCl_4 die Verb. $\text{TeCl}_4 \cdot \text{SbCl}_5$, weiße, tafelförmige Krystalle, werden von W. leicht zers. — *Phosphoroxychlorid* gibt mit TeO_2 an einem warmen Ort zuerst TeCl_4 , daß mit überschüssigem POCl_3 flache, monokline, zerfließliche Platten der Verb. $\text{TeCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$, die leicht durch W. zers. werden, bildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 737—41. Mai. Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.)

BLOCH.

Victor Lenher, *Über die Einheitlichkeit des Tellurs*. Bei den im vorhergehenden Ref. beschriebenen Rkk. von Te oder TeO_2 mit wasserfreien Chloriden entstehen neben dem TeCl_4 oder dem Doppelchlorid Mutterlaugen, welche den Überschuß des wasserfreien Chlorids enthalten. In ihm finden sich mehr oder weniger große Mengen Te vor. Bei *Chlorschwefel* ist die darin enthaltene Menge Te so gering, daß eine gute *Trennung des Tellurs von Selen* mit diesem Reagens in der Kälte durchgeführt werden kann, da Se in k. S_2Cl_2 ll. ist. In h. S_2Cl_2 ist allerdings auch Te stärker l. Der Vf. prüfte diese Mutterlaugen dahin, ob sie keine Anzeichen eines von Te sich absondernden Körpers enthalten. Er zers. sie mit W., fällte aus der Lsg. in HCl das Te mittels SO_2 , reinigte es sorgfältig u. konnte feststellen, daß das so zurückgewonnene Te in jeder Beziehung mit dem gewöhnlichen übereinstimmt. Ferner erhitze er Tellur mit wasserfreiem *Ferrichlorid* oder ließ kontinuierlich eine h. Lsg. von FeCl_3 auf Te einwirken. Es wurde dabei FeCl_2 zu FeCl_3 reduziert und TeCl_4 gebildet; überschüssiges Ferrosalz fällt einen Teil des Te aus der Lsg. von TeCl_4 in HCl . Auch auf diese Weise fraktioniertes Te zeigte die bekannten Eigenschaften. — Tellur wird entgegen der gebräuchlichen Annahme von konz. HCl langsam angegriffen, wenn es dabei genügend lange der Berührung mit Luft ausgesetzt wird; die S. wird dann gelb durch den Gehalt an TeCl_4 . Auch

der Vergleich der Leg. mit dem Rückstand gab kein Anzeichen einer Spaltung des Te. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 741—47. Mai. Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.) BLOCH.

H. Pölabon, *Über die Telluride des Arsens und Wismuts; kryoskopische Konstante des Tellurs.* Arsen löst sich leicht in geschmolzenem Tellur auf; die Farbe der Schmelze wird mit steigendem Gehalt an As immer dunkler. Den niedrigsten F. von 329° besitzt eine Zus. von 3 Atomen Tellur auf 1 Atom As. Bei 362° und der Zus. As_2Te_3 durchläuft die Schmelzpunktskurve ein Maximum und bei 355° ein 2. Minimum. Alle Schmelzen, die mehr als 1 Atom As auf 1 Atom Te enthalten, haben einen konstanten F. von 358° . As_2Te_3 krystallisiert in langen, silberweißen Nadeln.

Die Schmelzpunktskurve von Mischungen von Tellur mit Wismut verläuft vom F. des Te (452°) geradlinig bis 410° , dem eutektischen Punkte bei einem Gehalt von 15% Bi. Das Maximum von 583° entspricht der Formel Bi_2Te_3 , das darauffolgende Eutektikum erstarrt bei 270° und enthält 1% Te.

Aus den Molekulargewichten der Verb. As_2Te_3 und Bi_2Te_3 kann man die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Te berechnen, und zwar nahezu übereinstimmend zu 517 und 528. Fast die gleichen Zahlen erhält man durch Auflösen der Tellurverb. mit Silber, Zinn, Antimon und Blei in geschmolzenem Te, im Mittel 520. Nach ROBERTSON (Journ. Chem. Soc. London 80. 1233; C. 1902. II. 178) kann man aus dem Atomgewicht, dem F. und der D. eines Elementes seine Schmelzwärme berechnen. Auf diese Weise berechnet sich 20,5 cal. und mit Hilfe dieses Wertes auf bekannte Weise die molekulare Schmelzpunktserniedrigung zu 508. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1397—1400. [26/6.*]) SACKUR.

A. Grau und F. Russ, *Experimentaluntersuchungen über die Luftverbrennung im elektrischen Flammenbogen. II. Teil. III. Teil: Das Verhalten des elektrischen Flammenbogens in Sauerstoff. IV. Teil: Das Verhalten des elektrischen Flammenbogens in Stickstoff.* (Teil I s. Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 115. Abt. IIa. 1; C. 1907. I. 1171.) Die Vff. arbeiten mit einem vertikal stehenden Bogen zwischen Platinelektroden; der Bogen ist von einem gekühlten Quarzrohr umschlossen, die obere Elektrode ist hohl und dient zum Absaugen der im Innern der Flamme befindlichen Gase. Die Flammen zeigen höhere Spannung als die unter sonst gleichen Bedingungen frei brennenden wegen der Querschnittsverengung und der stärkeren Abkühlung. Das Verhältnis von Watt: Voltampère ist für die verschiedenen Bogenlängen als konstant anzusehen; sie ist in Sauerstoff größer als in Luft und in Stickstoff. Mit steigendem Sauerstoffgehalt der Ausgangsmischung nimmt die Bogenspannung und die im Bogen verbrauchte Energie bei konstanter Stromstärke zu und erreicht in reinem Sauerstoff den höchsten Wert. Die entsprechenden Spannungen in Stickstoff ordnen sich unter den bei Luft erhaltenen. In Sauerstoff, Luft und Stickstoff ist die Bogenspannung eine lineare Funktion der Gasgeschwindigkeit. Druckänderungen haben nur bei den in Sauerstoff brennenden Bogen Einfluß auf die Spannungswerte, und zwar herrscht auch hier — innerhalb der Drucke von 700—800 mm Quecksilber — zwischen Spannung und Druck lineare Abhängigkeit. Es werden die Methoden der quantitativen Analyse nitroser Gase einer eingehenden Unters. unterzogen und gefunden, daß die *Best. des Stickoxyds* durch Ermittlung des Sauerstoffgehaltes des nach der Absorption des Peroxyds zurückbleibenden Gasrestes zuverlässige Resultate liefert, falls diese Absorption statt wie bisher durch W. durch H_2SO_4 oder 1-n. NaOH vorgenommen wird. Bei Strömungsverss. ist konz. H_2SO_4 der Lauge vorzuziehen.

Die Stickoxydkonzentration des Bogens ist von der Stromstärke, bzw. dem

Energieverbrauch abhängig, erreicht aber bei verhältnismäßig geringer Stromstärke (ca. 0,1 Ampère) einen Grenzwert. Die oberhalb dieses Grenzwertes zugeführte Energie geht wahrscheinlich als Strahlung für die Stickoxydbildung nutzlos verloren. Das Stickoxydgleichgewicht ergab sich als unabhängig von der Bogenlänge (3—7 cm) und dem Energieverbrauch (oberhalb jener bestimmten Grenze) zu 5,5 Vol.-% NO, im Gemisch von gleichen Teilen Sauerstoff und Stickstoff zu 6,6% NO. Das Stickoxydgleichgewicht in Flammenbogen gleichen Energieverbrauches gehorcht dem Gesetz der chemischen Massenwirkung. Die bei Atmosphärendruck gefundenen Stickoxydkonzentrationen gehören einer Größenordnung an, die sehr wahrscheinlich als nur durch die thermische Wrkg. des Stromes bedingt aufgefaßt werden kann. Nach den Werten von NERNST und JELLINEK berechnet sich die Temperatur des benutzten Hochspannungsbogens zu ca. 3150°. Mit der benutzten Versuchsanordnung kann an einem 5 cm langen Bogen mit Sicherheit ein Ausbringen von 500 kg HNO₃ pro Kilowattjahr bei einer um 3 Vol.-% liegenden Stickoxydkonzentration erzielt werden.

Brennt der Bogen in Bombensauerstoff (3,6% Stickstoff), so sind noch zwei Zonen zu unterscheiden; die äußere weist einen schwach rotbraun gefärbten Saum auf. Der Bogen stellt eine bläulich leuchtende, breite Flamme dar. In dem Bombenstickstoff (0,2% Sauerstoff) zeigt der Flammenbogen ein ca. 1 mm breites, die Elektroden verbindendes, purpurgefärbtes Band, das von einer grünlichen, schwach leuchtenden, breiteren Zone umgeben ist. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 117. Abt. IIa. 321—71. März. [6/2.*] Wien. Technologisches Gewerbemuseum.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Kurt Herrmann, *Nachtrag zu der Arbeit über die Brechung und Dispersion des Heliums* (cf. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 210; C. 1908. I. 1824). Der Vf. mißt die Brechung für die rote Cd-Linie 643,8 $\mu\mu$ und gibt sein Zahlenmaterial vollständig an als in der ersten Publikation. n_{He} ist für jene Linie 1,000 034 06.

Die relative Dispersion $\frac{1}{\nu} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1}$ wird für Luft, Wasserstoff und Helium

berechnet. ν ist für Luft 98,0, für Wasserstoff 65,9, für Helium nur 39,9. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 476—82. 15/7. [17/6.] Halle a. S. Physik. Inst. der Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

N. Parravano und G. Calcagni, *Die Polyphosphate*. Die spärliche Literatur über die *Polyphosphorsäuren* wird zusammengestellt. Die Vff. wollen neue Kriterien heranziehen. Sie schmelzen *Natriumpyrophosphat* und *Natriummetaphosphat* zusammen u. bestimmen die Schmelzkurve, ebenso gehen sie mit *Kaliumpyrophosphat* u. *Kaliummetaphosphat* vor; sie arbeiten im HERAEUSSchen Ofen mit einem Platin-Platinrhodiumelement. Die Temp., bei denen die Krystallisation einsetzt, die eutektischen Temp., sowie die Dauer der Temperaturkonstanz beim eutektischen Punkt werden tabelliert. Die K-Salze zeigen keine Andeutung einer Verb. Der F. ist am längsten bei 56% KPO₃ und 44% K₄P₂O₇ konstant; an den Punkten, die der Zus. eines Tri- oder Tetraphosphats entsprechen würden, ist nichts besonderes zu bemerken. Da das Natriummetaphosphat leicht als Glas erhalten wird, gestaltet sich die Unters. der Na-Salze schwieriger. Auch hier zeigt sich keine Andeutung von der Existenz einer Verb. Die Vff. heben hervor, daß die thermische Analyse nur dann etwas bindendes aussagt, wenn ihre Angaben positiv sind, daß das Versagen dieses Hilfsmittels kein Beweis gegen die Existenz von Verb. ist, da sich metastabile Gleichgewichte herstellen können, die nur durch Zufügen von Keimen der betr. Verb. gestört werden. Doch haben sich auch beim größtmöglichen Variieren der Versuchsbedingungen nie Anzeichen von der B. einer Verb. gezeigt. Bei den Na-Salzen zeigten die Schmelzen auch beim Impfen mit einer Verb. keine

ungewöhnliche Abkühlungskurve. Zu der B. der Polyphosphate ist W. nötig; die Existenz der freien SS. $H_5P_3O_{10}$ und $H_5P_4O_{13}$ ist nicht bewiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 731—38. 6/6.*) W. A. ROTH-Greifswald.

J. M. Van Bemmelen, *Die Kieselsäuren von Tschermak*. Die von TSCHERMAK (Ztschr. f. physik. Ch. 53. 349; C. 1905. II. 1408) aufgefundenen Knickpunkte in den Trocknungskurven wasserhaltiger Kieselsäuren beweisen nach Ansicht des Vf. noch nicht, daß gerade bei diesen Punkten eine Änderung in der chemischen Zus. der Substanz eintritt, und die weitgehenden Schlußfolgerungen, die TSCHERMAK aus seinen Verss. zieht, können deshalb nicht als berechtigt anerkannt werden. (Chemisch Weekblad 5. 567—89. 1/8. Leiden.) HENLE.

J. J. Van Laar, *Antwort auf die „Bemerkungen“ von Prof. Abegg: Dampfdruck von trockenem und gewöhnlichem Salmiak*. Gegenüber einer wiederholten Behauptung ABEGGS (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 678; C. 1908. I. 1136) bestreitet Vf. mit Nachdruck, daß es sich bei der trocknen Verdampfung des Salmiaks um ein heterogenes Gleichgewicht handelt; denn bei Gleichgewicht sind die thermodynamischen Potentiale gleich, und man kann leicht beweisen, daß sie bei der trocknen Verdampfung notwendig ungleich sein müssen. Die Unmöglichkeit des Gleichgewichts geht aber auch schon daraus hervor, daß der nämliche feste Stoff nicht zugleich mit dissoziiertem und mit undissoziiertem Dampf im Gleichgewicht sein kann. Ferner betont Vf., daß den Partialdrucken keine thermodynamische oder phasentheoretische Bedeutung im Sinne von unabhängigen Variablen zukommt. Sie sind nur fiktive Größen und spielen nur bei idealen Gasen eine Rolle. „Natur“variablen sind allein der Totaldruck P und der Dissoziationsgrad α . Die Möglichkeit, daß die Molekulargröße der Verdampfungsprod. des Salmiaks in trocknen und feuchten Zustände verschieden sein kann, weist Vf. zurück und gibt seiner einfachen und ungezwungenen kinetischen Erklärung den Vorzug. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 678—80. 2/6. [20/3.] Hilversum.) LEIMBACH.

Latschenko, *Bemerkung über die spezifischen Wärmen des Schwerspats, Witherits und des geschmolzenen Kalks*. Zur Feststellung etwaiger molekularer Veränderungen wurden die genannten Stoffe in einem kleinen Ofen einige Zeit auf konstante Temperatur erhitzt und dann rasch in ein BERTHELOTSches Calorimeter gebracht. Als Calorimeterflüssigkeit diente bei Schwerspat und Witherit W., bei Kalk Petroleum. Die mittlere spezifische Wärme des Schwerspats nimmt von 150—500° regelmäßig von 0,115—0,13° zu und bleibt dann bis 1050° konstant. Witherit dagegen erleidet bei etwa 800° eine molekulare Umwandlung, die mit einer Absorption von 3750 cal. pro g-Molekül verbunden ist. Ebenso erleidet geschmolzener Kalk eine Umwandlung bei 405—410° unter Absorption von 280 cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 58—61. [6/7.*].) SACKUR.

C. James, *Ein Schema für die Trennung der seltenen Erden*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 979—92. Juni. — C. 1908. I. 1965.) ALEXANDER.

Otto Hauser und Fritz Wirth, *Löslichkeitsstudien an Oxalaten der seltenen Erden*. 1. *Über die Löslichkeit von Lanthan-, Cero- und Samariumoxalat in verdünnter Schwefelsäure, Oxalsäure und in Gemischen von beiden*. Wegen der bisherigen Unsicherheit der Kenntnis der Löslichkeit der Oxalate der seltenen Erden, welche namentlich in analytischer Hinsicht von Wichtigkeit ist, bestimmten Vf. dieselbe genau. Sie verwandten reinste Salze und zwar Lanthanoxalat, $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$, Cerooxalat, $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$, und Samariumoxalat, $Sa_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, u. er-

mittelten ihr Äquivalentgewicht; sie erhielten für La = 138,8, für Ce = 140,5 u. für Sa = 149,2. Die Salze wurden 24 Stdn. bei 25° in einem genauen Thermostaten mit verschieden starker Schwefel- und Oxalsäure und Gemischen beider geschüttelt. nach dem Absetzenlassen wurde die überstehende Fl. in eine Pipette, welche in ihrem unteren Teile mit einem Platinsieb versehen war, durch vorgelegte Watte aufgesaugt; von dieser Lag. wurde ein gewogener Teil abgedampft, gegläht u. das hinterbleibende Oxyd gewogen. In 100 g derartiger Lag. waren enthalten:

1. Bei 0,1-n. Schwefelsäure	0,0208 g	La ₂ O ₃ ,	0,0136 g	C ₂ O ₃ ,	0,0058 g	Sm ₂ O ₃
„ 0,5-n. „	0,0979 g	„	0,0524 g	„	0,0313 g	„
„ 1,0-n. „	0,2383 g	„	0,1140 g	„	0,0627 g	„
„ 1,445-n. „	—	„	0,1764 g	„	0,1114 g	„
„ 1,5-n. „	0,3190 g	„	—	„	—	„
„ 2,0-n. „	0,4417 g	„	—	„	—	„
„ 2,39-n. „	0,5543 g	„	0,3083 g	„	0,1914 g	„
„ 2,80-n. „	—	„	—	„	0,2401 g	„
„ 3,20-n. „	0,7632 g	„	—	„	—	„
„ 3,22-n. „	—	„	0,4464 g	„	—	„
„ 4,30-n. „	—	„	0,6777 g	„	—	„

Daraus geht hervor, daß die Löslichkeit entsprechend der Basizität vom La über Ce zu Sm abnimmt, und daß dieselbe in reiner S. recht beträchtlich ist:

2. Bei 0,1-n. Oxalsäure unwägbar	La ₂ O ₃ ,	0,0020 g	C ₂ O ₃ ,	unwägbar	Sm ₂ O ₃
„ 0,5-n. „	—	—	0,0083 g	„	—
„ 1,0-n. „	0,00032 g	„	0,0004 g	„	0,00021 g
„ 3,2-n. „	0,00045 g	„	0,0019 g	„	—

(gesättigte Oxalsäure)

Die Löslichkeit ist also sehr gering, aber immerhin zu konstatieren; sie beruht wahrscheinlich auf Komplexbildung.

3. Bei Anwendung von 0,5-n. Oxalsäure und gleichzeitig wachsender Konzentration von Schwefelsäure wird die Löslichkeit wesentlich herabgedrückt, steigt aber etwas besonders beim La u. auch beim Ce mit zunehmender H₂SO₄-Konzentration.

Daraus ergibt sich für die analytische Best. der Ceriterden, daß dieselben mittels eines solchen Überschusses an Oxalsäure nur in schwach mineralisierter Lag. (0,75—0,15%) zu fällen sind, daß die Fl. ca. 3% davon enthält; größere Mengen Oxalsäure dürften wieder eine Löslichkeitserhöhung hervorrufen. — Zur Scheidung von den alkal. Erden fälle man nach Entfernung der H₂S-Gruppe erst mit NH₄Cl und CO₂-freiem NH₃, löse den Nd. in HCl, dampfe ab und löse den Rückstand in so viel 1/4—1/2-n. H₂SO₄ oder HCl, daß auf 1 g Erden 60 ccm Fl. kommen; diese fälle man mit Oxalsäure wie oben angegeben. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 389—400. Juli. Charlottenburg. Anorgan. Lab. der Kgl. techn. Hochschule.) DITTRICH.

G. Eberhard, Über die weite Verbreitung des Scandiums auf der Erde. In einer großen Anzahl der verschiedensten Mineralien gelang es, Scandium auf spektrographischem Wege nachzuweisen; dasselbe ist in fast allen Gesteinen erkennbar, aus denen die Hauptteile der Erdkruste selbst gebildet sind. Die Mineralien, in denen Scandium am häufigsten anzutreffen ist, sind die Zirkonmineralien, Berylle, die Titanate, Niobate u. Titanobate der seltenen Erden, der Zinnstein, die Wolframerze und die Glimmer. Die Menge des Scandiums in diesen Mineralien ist eine in weiten Grenzen schwankende, fast stets aber so klein, daß

chemische Analysen kaum das Element werden erkennen lassen. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 851—68. 30/7. Potsdam.) HENLE.

Ludwig Wolter, *Darstellung und Eigenschaften des Zirkontetrafluorids*. (Vgl. RUFF, PLATO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 673; C. 1904. I. 855.) Zur Darst. des Zirkontetrafluorids kondensiert man in einem Platinretörtchen auf 5 g Zirkontetrachlorid 12—15 g wasserfreie HF, läßt 3 Stdn. in der Kältemischung stehen, erhitzt im Wasserbad langsam auf 100°, dann noch $\frac{1}{4}$ Stdn. bis zur beginnenden Rotglut des Retortenbodens. ZrF_4 bleibt weiß und kristallinisch zurück; sublimiert bildet es kleine, stark lichtbrechende, schiefe Prismen mit schwach gekrümmten Flächen. D.¹⁰ 4,4333. Mol.-Gew. bei 1200° (nach VIKTOR MEYER in einer Platinbirne bestimmt) gef. 166,1, für ZrF_4 ber. 166,7. 100 ccm W. l. im Maximum 1,388 g ZrF_4 ohne Hydrolyse; von 50° ab scheidet die Lsg. flockiges Zirkonhydrat ab. Mit fl. NH_3 entsteht die weiße, pulverige Verb. $5 ZrF_4 \cdot 2 NH_3$; NH_3 -Gas, Pyridin, CS_2 , etc. wirken nicht ein. (Chem.-Ztg. 32. 606—7. 24/6. Berlin.) HÖHN.

Richard Lorenz und M. G. Fox, *Neue Bestimmungen der Änderung der freien Energie bei der Bildung einiger geschmolzener Schwermetallsalze*. Bei Verss. mit Bleichlorid zeigte es sich in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen, daß die EMK. der Chlorelektrode gegenüber Blei einem konstanten maximalen Polarisationswerte von ca. 1,2 Volt bei 600° zustrebt, wenn der App. so eingerichtet ist, daß sich die Elektrode vollständig in einer Cl_2 -Atmosphäre befindet, und durch die Elektrolyten keine depolarisierenden Bleinebel an dieselbe herantreten können. Der Beweis dafür, daß der genannte Maximalwert der Polarisation nicht durch Übersättigungserscheinungen entsteht ist, sondern im Gegenteil dem reversiblen Vorgange entspricht, wurde dadurch erbracht, daß dieselbe EMK. erhalten wurde, wenn eine Kohlelektrode, die in geschmolzene $PbCl_2$ tauchte, mit Cl_2 von einer Atmosphäre Druck gesättigt wurde. Die verwendete Apparatur ist im Original aufzusuchen.

Die Werte für die EMK. der Kette $Pb | PbCl_2 | Cl$ wurden in mehreren Versuchsreihen im Temperaturintervall 498—600° bestimmt und lassen sich für dieses Intervall durch die Formel $e_{PbCl_2} = 1,263 - 0,000679(t - 498^\circ)$ wiedergeben. Das Mittel aus Verss. mit Cadmiumchlorid gibt in dem Temperaturintervall 560—740° die Formel: $e_{CdCl_2} = 1,258 - 0,000750(t - 560^\circ)$, für Bleibromid gilt zwischen 367 und 460°: $e_{PbBr_2} = 1,0945 - 0,000714(t - 367^\circ)$, für Cadmiumbromid zwischen 580 und 720°: $e_{CdBr_2} = 1,045 - 0,000742(t - 580^\circ)$, für eine eutektische Mischung von Bleichlorid und Kaliumchlorid (1 : 1) aber zwischen 407 und 685°: $e_{PbCl_2, KCl} = 1,362 - 0,000653(t - 407^\circ)$.

Die FF. der verwendeten Salze sind, jedenfalls innerhalb $\frac{1}{2}\%$ genau bestimmt: Bleichlorid 498°, Bleichlorid + Kaliumchlorid 407°, Bleibromid 367°, Cadmiumchlorid 560°, Cadmiumbromid 580°. (Ztschr. f. physik. Chem. 63. 109—20. 9/6. 1908. [Sommersemester 1906.] Zürich. Lab. für physik. Chem. und Elektrochem. des eidg. Polytechnikums.) LEIMBACH.

Richard Lorenz und M. G. Fox, *Zur Thermodynamik von Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten*. Setzt man die in der vorhergehenden Arbeit für die EMK. gewisser Salzketten erhaltenen Werte (s. voranst. Referat) in die GIBBS-HELMHOLTZsche Formel der Form: $Q_p = n \cdot 23046 \left(e - T \frac{de}{dT} \right)$ ein, so erhält man als Wärmetönung für Bleichlorid $Q_p = 82,4$ Cal., Bleibromid 71,5 Cal., Cadmiumchlorid 86,8 Cal., Cadmiumbromid 77,3 Cal., Mischung von Bleichlorid und

Kaliumchlorid 83,2 Cal. Soweit eine Kontrolle dieser Zahlen aus der Thermochemie möglich ist, stehen sie in guter Übereinstimmung mit den dort erhaltenen Werten. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 121—25. 9/6. Zürich. Lab. für physikal. Chem. und Elektrochem. des eidg. Polytechnikums.)
LEIMBACH.

Arthur Rosenheim und Abraham Garfunkel, *Die Rhodanide des dreiwertigen Molybdäns*. (IV. Mitteilung über die Halogenverbb. des Molybdäns und Wolframs. III. Mitteilung s. Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 97; C. 1907. II. 675.) Aus Anlaß der Unters. der Verb. der niedrigen Wertigkeitsstufen des Molybdäns mit den Halogenen und mit den Cyan- und Rhodangruppen besprechen die Vff. die Arbeiten von SAND und seinen Mitarbeitern. Nach der letzten Mitteilung von SAND und MAAS (S. 149) leiten sich die Rhodanide vom dreiwertigen Mo ab, und die einfachsten Salze entsprechen der Formel $\text{Mo}^{\text{III}}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})\text{R}_3$. Die Analyse des nach MAAS und SAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1506; C. 1908. I. 2083) dargestellten K-Salzes macht es den Vff. wahrscheinlich, daß dieses Salz nicht $5\text{H}_2\text{O}$, sondern nur $4\text{H}_2\text{O}$ enthält, $\text{K}_3\text{Mo}(\text{SCN})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Es ist identisch mit einem schon von CHILESOTTI (Rivista Tecnica 4. [1904]) beschriebenen Salze, das er als Analogon der Rhodanide $\text{K}_3\text{R}(\text{SCN})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erklärte, worin $\text{R} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}$ und V sein kann. Die Vff. stellten das *Thalliumsalz* dieser Reihe her, das sie aus einer Lsg. des K-Salzes mit einer Nitratlg. des einwertigen Tl als einen schweren, amorphen, hellgelben Nd. erhielten, der beim Trocknen hellbraun wurde. Die für Tl erhaltenen Werte zeigen, daß diese Verb., $\text{Tl}_3\text{Mo}(\text{SCN})_3$, weder W., noch eine OH-Gruppe enthalten kann, wie es MAAS und SAND für die K-Verb. annehmen, und daß mithin dem komplexen Anion die Formel $\text{Mo}(\text{SCN})_3^{\text{III}}$ zu erteilen ist. — Den exakten experimentellen Beweis für die Dreiwertigkeit des Mo erbrachten die Vff. in folgender Weise: Sie fanden, daß man durch ammoniakalische Silbernitratlg. das Mo unter Abscheidung der äquivalenten Menge von metallischem Ag oxydieren und mit dieser Rk. die Wertigkeit des Mo mit hinreichender Genauigkeit bestimmen kann. Demnach behandelten sie das K-Salz mit ammoniakalischer AgNO_3 -Lsg.; es fiel zunächst ein braungelbes Ag-Salz nieder, das sich allmählich in metallisches Ag zersetzte. Das Molybdän geht hierbei in die Sechswertigkeit über, und die Menge des abgeschiedenen Ag zeigte dreiwertiges Mo an.

Nachdem diese einfache Formel für die gelben *Molybdänalkalirhodanide* als erwiesen betrachtet werden kann, gestaltet sich die Auffassung der zahlreichen von SAND und seinen Mitarbeitern dargestellten Metallammoniakalysalze ebenfalls wesentlich einfacher. Die über KOH getrocknete *Zinkamminverb.* hat die Zus. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}(\text{SCN})_6]_2$. In den Verb., welche durch Anlagerung von Essigsäure, Propionsäure oder Alkoholen an die Alkalisalze entstehen (SAND, MAAS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4504; C. 1908. I. 217), werden die SS. analog dem Krystallwasser angelagert sein und die Natur des Komplexes nicht wesentlich beeinflussen. — Die durch Einw. von *Pyridin* im Überschuß auf die elektrolytisch reduzierten Molybdänrhodanidlgg. erhaltene gelbe Verb. (SAND, BURGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3387; C. 1905. II. 1580) (F. 115°) hat die Formel $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{H}_3\text{Mo}(\text{SCN})_3$; sie gibt im Vakuum über H_2SO_4 oder rascher beim Erwärmen auf 90—100° im CO_2 -Strome ca. 3 Moleküle Pyridin ab; der rote Rückstand löst sich klar in Methylalkohol und gibt mit Pyridin wieder die ursprüngliche Verb.; ebenso nimmt er an feuchter Luft oder in einer NH_3 -Atmosphäre hellgelbe Farbe an. Danach hat die ursprüngliche Verb. durch Vertreiben der drei Moleküle Pyridin in ihrem Grundcharakter keine Änderung erfahren, sie enthält 3 Mol. Pyridin als Krystallpyridin, und das Mo in dreiwertiger Form (nachgewiesen mittels ammoniakalischer Silberlg.), entspricht also vollständig den obigen Alkali- und Metallaminsalzen. *Krystallpyridinfreies Pyridiniumsalz*, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{H}_3\text{Mo}(\text{SCN})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bildet sich, wenn man statt in alkal.

Lsg. ohne Überschuß von Pyridin in neutraler oder schwach saurer Lsg. arbeitet. — Die übrigen komplizierten Reaktionsprodd. dieser Pyridinverb. dürften sich auf ähnliche, einfache Formeln zurückführen lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2386—92. 11/7. [27/6.] Wissensch.-chem. Lab. Berlin.) BLOCH.

Ed. Defacqz und H. Copaux, *Über ein neues Titanjodid, das Titanjodür, TiJ_3* . Zur Darst. des Titanjodürs bringt man in ein mit Absorptionsgefäßen verbundenes, etwa 3 cm weites Porzellanrohr hintereinander 2 Schiffchen, beschickt das erste mit Hg, das zweite, den Absorptionsgefäßen zunächst liegende mit Titan-tetrajodid und erhitzt beide Schiffchen, das letztere zuerst, im H-Strom langsam auf Dunkelrotglut. Schwarze, glänzende, unschmelzbare, nicht flüchtige, sehr hygrokopische Blättchen, D.³⁰ 4,3, unl. in wasserfreien, organischen Lösungsmitteln. Indifferent gegen H bei Dunkelrotglut, wird das TiJ_3 bei heller Rotglut durch H vollständig zu amorphem Titan reduziert. Chlor verwandelt das TiJ_3 bei gelindem Erhitzen in Chlorid, O vor Dunkelrotglut in Jod und Titansäure. P und S reagieren mit dem TiJ_3 bei ihren FF., konz HF löst das Jodür bei gelindem Erwärmen völlig auf, HCl-Gas bildet mit dem Jodür in der Hitze eine gelbe, sublimierbare Verb., konz., wss. HCl in der Siedehitze eine blaue Fl., HNO_3 u. H_2SO_4 greifen das TiJ_3 in der Kälte heftig unter Abspaltung von Jod an. Trockenens NH_3 -Gas bildet mit TiJ_3 ein Additionsprod., wss. NH_3 fällt schwarzes Hydrat, W. und wss. Alkalien zers. das Titanjodür. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 65—67. [6/7.*.]) DÜSTERB.

Victor E. Tafel, *Studie über die Konstitution der Zink-Kupfer-Nickellegierungen, sowie der binären Systeme Kupfer-Nickel, Zink-Kupfer, Zink-Nickel*. Zur Aufklärung der Konstitution der zahlreichen zu diesen gehörenden technischen Prodd. arbeitete Vf. das Zustandsdiagramm der Zn-Cu-Ni-Legierungen aus. Als Heizquelle diente der Kryptolofen von K. FRIEDRICH (Metallurgie 4. 1; C. 1908. I. 1657), zur Eichung des Pt-PtRh-Thermoelements die FF. Zn 419°, Cu 1084° u. Ni 1451°, als Ausgangsmaterial Zink „purissimum pro analysi“, Elektrolytkupfer (beide von MERCK) Nickel „reinst, elektrolytisch dargestellt“ vom Blaufarbenwerk PFANNSTIEL. Die Gesamteinwage betrug durchweg 30 g und wurde unter Borax zusammengesmolzen. Der Arbeit sind zahlreiche Mikrophotographien, graphische Darst., Tabellen, Literaturnachweise beigegeben.

1. Für das System Cu-Ni wurde die gleiche Schmelzkurve wie von GUERTLER und TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 25; C. 1907. I. 620) erhalten. Die Farbe des Cu ist von 30% Ni ab kaum mehr zu bemerken.

2. Bei Nachprüfung des Systems Zn-Cu wurden die Resultate SHEPHERDS (Journ. of Physical Chem. 8. 421; C. 1905. I. 428) im großen u. ganzen bestätigt gefunden: Die Gerade $e'-e''$ von R. AUSTEN (von 20—55% Zn zwischen 400 und 500°) ist nicht vorhanden; das System setzt sich aus sechs Arten Mischkristallen zusammen, deren Existenzgebiete ungefähr den von SHEPHERD gefundenen entsprechen. Dagegen ist SHEPHERDS Ansicht, daß zwischen Cu und Zn keine Verb. existiert, nicht aufrecht zu erhalten. Cu_2Zn_3 (F. ca. 830°) existiert, so gut wie sicher; sie zeichnet sich durch Homogenität, bedeutende Härte und Sprödigkeit, silberweiße Farbe aus und wird durch Reagenzien nur schwer angegriffen. Auch die Kurve der elektrischen Leitfähigkeit zeigt in dieser Gegend eine Abnormalität. Cu_2Zn_3 ist an der Bildung der γ -Mischkristalle beteiligt. — Die Verbindung Cu_2Zn kann möglicherweise bestehen; dagegen sind die Verbindungen $CuZn$, $CuZn_2$, $CuZn_3$, $CuZn_4$, $CuZn_5$ mit den thermisch-metallographischen Befunden nicht zu vereinigen. Ferner konnte Vf. zwei von SHEPHERD gegebene horizontale Gerade (bei etwa 830° zwischen 55 und 40% Cu; bei etwa 450° zwischen 29 u. 20% Cu) nicht bestätigen. Das von SHEPHERD und AUSTEN parallel der Abszisse gezeichnete

letzte Stück der Schmelzkurve (von 0—2% Cu) ist theoretisch so nicht möglich; nach Vf. senkt es sich nach der Zinkseite um 6—7°. Die Zn-Cu-Legierungen haben (namentlich um 50% herum) ziemlich die Neigung zum Saigern.

3. Das System Zn-Ni [cf. Metallurgie 4. 781 (1907); ferner VOSS, Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 67; C. 1908. I. 806] wurde wegen der Flüchtigkeit des Zn nur von 0—50% Ni ausgearbeitet. Hierbei ergaben sich 7 Krystallarten: I. reines Zink; II. Mischkrystalle mit 12,2—23,0% Ni; III. 23,0% Ni (sehr wahrscheinlich eine Verb. NiZr_3 , F. ca. 876°; sehr spröde; gibt mit verd. HNO_3 charakteristische Färbungen); IV. Mischkrystalle mit 39,7—49,0% Ni; V—VII. unbekannte Krystallarten, von denen V. u. VII. nur durch Umwandlung im festen Zustand entstehen. Mischkrystalle der Zus. IV. zerfallen bei langsamer Abkühlung bis zu einem Gehalt von 42,0% Ni bei 640° in III. + V.; die Deutung der bei höherem Ni-Gehalt thermisch festgestellten Veränderungen von IV. muß vorläufig noch unterbleiben. Krystallart VI. reagiert bei 1025—1037° mit Mutterlauge unter B. von IV. — Eine wesentliche Saigerung der Zn-Ni-Legierungen scheint nicht stattzufinden. Schon durch einen geringen Ni-Zusatz wird die Sprödigkeit und der Kp. des Zinks bedeutend erhöht. Mit steigendem Ni-Gehalt nähert sich der Kp. der Schmelze dem F. derselben.

4. In dem ternären System Zn-Cu-Ni wurde weder eine ternäre Verb., noch ein ternärer eutektischer Punkt gefunden. Die Schmelzfläche des Zustandsdiagramms senkt sich erst allmählich, dann stark von der Cu-Ni-Seite nach dem F. des Zn. Sie besteht aus drei Hauptflächen primärer Mischkrystallausscheidungen; von diesen ist die der Ausscheidung des Zn-reichsten Mischkrystalltypus entsprechende (dritte), von der mittleren (zweiten) durch eine eutektische Rinne geschieden und bildet einen flachen Rücken, der der Ausscheidung einer lückenlosen Reihe von Mischkrystallen des Systems Cu_2Zn_3 - NiZn_3 (Schmelzkurve desselben fast gerade) entspricht. Die Erklärung der verschiedenen meist nach dem Erstarren sich abspielenden sekundären Vorgänge ist recht kompliziert; es muß deshalb auf das Original verwiesen werden. Wegen des starken Saigerns muß bei der Analyse dieser Legierungen die größte Sorgfalt auf eine gute Durchschnittsprobe gelegt werden. Die technisch wichtigen Zn-Cu-Ni-Legierungen (*Neusilber*, *Argentan* etc.) bestehen (mit wenigen Ausnahmen) aus unverändert erstarrten Mischkrystallen. Besonders hervorzuheben sind (außer den schon im Handel befindlichen) Legierungen mit ca. 15,3—20% Ni, 73—80% Cu und 7% Zn (wegen täuschender Ähnlichkeit im polierten Zustand mit Ag bezüglich Farbe und Duktilität), ferner Legierungen mit 33—40% Ni, 7—20% Cu und 40—52% Zn (wegen auffallender Härte und Zähigkeit); die letzteren dürften wegen des Spritzens beim Einschmelzen der technischen Herst. Schwierigkeiten bereiten.

Das Diagramm des binären Zn-Ni-Systems konnte infolge des sehr regelmäßigen Verlaufs der angrenzenden Schmelzfläche des ternären Raumdiagramms durch Extrapolation vervollständigt werden. Danach würden im Gebiete von 50 bis 100% Ni nur Mischkrystalle des Ni mit Zn auftreten. Ferner ist anzunehmen, daß diese nicht magnetische Krystallart VI. von reinem Ni bis zu einem gewissen (nicht ermittelten) Zn-Gehalt in eine magnetische Modifikation VI. übergeht. Die Krystallart VI. setzt sich zwischen 45,8 und 53,7% Ni mit der noch übrigen Schmelze bei 1035° um unter B. der Krystallart IV., die sich zwischen 45,8 und 52% Ni in VII. umwandelt. (Metallurgie 5. 343—52. 22/6. 375—83. 8/7. 413—30. 22/7. Hoboken-lez-Anvers und Freiberg i. S. Metallograph. u. metallurg. Lab. der Bergakademie.)

GROSCHUFF.

Vortrag über dieses Thema vom Standpunkt der chemischen Gleichgewichtslehre.
(Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. I—XLVI. 5/7. [16/5.*]) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Einwirkung der Metalloxyde auf die primären Alkohole (nicht reduzierbare Oxyde)*. (Forts. von S. 580.) Viele der durch die Alkoholdämpfe nicht reduzierbaren Metalloxyde vermögen die primären Alkohole entweder in H und Aldehyd oder in W. und Äthylen-KW-stoffe zu spalten oder aber beide Arten der katalytischen Zers. gleichzeitig zu bewirken. Die nachstehenden Resultate beziehen sich auf die Gasentw. aus Äthylalkohol pro Minute bei 340–350°. Reduziertes Cu liefert unter den gleichen Bedingungen pro Minute 110 ccm H. — I. Metalloxyde, welche eine katalytische Zers. in H und Aldehyd bewirken: In diese Gruppe gehören MnO, SnO und CdO. Das blaßgrüne Manganoxydul, erhalten durch Reduktion der höheren Oxyde im Alkoholdampf oder durch Glühen des Manganocarbonats im Alkoholdampf bei 450°, liefert bei 350° pro Minute 3,5 ccm H, Zinnoxydul anfangs 45 ccm H pro Minute mit nur wenig CO₂, nach 12 Stdn. aber nur noch 22 ccm Gas. Das Cadmiumoxyd wird zwar rascher reduziert, als das SnO, dafür wirkt aber das metallische Cd wie das Oxyd, so daß die Gasentw. nahezu konstant bleibt; anfangs 20 ccm Gas, bestehend aus 11,2 ccm H und 8,8 ccm CO₂, nach 10 Minuten 12 ccm Gas, bestehend aus 10,7 ccm H u n nur 1,3 ccm CO₂.

II. Wasserabspaltende Oxyde: In diese Gruppe gehören Al₂O₃, Thorerde und blaues Wolframoxyd, erhalten durch Reduktion von WO₃ mittels Alkoholdämpfen. Aus A. erhält man oberhalb 280° in Ggw. der 3 Oxyde reines Äthylen, bei 340° in Ggw. von Al₂O₃ 21 ccm, in Ggw. von Thorerde 31 ccm, in Ggw. von blauem Wolframoxyd 57 ccm Gas. Die übrigen primären Alkohole verhalten sich ebenso. *Isobutylalkohol* liefert zugleich etwa 10% *Diisobutylene*, *Benzylalkohol* ein gelblichbraunes Harz von der Zus. (C₇H₈)_n.

III. Gemischte Katalysatoren: Das Verhältnis der beiden Rkk. schwankt für einen und denselben Alkohol mit der Natur des Oxyds, der Art seiner Darst. und der Reaktionstemperatur. Eine Temperaturerhöhung hat eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, vor allem der Aldehydspaltung zur Folge. SiO₂, Cr₂O₃, TiO₂, BeO, ZrO₂, ZnO, erhalten durch Trocknen der Hydrate bei 300°, sowie UO₂, Mo₂O₅ u. V₂O₅, erhalten durch Reduktion von UO₃, MoO₃ u. V₂O₅ mittels Alkoholdampf bei 350°, wirken auf A. in nachstehender Weise. I. = Gasvolumen pro Minute, II. = Prozentgehalt des Gases an Äthylen, III. an H.

	I.	II.	III.		I.	II.	III.		I.	II.	III.
Cr ₂ O ₃	4,2	91	9	BeO	1,0	45	55	Mo ₂ O ₅	5	23	77
SiO ₂	0,9	84	16	ZrO ₂	1,0	45	55	V ₂ O ₅	14	9	91
TiO ₂	7,0	63	37	UO ₂	14	24	76	ZnO	6	5	95

Der physikalische Zustand des Oxyds übt einen großen Einfluß auf die Schnelligkeit der Katalyse aus; es kann dadurch sogar die Natur der Katalyse geändert werden. So liefert das durch Trocknen des blauen Hydrats bei 300° gewonnene Chromoxyd 4,2 ccm Gas mit 91% Äthylen, das durch Glühen des Hydrats bei 500° gewonnene Chromoxyd nur 2,8 ccm Gas mit 46% Äthylen, das durch Zers. des Ammoniumdichromats erhaltene Chromoxyd 1,2 ccm Gas mit 38% Äthylen, während das kristallisierte Chromoxyd erst bei 400° Gas entwickelt, u. zwar 2 ccm nahezu reinen H. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temp.

zeigt das Verhalten des blauen Wolframoxys gegenüber A. Es entwickelten sich pro Minute bei:

260°	300°	310°	330°	340°	350°
5	17,5	27	48,5	57,5	73 ccm Äthylen.

(C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 106—10. [13/7.*])

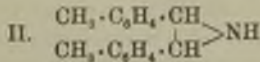
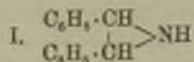
DÜSTERBEHN.

Charles Dorée und John Addyman Gardner, Cholestenon. *Cholesterin* und *Cholestenon* werden durch Ozon in Ozonide verwandelt, die beim Kochen mit W. unter B. von CO₂ zers. werden. Hiernach ist in beiden Verbb. die von WINDAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2008; C. 1906. II. 224) für das Cholestenon nachgewiesene Vinylgruppe enthalten; sie besitzen also ein ähnliches Kohlenstoffskelett, was bisher nur auf indirektem Wege (DIELS und LINN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 544; C. 1908. I. 1156) bewiesen werden konnte. — Das *Ozonid des Cholestenons* entsteht beim Einleiten von ozonisiertem O in die Lsg. von 10 g Cholestenon in 200 ccm Chlf. bis zum Aufhören der Absorption; beim Eindunsten hinterbleibt ein zähes Öl, das wiederholt in wenig Essigester gelöst und durch Eingießen der Lsg. in viel PAe. wieder gefällt wird; nach dem Trocknen erhält man eine farblose, glasige M. der Zus. C₂₇H₄₄O·O₃. — C₂₇H₄₄O·O₇. Zur Zers. des Ozonids kocht man die Lsg. in Chlf. mit 20 Vol. W. im O-Strom; das beim Erkalten fest werdende Prod. löst man in Ä. und wäscht die äth. Lsg. mit wss. Na₂CO₃, wobei die schon von WINDAUS (l. c.) erhaltene *Ketosäure*, C₂₆H₄₂O₈, F. 155°, in Lsg. geht, die durch ihr Oxim, F. 191° (Zers.), und durch ihr Oxydationsprod., die dreibasische S. C₂₈H₄₄O₆, F. 130° (Gasentw.), identifiziert wird. Um bei der Zers. ca. 1 Mol. CO₂ zu erhalten, verkocht man das Ozonid mit verd. H₂SO₄ und fügt zur weiteren Oxydation des zuerst entstehenden Formaldehyds sehr verd. H₂O₂ hinzu. — Unter analogen Bedingungen entsteht das *Ozonid des Cholesterins*, C₂₇H₄₆O·O₃, [α]_D²⁰ = +14,51° (0,9647 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.), dessen Zersetzungsprod., außer CO₂, noch nicht isoliert werden konnten. (Proceedings Chem. Soc. 24. 173. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1328—32. Juli. London. Univ. Physiol. Lab.) FRANZ.

Martin Onslow Forster und Hans Eduard Fierz, Die Triazogruppe. Teil IV. *Allylazotimid.* (Teil III S. 227 u. 497.) *Allylazotimid*, C₃H₅N₃ = CH₂:CH·CH₂·N₃, entsteht bei 2-stdg. Kochen von 50 g Allylchlorid, 100 ccm A. und 50 g Natriumazid in 150 ccm W.; man destilliert das Prod. mit Dampf, extrahiert das Destillat mit Ä. und wäscht die äth. Lsg. mit verd. H₂SO₄; leicht bewegliche Fl., Kp.₇₆₀ 76,5°, D.₂₅²⁵ 0,924; konz. H₂SO₄ bewirkt starke Zers.; KOH ruft keine Gasentw. hervor; SnCl₂ macht N frei; addiert, in Chlf. gelöst, bei 0° Br₂ unter B. von α,β-Dibrom-γ-triazopropan, C₃H₅N₃Br₂ = CH₂Br·CHBr·CH₂·N₃, Öl, Kp.₆ 87°; polymerisiert sich ziemlich schnell bei 50° zu einer *Diazoaminoverb.*, (C₃H₅N₃)_n, farblose Tafeln aus Chlf. + PAe., F. 192° (Zers.), die zum Unterschied von der monomeren Verb. sehr empfindlich gegen verd. SS. ist, durch deren Einw. 2/3 des N abgespalten wird. (Proceedings Chem. Soc. 24. 143. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1174—79. London. Royal College of Science.) FRANZ.

H. Brunner und A. Rapin, Über die Hydrierung von Nitrilen in neutraler Lösung mittels aktivierter Metalle und der Legierung von Devarda. Bei der Reduktion von Nitrilen gibt unter den aktivierten Metallen das Magnesium-Kupferpaar, erhalten durch kurzes Eintauchen von Mg-Pulver in 1%ig. CuSO₄-Lsg. und Waschen mit W., A. u. Ä., die besten Resultate. Bei der Legierung von DEVARDA (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) muß die Rk. durch Erwärmen eingeleitet werden. Die qualitativen Ergebnisse sind dieselben, die Ausbeuten sind bei der DEVARDASCHEN

Legierung höher. — Es liefern: *Cyanwasserstoffsäure*: Formaldehyd und NH_3 . — *Acetonitril*: Acetaldehyd, Äthylamin und NH_3 . — *Propionitril*: Propionaldehyd, Äthylamin, Methyläthylamin, Methylpropylamin u. NH_3 . — *Butyronitril* (*n*-): Butyraldehyd, Butylamin, Dibutylamin und NH_3 . — *Benzonitril*: Benzaldehyd, Benzylamin, Dibenzylamin, *Diphenyläthylenimid* (I.) u. NH_3 . — *o-Tolunitril*: *o*-Xylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — *m-Tolunitril*: *m*-Toluylaldehyd, *m*-Xylamin, *m*-Dixylylamin, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ u. NH_3 . — *p-Tolunitril*: *p*-Toluylaldehyd, *p*-Xylamin, *p*-Dixylylamin, *Ditolyläthylenimid* (II.) u. NH_3 . — *o-Cyandiphenylmethan*: *o*-Benzyl-



benzylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — *m*- und *p*-*Cyandiphenylmethan*: *m*- und *p*-*Benzylbenzylamin*. — Bemerkenswert ist der Abbau des Propionitrils. — Diphenyläthylenimid gibt ein sehr wl. Nitrit und Nitrat und eignet sich zur *Salpetersäurebestimmung*. Das HCl-Salz und das Phosphat sind etwas löslicher, das Sulfat ist in W. sl. — Die Salze des Ditolyläthylenimids sind etwas leichter l.

2. Über Äthylamin als Katalysator. Einige Tropfen Äthylamin leiten die Rk. zwischen CH_3J oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ u. Na ein. Die Wrkg. des *Acetonitrils* bei dieser Rk. (MICHAEL, Amer. Chem. Journ. 25. 419; C. 1901. II. 24) beruht wahrscheinlich auf seiner Reduktion zu Äthylamin. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 455—57. 18/7. Lausanne. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

C. Paal und Josef Gerum, Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. III. Reduktionskatalysen mit kolloidalem Palladium und Platin. (II. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2209; C. 1907. II. 213.) Veranlaßt durch die Mitteilung von WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1475; C. 1908. I. 2087) berichten Vff. über die Reduktion von Fumar- und Maleinsäure, Zimtsäure und Zimtsäuremethylester durch mittels kolloidaler Platinmetalle aktivierten H. Da die verwendeten Präparate von kolloidalem Pd und Pt protalbinsaures oder lysalbinsaures Na adsorbiert enthalten u. ihre kolloidalen Lsgg. durch SS. gefällt werden, wobei die festen Metallhydrosole mit adsorbierter, freier Protalbin-, bezw. Lysalbinsäure ausfallen, durch Alkali aber wieder in kolloidale Lsg. gehen, so wurden die SS. in Form ihrer Na-Salze der Reduktion unterworfen. Nitrobl. ließ sich (l. c.) zu Anilin reduzieren durch einfaches Einleiten von H in die mit kolloidalem Pd versetzte Lsg.; bei Fumarsäure usw. gelingt dagegen die Reduktion nur, wenn man die wss. Lsgg. der Na-Salze + Katalysator in mit H gefüllten, geschlossenen Gefäßen stehen läßt. Es wurden hierzu die Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 805; C. 1908. I. 1525 beschriebenen Apparate benutzt.

Verss. mit kolloidalem Pd. Zur *Reduktion der Fumarsäure* löste man ein kolloidales Pd mit 65% Pd (welches ca. 1500 Vol. H adsorbiert) in W., gab dazu eine wss. Lsg. von (mit Na_2CO_3 neutralisierter) Fumarsäure und saugte die Fl. in die Gasbürette, welche, durch Hg abgesperrt, reinen H im Überschuß enthielt. Zur Vergrößerung der Oberfläche der Fl. brachte man die Bürette während des Vers. in annähernd horizontale Lage. Die Absorption beginnt sofort; nach 5 Min. sind 2,2, nach 30 Min. 14,6, nach 60 Min. 21,6 ccm H verbraucht. Am Ende des Vers. waren 23,51 ccm H (0°, 760 mm) in Rk. getreten; da die verwendete Fumarsäure (0,1 g) nur 19,1 ccm erfordert, so sind 4,5 ccm teils vom kolloidalen Pd adsorbiert, teils zur Umsetzung vorhandenen Luftsauerstoffs zu W. verwendet worden. Zum Schluß fällte man die Rk.-Fl. mit verd. H_2SO_4 ; Fumarsäure war nicht mehr aufzufinden; das Filtrat lieferte beim Ausäthern *Bernsteinsäure*. — Für die *Reduktion der Maleinsäure* wurde gleichfalls auf 0,1 g S. 0,077 g kolloidales Pd (= 0,05 g Pd) angewendet. Nach 7 Stdn. waren 30,26 ccm H adsorbiert, also 11 ccm über die

theoretisch erforderliche Menge von 19,1 ccm. Da das Pd-Präparat nur höchstens 6,5 ccm H aufnimmt, so muß ein geringer Teil der Maleinsäure weiter als bis zu der als Hauptprod. auftretenden *Bernsteinsäure* reduziert worden sein. Die Isolierung der Bernsteinsäure geschah durch Ansäuern mit verd. HCl, Abfiltrieren des Kolloids, Eindunsten des Filtrats zur Trockne und Ausziehen mit Ä.; letzterer löst nur Bernsteinsäure, während wenig Protalbinsäure neben NaCl zurückbleibt.

In gleicher Weise wurde die *Reduktion der Zimtsäure zu Hydrozimtsäure* ausgeführt. 0,1 g Zimtsäure (als Na-Salz) in W. verbrauchten (3—4 Stdn.) in Ggw. von 0,077 g kolloidalem Pd 18,86 ccm H (0°, 760 mm) statt der theoretisch erforderlichen 16,1 ccm. Die Hydrozimtsäure isolierte man nach dem Ansäuern mit verd. H₂SO₄ durch Ausschütteln mit Ä.; Krystalle aus W., F. 47—48°. — Bei einem weiteren Vers., den man mit 0,3 g Zimtsäure und ebenfalls 0,077 g Pd-Präparat anstellte, wurden in der kurzen Zeit von 2¹/₂ Stdn. 44,44 ccm H aufgenommen (theoretisch: 48,3 ccm). — Ein dritter Vers. zeigt, daß schon sehr geringe Mengen kolloidalen Palladiums zur katalytischen Reduktion der Zimtsäure genügen; man verwendete auf 0,3 g S. 0,01 g Pd; die absorbierte H-Menge betrug 39,67 statt 48,3 ccm. — Zur *Reduktion des Zimtsäuremethylesters* löste man 0,5 g in 15 ccm Methylalkohol und gab 0,113 g eines 44,25% Pd enthaltenden Präparats in 9 ccm W. hinzu; nach 15 Stdn. waren 68,86 ccm H absorbiert (Theorie 68,6). Als Rk.-Prod. ließ sich mit Ä. *β-Phenylpropionsäuremethylester*, C₁₀H₁₂O₂, ausschütteln. Diese Reduktionsmethode ist beachtenswert, weil die Hydrierung ohne Anwendung von Wärme in neutraler Lsg. erfolgt.

In einem weiteren Vers. wurde die Reduktion von Zimtsäure (0,3 g) mit 0,05 g Palladiumschwarz als Katalysator bewirkt. Nach 20 Stdn. waren 69,3 ccm H absorbiert; da nur 48,3 erforderlich sind und das Pd nur 5,5 aufnimmt, so sind 16 ccm H für weitergehende Reduktion verbraucht. In der Tat war bei der Verarbeitung des Rk.-Prod. intensiver Geruch nach Zimtaldehyd zu beobachten. Die Wrkg. des kolloidalen Pd im Vergleich zu der des Pd-Schwarz ist aus einer graphischen Darst. ersichtlich. — Schließlich wurde die Zimtsäurereduktion noch mit kolloidalem Platin durchgeführt. Man verwendete auf 0,1 g S. (als Na-Salz) 0,0902 g kolloidales, 55,4% ig. Pt (= 0,05 g Pt); in 40 Stdn. waren 21,43 ccm H aktiviert, während 16,1 ccm erforderlich sind. — Durch einen weiteren Vers. ließ sich feststellen, daß bereits einmal benutztes Pt-Hydrosol bedeutend schwächer wirkt, selbst wenn man frisches hinzusetzt. Entsprechend der schwächeren katalytischen Wrkg. im Vergleich mit Pd verläuft die Reduktion in Ggw. von Pt-Hydrosol weit langsamer. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2273—82. 11/7. [10/6.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

C. Paal und Karl Roth, Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. IV. Reduktionskatalysen mit kolloidalem Palladium. In ähnlicher Weise, wie im vorigen Referat angegeben, haben Vf. auch die hochmolekulare, ungesättigte Ölsäure, sowie einige Gemische von Glycerinestern gesättigter und ungesättigter aliphatischer Säuren, wie sie in pflanzlichen und tierischen Fetten vorliegen, auf ihre Reduktionsfähigkeit untersucht. — Die *Reduktion der Ölsäure*, C₁₈H₃₄O₂, kann man bewirken durch Erhitzen mit HJ + P, auf elektrolytischem Wege und (FOKIN, C. 1907. I. 324; II. 1324) durch Einleiten von H in eine mit Palladium- oder Platinschwarz versetzte äth. Lsg. der Säure. Unter Anwendung des nach PAAL, AMBERGER dargestellten kolloidalen Pd führt die Reduktion in guter Ausbeute zu *Stearinsäure*, C₁₈H₃₆O₂. — Gibt man zu einer wss. Lsg. des K-Salzes der Ölsäure (leichter l. als das Na-Salz) ein Präparat mit 61,16% Pd-Hydrosol (auf 0,5 g S. 0,05 g Pd) und läßt in H-Atmosphäre stehen, so werden 37,2 ccm H absorbiert, während 39,4 theoretisch erforderlich sind. Die gebildete

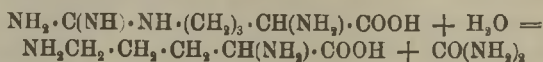
Stearinsäure isoliert man durch Füllen mit verd. H_2SO_4 und Auskochen des getrockneten Nd. mit Chlf.; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig A. besitzt die Substanz den F. $69,2^\circ$ der reinen Stearinsäure. — Wird die wss. Lsg. in der H-Atmosphäre geschüttelt, so verläuft die Absorption, namentlich zu Beginn, viel schneller; bei 2 g Ölsäure und 0,05 g Pd waren nach 4 Minuten 12, nach 30 Minuten 70 ccm H aktiviert. Es wurde wiederholt H nachgefüllt und außerdem einmal noch 0,05 g kolloidales Pd (= 0,03 g Pd) zugefügt, da das vorhandene Kolloid ausflockte; schließlich waren 113,55 ccm H aufgenommen, während zur Vollendung des Prozesses 157,6 ccm notwendig gewesen wären. Die Ausbeute an reiner Stearinsäure betrug ca. 60% der Theorie.

Reduktion der Fette. Während die Fette leicht Halogene addieren, verhalten sie sich gegen naszierenden H indifferent. Die allein anwendbaren neutralen Reduktionsmittel, z. B. Al-Amalgam, wirken, selbst bei wochenlanger Versuchsdauer, auf alkohollösliche Fette nicht ein. Der Reduktion in Ggw. von kolloidalem Pd wurden zwei pflanzliche Fette, Ricinusöl und Olivenöl, und ein tierisches, Lebertran, unterworfen; diese Prodd. besitzen hohe Jodzahlen, sind also reich an Glyceriden ungesättigter Säuren. Durch Feststellung der Jodzahl u. Messung des adsorbierten H läßt sich der Verlauf der Hydrierung verfolgen. — Zur Ausführung des Vers. löste man das Ricinusöl (0,5 g) in A., gab die konz. wss. Lsg. von 0,081 g kolloidalem Pd und dann etwas Ä. hinzu, um ausgeschiedenes Öl wieder in Lsg. zu bringen; es wurden 32,86 ccm H verbraucht (auf Grund der Jodzahl 84,4 berechnen sich 36,8 ccm). Das mit Chlf. isolierte, hydrierte Fett bildet einen schwach gelben Talg, der bei 69° erweicht, bei 77° geschmolzen ist; wl. in h. A., etwas leichter in Ä., ll. in Chlf. und noch mehr in CS_2 ; bei langsamer Abscheidung aus A. beobachtet man 3 verschiedene Krystallfraktionen. Aus der Jodzahl (1,9) folgt, daß die Hydrierung fast vollständig ist. — Ein weiterer Vers. wurde ohne Zusatz von Ä. und unter Schütteln ausgeführt; dabei wurde etwas mehr als die theoretische H-Menge verbraucht; das Reaktionsprod. bildet eine fast weiße, harte, krystallinische M., die bei 77° sintert, bei 81° geschmolzen ist; Jodzahl 0,65. Aus 1 g Ricinusöl erhielt man 1,02 g Reduktionsprod.

Olivenöl ließ sich nicht in derselben Weise reduzieren, da beim Zusammengeben der Lsgg. stets Abscheidung erfolgte, und deshalb die Reduktion nicht zu Ende ging; letztere gelang erst, als das Öl in Form einer wss. Emulsion angewendet wurde. Zu diesem Zwecke emulgierte man 1 g Öl mit 0,5 g gepulvertem, arabischem Gummi und 0,75 g W., verdünnte mit W., gab 0,081 g kolloidales Pd in W. hinzu und schüttelte in H-Atmosphäre. Die Reduktion geht viel langsamer vor sich, und man ist schließlich genötigt, den Druck des H auf $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Atmosphäre zu bringen und das Schüttelrohr von Zeit zu Zeit in W. von 60 — 70° zu tauchen, um eine weitere Absorption herbeizuführen. Das Erwärmen ist nötig, weil die Fetttröpfchen der Emulsion allmählich erstarren und so die Einw. des H hindern. Trotzdem sich aus der Jodzahl für Olivenöl (81—82) nur 71,8 ccm H berechnen, wurden in Wirklichkeit 224 ccm verbraucht, und die Jodzahl des hydrierten Fettes war noch 9. Letzteres bildete einen weißen, krystallinischen Talg, der bei 43° weich wurde und bei 47° geschmolzen war; wl. in h. A. und Ä.; ll. in Chlf. und CS_2 ; aus A.-Chlf. wird die Substanz in radialfaserigen Kügelchen erhalten. — Ein Olivenöl anderer Herkunft gab dasselbe Resultat; der Verbleib des zuviel verbrauchten H bedarf noch der Anklärung. — In gleicher Weise wurde die *Reduktion des Lebertrans* bewirkt. Auf 2 g Fett verwendete man 0,081 g Pd-Präparat; es wurden 313,28 ccm H absorbiert, statt 238 ccm, wie nach der Jodzahl (135,8) zu erwarten gewesen wäre. Das Reaktionsprod. bildet eine weiße, krystallinische M., die bei 43° zu schm. beginnt und bei 45° vollständig geschmolzen ist; sl. in h. Chlf. und k. CS_2 ; wl. in A. und Ä.; aus Chlf.-A. fällt es in feinen, zu Kügelchen vereinigten Nadeln;

Jodzahl 3. Die charakteristischen Farbenrkk. des Lebertrans mit konz. H_2SO_4 und HNO_3 zeigt das reduzierte Fett nicht mehr. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2282—91. 11/7. [10,6] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) JOST.

S. P. L. Sörensen und A. C. Andersen, *Studien über Aminosäuresynthesen. VII. Prolin* (α -Pyrrolidincarbonsäure). Vff. geben zunächst ein synthetisches Verf. an, das auf eine einigermaßen einfache Weise eine gute Ausbeute an racemischem Prolin liefert. — Bei der Spaltung des Arginins durch Barytlauge ließ sich kein Prolin isolieren, hingegen eine so große Ornithursäuremenge, daß diese ca. $\frac{2}{3}$ der nach der Gleichung:

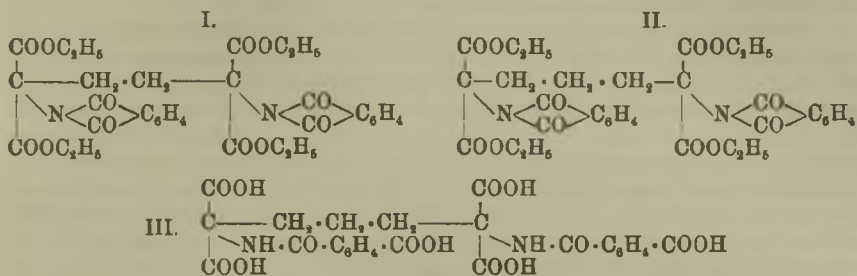


berechneten Ornithursäuremenge entspricht.

Experimenteller Teil. 1. *Darstellung von Prolin*. $\frac{1}{8}$ g-Mol. Natriumphthalimidmalonester werden mit 500 g Trimethylenbromid behandelt, der Überschub des letzteren mit Wasserdampf abgetrieben, das nach Abkühlung zurückgebliebene gelbe Öl (zu ca. 80% γ -Brompropylphthalimidmalonester) in 250 ccm absol. A. gelöst und 10 g gepulvertes NaOH zugesetzt, nach 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade weitere 20 g und dies nach 2 Stdn. wiederholt. Die so entstandene gallertige M. wurde in 200 ccm W. gel., eingedampft, der Rest in $\frac{1}{2}$ l W. gel., nach Zusatz von 200 ccm konz. HCl bis zur breiartigen M. eingedampft. Die von Kochsalz und Phthalsäure befreite Lsg. wurde bis zum Sirup auf dem Wasserbade eingengt, nach Trocknen im Exsiccator mit 100 ccm absol. A. angerührt, wobei die salzsauren Salze der Aminosäuren in Lsg. gingen. Die alkoh. Lsg. wurde mit W. verd., der A. abdestilliert und die HCl durch Bleiweiß und Silbercarbonat eliminiert. Die farblose Fl. wird zum Sirup eingedampft, die über H_2SO_4 getrocknete erstarre M. mit 100 ccm 93%ig. A. verrieben, wobei die Hauptmenge des Prolins in Lsg. gieng. Der alkoh. Rückstand wurde in W. gel. und die Lsg. mit Kupfercarbonat erwärmt. Durch Eindampfen wurde das charakteristische Kupfersalz, $(C_6H_5O_2N)_2Cu \cdot 2H_2O$, in völlig reinem Zustande gewonnen. Die Gesamtausbeute betrug 87% der berechneten.

2. *Spaltung des Arginins durch Barytlauge*. Das als Ausgangsmaterial benutzte Arginiakupfernitrat, $[(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]$, enthielt 9,43% statt des berechneten 9,16% W. Die Lsg. der freien Base (mit 1,775 g N) wurde im ganzen 88 Stdn. auf dem Wasserbade mit Barytlauge (16 mal je 200 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Barytlauge) erwärmt und das NH_3 (mit 0,843 g N, aus der Harnstoffmenge berechnet 0,8875 g) in vorgelegter H_2SO_4 aufgefangen. Die von Baryt befreite Lsg. (200 ccm) wurde zur Trennung von Ornithin (wie auch von kleinen Mengen Harnstoff, Guanidin und unzersetztem Arginin) von etwa vorhandenem Prolin mit 5 ccm 5-n. HCl und mit gesättigter Quecksilberchloridlsg. (1000 ccm) versetzt und mit 1500 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Barytlauge gefällt. Es wurde Prolin (in faßbarer Menge) nicht gebildet. Der vom Hg befreite Nd. wurde in W. gel., bis auf 100 ccm im Vakuum eingedampft und der Benzoylierung unterworfen (mit 28 g Benzoylchlorid und 220 ccm 2-n. NaOH). Die Gesamtausbeute an Ornithursäure (6,88 g) betrug 64% der aus der Gleichung (s. o.) berechneten Menge. Die Spaltung des Arginins durch Erwärmen mit Barytlauge verläuft wohl unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen im großen und ganzen nach der Gleichung von SCHULZE und WINTERSTEIN (s. o.), d. h. unter B. von Ornithin und Harnstoff, und dieser zerfällt weiter in CO_2 und NH_3 . (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 236—49. 8/7. [29/5.] [deutsch] und Compt. rend. du Lab. de CARLSBERG 7. 72—84. [Januar] [französa.]. Kopenhagen. Valby. CARLSBERG Lab.) RONA.

S. P. L. Sørensen und A. C. Andersen, *Studien über Aminosäuresynthesen*.
 VIII. *Diaminodicarbonsäuren und Oxyaminosäuren*. Bei dem Verf. zur Darst. von α, α_1 -*Diaminoadipinsäure* und α, α_1 -*Diaminopimelinsäure* wurden entsprechend den früheren Synthesen der Vff. verfahren. Bei der Umsetzung zwischen 2 Mol. Natriumphthalimidmalonester und 1 Mol. Äthylen-, bezw. Trimethylenbromid entstehen die entsprechenden Äthylen (I.), bezw. Trimethylen-diphthalimidmalonester (II.). Durch Behandlung dieser Ester mit Basen und nachfolgendem Eindampfen mit HCl vollzieht sich die Spaltung in bekannter Weise, indem z. B. die Trimethylenverb. durch Erwärmen mit Barytlaug. A. und das Ba.-Salz der Trimethylen-diphthal-



aminsäuremalonsäure (III.) liefert, die durch Eindampfen mit HCl in CO_2 , Phthalsäure und α, α_1 -*Diaminopimelinsäure* gespalten wird. Die Ausbeute an letzterer betrug ca. 90% der Theorie (mit Trimethylen-diphthalimidmalonester als Ausgangsmaterial). Ebenso gut wird die Ausbeute an *Diaminoadipinsäure*, wenn die Spaltung der Äthylen-diphthalaminsäuremalonsäure zuerst im Vakuum bei 100–105° 24 Stdn. erwärmt wird, wobei CO_2 u. ein wenig Phthalsäure abgespalten werden, und erst nachher die Erwärmung mit Barytlaug. und das Eindampfen mit HCl vorgenommen wird.

Die Ausbeuten an den entsprechenden *Phthalimidmalonestern* waren hingegen nicht befriedigend. — Bei der Darst. des *Äthylen-diphthalimidmalonesters* ist es zweckmäßig, einen nicht zu geringen Überschub an Äthylenbromid zu verwenden. Beim Anrühren des öligen Reaktionsprod. mit Ä. fiel ein Teil krystallinisch aus, ein Teil geht in Lsg. Das krystallinische Prod. ist ein Gemisch von Äthylen-diphthalimidmalonester (Ausbeute ca. 25%) und dem *Lacton des β -Oxäthylphthalimidmalonesters* (30–40% der berechneten). Bei Erwärmung des Gemisches mit NaOH wird das Lacton verseift u. geht in Lsg., die Äthylenverb. bleibt hingegen unbeeinflusst u. kann durch Waschen mit W. vollständig gereinigt werden. — Aus dem Gemisch läßt sich das Lacton durch Auskochen und wiederholtes Umlösen aus absol. A. einigermaßen rein gewinnen. Das Lacton bildet ein vorzügliches Material für die Darst. der α -*Amino- γ -oxybuttersäure*. Die bei Behandlung des Gemisches mit NaOH resultierende alkal. Lsg. gibt beim Eindampfen mit HCl ein Gemisch von NaCl, Phthalsäure und dem salzsauren Salz dieser Aminosäure, bezw. ihres Lactons. — Das aus der äth. Lsg. gewonnene Öl enthält geringe Mengen Äthylenverb., größere des Lactons, wahrscheinlich β -Bromäthylphthalimidmalonester, ferner „glycingebende Verunreinigungen“. Bei der Spaltung des Öls mit NaOH und nachfolgender Eindampfung mit HCl wurde durch 80%ig. A. die Hauptmenge des Glycins entfernt und die Oxyaminosäure in *Form der Dibenzoylverb.* in einigermaßen guter Ausbeute erhalten. Daneben (und neben etwas Hippursäure) konnte eine geringe Menge *Benzoyl- α -aminobuttersäure* isoliert werden.

Bei der Darst. des *Trimethylen-diphthalimidmalonesters* wurde zuerst aus Natriumphthalimidmalonester und Trimethylbromid der γ -Brompropylphthalimidmalonester

dargestellt; beim Erwärmen des so gewonnenen Öls mit der dem Br-Gehalt entsprechenden Menge Natriumphthalimidmalonester wurde eine reichliche Menge Trimethyldiphthalimidmalonester gebildet. Beim Erwärmen des Reaktionsprod. mit Ä. bleibt die Substanz fast rein (Ausbeute 50%) zurück. Aus der äth. Lsg. ließ sich noch 10% vom N des Phthalimidmalonesters in Form reiner Dibenzoyldiaminopimelinsäure u. ca. 4% als Prolin-Cu-Salz isolieren.

Bezüglich der Löslichkeit der geraden und ungeraden Glieder der Diaminodicarbonsäurereihe in W. ist zu bemerken, daß C₆ (wie C₄, C₈, C₁₀) selbst in sd. W. wl. ist, dagegen C₇ (wie C₉) in k. W. ziemlich wl., in w. W. ll. ist und kristallisiert beim Abkühlen nicht wieder aus.

Die Fraktionierung komplizierter Oxyaminosäuren wird möglicherweise erreicht, indem durch Benzoylierung die basische Funktion der Aminosäuren abgesättigt und dadurch ermöglicht wird, die Mischung von Benzoylierungsprodd. auf ganz ähnliche Weise wie andere Säuregemische zu trennen. Als Vorvers. studierten Vff. das Verhalten einiger Oxyaminosäuren (Serin, α -Amino- γ -oxybuttersäure α -Amino- δ -oxyvaleriansäure) und einiger Diaminodicarbonsäuren (Diaminoadipinsäure und Diaminopimelinsäure) bei Benzoylierung unter verschiedenen Umständen eingehend. Beim Benzoylieren in ausgeprägt alkalischer Flüssigkeit werden nur die Aminogruppen benzoyliert, u. es resultieren die verhältnismäßig ll. *Monobenzoylsubstitute*; bei Benzoylierung in ungefähr neutraler Lsg. erhält man als Hauptprodukt die so gut wie unl. *Dibenzoylsubstitute*. Werden diese mit ganz schwacher NaOH erwärmt, wird nur der an die Oxygruppe gebundene Benzoylrest abgespalten, und die Monobenzoylverb. können fast in berechneter Menge isoliert werden. Die Diaminocarbonsäuren lassen sich sowohl in alkal., wie auch in ungefähr neutraler Lsg. unter B. von in W. so gut wie unl. Dibenzoylsubstitute glatt benzoylieren; diese Prodd., wie auch die Benzoylsubstitute der einfachen Aminosäuren (z. B. Hippursäure) werden mit $\frac{1}{30}$ n. NaOH gar nicht oder in ganz geringem Grade zers.

Experimenteller Teil. A. α, α_1 -Diaminoadipinsäure und α -Amino- γ -oxybuttersäure. 1. Äthylendiphthalimidmalonester. $\frac{1}{3}$ g-Mol. Natriumphthalimidmalonester wurden mit 250 g Äthylbromid im Ölbad bei 150—170° 48 Stdn. behandelt, das nach Abtreiben des Äthylbromids mit Wasserdampf zurückgebliebene Öl mit $\frac{1}{4}$ l Ä. schwach erwärmt. Der so gewonnene kristallinische Nd. wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit 1200 cem NaOH 1 Stde behandelt u. $\frac{1}{3}$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. — Der Äthylendiphthalimidmalonsäureester, C₂₃H₃₁N₂O₁₃, schm. bei 209—210° (Bloc Maquenne), aus Benzol lange, prismatische Krystalle; unl. in W., Ä., Lg., wl. in W., swl. in k., absol. A.; ll. in Chlf., ziemlich ll. in h., swl. in k. Bzl. Bei gewöhnlicher Temp. selbst von 2-n. NaOH nicht zers., in der Wärme schon durch $\frac{1}{3}$ -n. NaOH. — 2. Äthylendiphthalaminsäuremalonsäure. 76 g Äthylendiphthalimidmalonester mit A. durchfeuchtet, werden mit einer 60—70° w. Lsg. von 60 g NaOH in 120 cem W. versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen werden 120 cem 5-n. HCl hinzugefügt, dann langsam mit 250 cem gut gekühlter, konz. HCl gefällt. Die Äthylendiphthalaminsäuremalonsäure (C₂₄H₃₀N₂O₁₄ + 2H₂O) fällt in kurzen, dicken Krystallen, rektanguläre Körper mit abgerundeten Ecken. Ausbeute 91,3%. Bei Fällung bei Zimmertemperatur enthält sie weniger als 2 Mol. W. F. unscharf schm. bei 240° (B. M.), aber auch bei 210° zers. Ist in den üblichen neutralen Lösungsmitteln unl., das Na-Salz in W. ll., das Ba-Salz wenig oder unl. — 3. α, α_1 -Diaminoadipinsäure. 59,6 g wasserhaltige Äthylendiphthalaminsäuremalonsäure wurden bei 105° und 40 mm Druck 24 Stdn. stehengelassen, wobei ein Gewichtsverlust von 20,5 g erfolgte. Das so erhaltene Pulver wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade mit 2 l $\frac{4}{10}$ -n. Barytlaug erwärmt und mit 100 cem konz. HCl eingedampft. Die

breiartige M. wurde mit $\frac{1}{3}$ l 33%ig. HCl durchgeknetet, die salzsaure Lsg. auf ca. $\frac{1}{4}$ l eingedampft und mit Ä. ausgeschüttelt. Aus der eingeengten, wss., mit NH_3 neutralisierten Lsg. fallen prismatische Krystalle von Diaminoadipinsäure aus. Ausbeute 92% der Theorie. Die Diaminoadipinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4$, schmeckt nicht süß, schm. nicht bei 275° (B. M.), wird aber bei dieser Temp. allmählich zers. Ist in den üblichen Lösungsmitteln so gut wie unl., in ganz schwacher H_2SO_4 und HCl wl., in 5-n. H_2SO_4 u. 5-n. HCl ll., in noch stärkerer HCl wegen D. des salzsauren Salzes wieder weniger l. In HCl-gesättigtem A. unl. In Ammoniakwasser swl., in NaOH ll., das Cuprisalz unl. Salzsaure, einigermaßen starke Lsgg. werden von Phosphorwolframsäure gefällt. Das Phosphorwolframat ist körnig krystallinisch, u. Mk. dicke, vielfächige Formen. In sd. W. unl. in reichlichem Überschuß von Phosphorwolframsäure l. — 4. Lacton des β -Oxäthylphthalimidmalonesters, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_5$, aus A. flache Prismen, schm. bei 132° (B. M.); ll. in Chlf., w. A., w. Bzl., wl. in k. A., k. Bzl., swl. in Ä., Lg. Von 2-n. NaOH leicht gel.; auch von ganz verd. NaOH gel.

5. α -Amino- γ -oxybuttersäure. Die Benzoylverb. aus der bei der Darst. des Äthylendiphthalimidmalonesters gewonnenen, alkal. Lsg. erhalten (Darst. siehe Original) wurde in salzsaurer Lsg. auf dem Wasserbade 1 Stde erwärmt, wodurch sie in das entsprechende, neutral reagierende, ziemlich wl. Lacton, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5$, überführt wird. Aus W. prismatische Krystalle, F. 145° (B. M.). Ausbeute 28%. Die Dibenzoyl- α -amino- γ -oxybuttersäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_5$, aus den ölartigen Nebenprodd. (Darst. cf. Original) aus 93% A. dünne Blättchen (Ausbeute ca. 10%), schm. bei 210 – 211° . — Darst. von α -Amino- γ -oxybuttersäure aus den Benzoylsubstituenten. $\frac{1}{10}$ g-Mol. Dibenzoylverb. wurden im Ölbad, mit 2 l 20%ig. HCl bis zum schwachen Kochen 16 Stdn. erhitzt, die klare Lsg. auf dem Wasserbad eingeengt, mit Ä. extrahiert, weiter eingeengt; der Rückstand in W. gel., die Lsg. mit 400 ccm $\frac{4}{10}$ -n. Barytlauge kurz erwärmt. Nach Entfernung von Cl und Ba eingedampft, der Rückstand mit A. gewaschen. Ausbeute 98,4%. Aus 80%ig. A. seidenglänzender Nd., u. Mk. Nadeln. Die Säure ($\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$) hat keinen scharfen F., bei 207° (B. M.) sogleich, bei 200° in wenigen Sekunden. Ist süß, ll. in W., wl. in A. — Cu-Salz, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cu}$.

B. α, α_1 -Diaminopimelinsäure. 1. Trimethylen-diphthalimidmalonester. Aus $\frac{1}{6}$ g-Mol. Natriumphthalimidmalonester wurde der γ -Brompropylphthalimidmalonester dargestellt, das so gewonnene Öl (79,7 g) in Ä. gel. und die äth. Lsg. über frisch dargestellten alkoholfreien Natriumphthalimidmalonester gegossen, 10 Stdn. auf 180° erhitzt. Die nach Auslaugen mit W. zurückgebliebene, dickflüssige M. wurde mit Ä. ausgekocht, der ungel. gebliebene Trimethylen-diphthalimidmalonester, $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{12}$, aus ca. $\frac{3}{4}$ l absol. A. umgelöst. Flache Nadeln. Ausbeute ca. 50%. Schm. bei 149° (B. M.); ll. in Aceton, Essigester, Chlf., Bzl., wl. in k. A., Ä., Lg. — 2. α, α_1 -Diaminopimelinsäure. $\frac{2}{25}$ g-Mol. Trimethylen-diphthalimidmalonester wurden in ca. 1 l A. gel. mit einer Lsg. von 200 g Bariumhydroxyd in 400 ccm w. W. gel. auf dem Wasserbad ein paar Stdn. erwärmt, $\frac{1}{2}$ l A. und $\frac{1}{2}$ l W. zugesetzt und die Erwärmung bis zur Verdampfung des A. fortgesetzt. Der Rückstand wurde in W. und HCl gel., eingedampft u. $\frac{1}{2}$ l konz. HCl zugesetzt. Die salzsaure Lsg. wurde stark eingedampft, mit Ä. extrahiert, weiter eingedampft, in W. gel. mit Barytlauge neutralisiert, das Cl und Ba mit AgSO_4 gefällt, die Lsg. zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Ä. angerührt. Die rohe Diaminopimelinsäure (14,2 g) wurde in 400 ccm w. W. gel. u. 200 ccm absol. A. allmählich zugesetzt. Im Laufe 1 Stunde erstarrt die ganze M. krystallinisch. Die so gewonnene reine Säure, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4$, schmeckt nicht süß, schm. nicht bei 300° , wl. in w., leichter l. in k. W. In allen anderen üblichen Lösungsmitteln unl. In Alkalien und Säuren, auch konz. u. alkoh. HCl, ll. Cu-Salz unl. Selbst ziemlich schwache Lsgg. der S. werden durch Phosphorwolframsäure gefällt; u. Mk.

kurze, dicke Nadeln; im Überschuß des Fällungsmittels unl., ziemlich ll. in w. W. — Die Dibenzoyldiaminoadipinsäure ist in allen üblichen neutralen Lösungsmitteln äußerst wl., die entsprechende Pimelinsäureverb. in W. fast unl., ist hingegen in 25%ig. A. l., in absol. A., Aceton, Essigester ll. Ebenso verschieden ist die Löslichkeit der salzsauren Salze in konz. HCl. Die *Dibenzoyldiaminopimelinsäure*, $C_{21}H_{33}N_2O_8$, aus den Prodd. bei der Darst. von Trimethylen-diphthalimidmalonester gewonnen (s. Original) wird mit Vorteil zur Gewinnung der reinen Säure benutzt.

C. Benzoylierungsversuche. Die Benzoylierung wurde ausgeführt: a) In alkal. — ca. $\frac{1}{2}$ -n. — Lsg. b) In ganz schwach alkal. Lsg., so daß diese während der Benzoylierung stets neutral oder ganz schwach alkal. war. c) Benzoylierung der Monobenzoyloxyaminosäuren in ganz schwach alkal. Lsg., wobei diese teilweise in Dibenzoylsubstitute umgebildet wurden. d) Erwärmung der Benzoylsubstitute mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH. Gewöhnlich wurde 4 mal die berechnete Menge Benzoylchlorid verwendet, und dasselbe ist, wie die NaOH, in 10 Portionen in Zwischenräumen von $\frac{1}{2}$ Stde. zugesetzt. 1. α -Amino- δ -oxyvaleriansäure. Benzoylierung nach a). Erhalten wurde die *Monobenzoyl- α -amino- δ -oxyvaleriansäure* (Ausbeute 95%), kurze, vielflächige Krystalle. Ll. in w., wl. in k. W., ll. in A., in den anderen Lösungsmitteln swl. Schm. bei ca. 170° (B. M.) unscharf. *Ba-Salz*, fest, ll. in W. und A. — Benzoylierung nach b). Erhalten die *Dibenzoyl- α -amino- δ -oxyvaleriansäure*. Aus 55%ig. A. flache Tafeln. In w. W. wl.; ll. in A., Aceton, Essigester, wl. in Chlf., Ä., Bzl., swl. in Lg. F. 164—165° (B. M.). Ausbeute 85%. — 2. α -Amino- γ -oxybuttersäure. Benzoylierung nach a). Erhalten die *Monobenzoyl- α -amino- γ -oxybuttersäure*; ll. in A., Aceton, Essigester, ziemlich wl. in A., Chlf., Bzl. In k. W. ziemlich wl.; beim Erwärmen geht sie in Lsg., wird aber leicht in das Lacton umgebildet. Aus W. nadelförmige Krystalle. F. unscharf 138° (B. M.). *Ba-Salz*, in W. wl., in A. fast unl. Aus wss. Lsg. bei Zusatz von A. prismatische, wasserfreie Krystalle. — *Benzoyl- α -amino- γ -oxybuttersäurelacton*; aus W. prismatische Krystalle. In w. W. ll., in k. wl. Die wss. Lsg. reagiert neutral. Ll. in A., Aceton, Essigester, Chlf., wl. in Bzl., Ä., Lg. F. 144—145° (B. M.). Benzoylierung nach b). Erhalten die *Dibenzoyl- α -amino- γ -oxybuttersäure*, auch in sd. W. wl., ll. in A., Aceton, Essigester in der Wärme, wl. in Ä., Chlf., Bzl., Lg. F. 210—211° (B. M.). — 3. Serin. Benzoylierung nach a). Erhalten *Monobenzoylserin* (Ausbeute 74%). Leicht in w. W., wl. in k. W. Tafeln. F. 171° (B. M.). Ll. in A., Aceton, Essigester, schwer oder unl. in Ä., Chlf., Bzl. — Benzoylierung nach b). Erhalten *Dibenzoylserin*, aus Bzl. feine Nadeln. Wl. in sd., unl. in k. W., ll. in A., Aceton, Essigester, Chlf. Einigermaßen ll. in w. Bzl., wl. in k. Bzl., Ä., Lg. F. 124° (B. M.). — 4. α, α_1 -Diaminopimelinsäure. Benzoylierung nach a). Erhalten *Dibenzoyldiaminopimelinsäure*, aus 25%ig. A. klumpiger Nd.; u. Mk. feine Nadeln. Swl. in sd. W., ll. in A., Aceton, Essigester, wl. in Ä., Chlf., Bzl., Lg. F. unscharf bei 220° (B. M.). Benzoylierung nach b), erhalten *Dibenzoyldiaminopimelinsäure*. Erleidet bei Behandlung nach d) keine Veränderung. — 5. α, α_1 -Diaminoadipinsäure. Benzoylierung nach b). Erhalten die *Dibenzoyldiaminoadipinsäure*, swl. in den üblichen Lösungsmitteln. Aus der alkoh. Lsg. nach Zusatz von W. mikrokristallisch. F. 270—275° (B. M.) unter Zers. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 250—304. 8/7. [29/5.] und Compt. rend. des Travaux du Lab. de CARLSBERG 7. 85—137. [März.] Kopenhagen. Valby CARLSBERG Lab.)

RONA.

C. S. Hudson und F. C. Brown, *Die Lösungswärmen der drei Formen des Milchsuckers*. *Milchsucker* (Lactose) kann aus Lsgg. in 2 Formen krystallisieren, als Monohydrat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ und in anhydri scher Form als *Milchsucker- β -anhydrid* $C_{12}H_{22}O_{11}$. Jede dieser beiden krystallinischen Formen geht, wenn sie in W. gel.

wird, teilweise in die andere über, bis beide Formen in der Lsg. sich in einem dynamischen Gleichgewicht befinden. Ein vom β -Anhydrid verschiedenes α -Anhydrid entsteht, wenn das Monohydrat bis zur Gewichtskonstanz auf 125° erhitzt wird. Dieses α -Anhydrid ist deutlich hygroskopisch, löst sich im W. unter beträchtlicher Wärmeentw., und seine frisch bereiteten Lsgg. sind mit denen des hydratisierten Milchzuckers identisch. Das α -Anhydrid ist demnach bei Ggw. von W. unbeständig u. geht beim Lösen sofort in das Hydrat über. Über Messungen der Geschwindigkeit, in der sich das Gleichgewicht zwischen Hydrat u. β -Anhydrid herstellt, und die Mengenverhältnisse, in denen beide Formen schließlich in der Lsg. vorhanden sind, ist früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1065; C. 1904. II. 1291) berichtet worden. Die vorliegende Abhandlung betrifft eine Unters. der Lösungswärmen der drei Formen des Milchzuckers. Die Lösungswärmen sind keine einfachen Größen, weil das Lösen jeder Form meist dadurch kompliziert wird, daß ein zweiter Wärmeeffekt durch den Übergang in das stabile Gemisch aus Hydrat u. β -Anhydrid veranlaßt wird. Diese komplexen Wärmeeffekte unterscheiden Vff. folgendermaßen: „Anfangslösungswärme“ ist die Wärme, die erzeugt wird, wenn jede der drei Formen unter solchen Bedingungen gelöst wird, daß der Übergang in das stabile Gemisch aus Hydrat u. β -Anhydrid sehr stark verlangsamt wird. „Endlösungswärme“ bezeichnet die Gesamtwärme, die entsteht, wenn eine der Formen in Lsg. geht unter Bildung einer das stabile Gemisch enthaltenden Lsg. „Übergangswärme“ ist die Wärme, die erzeugt wird, wenn eine gegebene Menge der einen Form in der Lsg. in eine äquivalente Menge der anderen Form übergeht.

Die Unters. führte zu den folgenden Ergebnissen: Jede der drei Formen des Milchzuckers zeigt zwei Lösungswärmen, je nachdem die Ausgleichsrk. sehr schnell oder sehr langsam verläuft. Bei 20° wurden calorimetrisch folgende Größen dieser Wärme ermittelt:

	Hydrat	α -Anhydrid	β -Anhydrid
Anfangslösungswärme	-12,0 g-cal.	+7,3 g-cal.	-2,3 g-cal.
Endlösungswärme	-11,4 „	+7,9 „	-2,7 „
Übergangswärme ins β -Anhydrid	+1,0 „	+1,0 „	— „

Der Umstand, daß die Übergangswärme beim Hydrat und beim α -Anhydrid gleich ist, bestätigt die Anschauung, daß das α -Anhydrid beim Lösen sofort in das Hydrat übergeht, aus dem sich langsam, entsprechend der Gleichung:



β -Anhydrid bildet. Die Anfangslösungswärme des Hydrats steigt bei Erhöhung der Temperatur um einen Grad, um ca. 0,1 Cal. Beim Verdünnen konz. (0,5 mol. oder mehr) Milchzuckerlsgg. tritt eine sehr geringe Wärmeentw. ein. Diese kann nicht durch eine Veränderung des Gleichgewichtszustandes mit der Konz. veranlaßt sein, weil sie bei Zimmertemperatur augenblicklich auftritt, während Veränderungen des Gleichgewichtszustandes bei dieser Temperatur nur sehr langsam verlaufen. Bei schwächeren, als 0,3 mol. Lsgg. ist die Lösungswärme unabhängig von der Konz. Zur Darst. von reinem *Milchzucker- β -anhydrid* kocht man eine bei 100° gesättigte Lsg. von käuflichem, krystallisiertem Milchzucker in einem am besten innen gerauchten Kupferbecher, bis der Kp. auf 104–105° gestiegen ist, u. hängt den Becher 24 Stdn. lang in sd. W. oder Dampf. An der Oberfläche bildet sich dann bald eine Krystallkruste, die ein weiteres Verdunsten verhindert. Man gießt nun die dickflüssige Mutterlauge durch ein in die Krystallkruste gestoßenes Loch möglichst vollkommen ab, preßt die aus dem Becher entfernten Krystalle (unter Ausschluß der am Boden befindlichen) zwischen Filtrierpapier ab, reinigt sie sofort durch Dekantation mit

auf 140° erhitztem Glycerin u. wäscht sie dann mit A. u. Ä. Die so dargestellten Krystalle enthalten keine Spur des Hydrats. Dies geht daraus hervor, daß sie sich in einer bei 20° gesättigten, filtrierten u. auf 0° abgekühlten Lsg. des Hydrats lösen, ohne eine Spur eines Rückstandes zu hinterlassen. Eine in der angegebenen Weise hergestellte Lsg. des Hydrats ist übersättigt in bezug auf das Hydrat, u. ungesättigt in bezug auf das β -Anhydrid. Diese Methode zur Prüfung auf Hydrat ist sehr genau. Das β -Anhydrid hat D_{20}^{20} 1,59, das Hydrat 1,54.

Die betreffs der Lösungswärmen ermittelten Daten beweisen, daß die krystallinische Substanz, die aus k., stabilen Milchzuckerlsgg. durch A. u. Ä. gefällt wird, nicht, wie früher angenommen wurde, eine reine Substanz, sondern ein mechanisches Gemisch aus Hydrat und β -Anhydrid ist. Löst man die gefällte Substanz wieder in W., so zeigt die Lsg. keine Multirotation, weil Hydrat u. β -Anhydrid ungefähr in demselben Verhältnis zugegen sind, wie in stabilen Lsgg. Ändert sich die Temperatur einer stabilen Milchzuckerlsg. plötzlich, so kann man einen geringen thermischen Verzug im Drehungsvermögen beobachten. Dies deutet darauf hin, daß bei ansteigender Temperatur zwischen 0 u. 100° die Hydratation etwas gesteigert wird. Aus den Löslichkeiten des Hydrats bei 15 und 25° berechnet sich die Endlösungswärme zu -11,5, ein Wert, der mit dem bei 20° calorimetrisch ermittelten Werte -11,4 übereinstimmt. (Journ. Americ. Chem Soc. 30. 960—71. Juni. Urbana. Univ. of Illinois.)

ALEXANDER.

E. Berl und Watson Smith jun., Über einige einfache und zusammengesetzte Ester der Cellulose. Ein Teil der Arbeit ist bereits nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1837; C. 1908. II. 299 referiert. Vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 903; C. 1907. I. 1108. — *Acetylnitrocellulose* gibt in w. Eg. mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{24}H_{48}O_7(NO_2)_4(CO_2CH_3)_6 \cdot N_2HC_6H_5$; hellgelbe, aus feinen Fasern bestehende M. (aus Aceton-W.), ll. in Chlf., Aceton und Acetessigester. Aus der Lsg. in letzterem lassen sich zähe, hellgelbe, opake Films erhalten.

Die Zers. von Nitroderivaten der Cellulose, Stärke, Glucose und Lävulose durch Alkalien. Die Einw. von alkoh. NaOH auf *Nitrocellulose* unter 30° führt zu einer *Tetranitrocellulose*, $C_{24}H_{36}O_{18}(NO_2)_4$, und *Oxybrenztraubensäure* (vergl. WILL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 400; C. 91. I. 530). Die durch Lösen in h. A. und Ausfällen mit W. zu reinigende *Tetranitrocellulose* bildet ein amorphes, weißes Pulver, ll. in A., Aceton, konz. Essigsäure. Sie stellt wahrscheinlich ein Zwischenprod. beim Abbau des Nitrocellulosemoleküls dar; Endprod. sind hauptsächlich Oxal- und Ameisensäure. Mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. H_2SO_4 gibt sie ein Gemisch von *Endecaacetylmononitrocellulose*, $C_{24}H_{28}O_6(OCOCH_3)_{11} \cdot (NO_2)$, und *Dodecaacetylcellulose*, $C_{24}H_{28}O_6(OCOCH_3)_{12}$, als weißes Pulver, ll. in A., Aceton, Acetessigester, Chlf. — Phenylhydrazin liefert mit Tetranitrocellulose in w. Eg.-Lsg. die *Verb.* $C_{24}H_{38}O_{15}(NO_2)_4 \cdot N_2HC_6H_5$, welche aus Acetessigesterlsg. in zähen, orangefelben Films erhalten werden kann. — Die über das Pb-Salz zu isolierende u. zu reinigende *Oxybrenztraubensäure* ist ein hellbraunes, an der Luft unter Wasseraufnahme zerfließendes Pulver (aus konz., wss. Lsg. mit absol. A.). Optisch-aktiv, wahrscheinlich infolge Verunreinigung. Sie ist leicht oxydabel und vergärbar u. wird durch *Penicillium glaucum* im Verlauf einiger Wochen zerstört. — Das *Anilid*, $HO \cdot CH_2 \cdot C(: N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, entsteht mit w. Anilin; weiße, durchsichtige Nadeln (aus A.), F. 178°; reagiert in wss. Lsg. sauer, ist nicht optisch-aktiv. — Das aus *Oxybrenztraubensäure* mit Phenylhydrazin erhaltliche *Osazon*, $C_{15}H_{14}O_8N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, läßt sich durch öfteres Umkrystallisieren aus Bzl. in 2 Fraktionen vom F. 145—146° und 215—216° zerlegen. Die höher schm. Form bildet feine, blauschwarz glänzende Kryställchen, zerrieben ein citronengelbes Pulver.

Nitroglucose (13,3% N) gibt mit alkoh. NaOH ebenfalls neben einem partiell denitrierten Prod. (8,21% N) Oxybrenztraubensäure. — Aus *Nitrolävulose* (12,74% N) erhält man analog ein partiell denitriertes Prod. (8,84% N), l. in A., Aceton etc., außerdem eine der Oxybrenztraubensäure sehr ähnliche Säure. Sie reduziert stark FEHLINGSche Lsg., ist optisch linksdrehend, gibt kein Anilid; mit Phenylhydrazin entsteht dasselbe Osazon ein aus Brenztraubensäure vom F. 145—146°. — *Nitrostärke* (14,08% N) liefert bei analoger Behandlung eine über das Pt-Salz zu reinigende, linksdrehende, FEHLINGSche Lsg. stark reduzierende, caramelatartig riechende Säure, wahrscheinlich ein Homologes der Oxybrenztraubensäure. Ihr Phenylhydrazin läßt sich mit Bzl. in 2 Fraktionen zerlegen, F. 167° und 88—90°; das niedriger schm. Prod., $C_6H_5NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, bildet Krystalle (aus PAc.-Ä.), l. in A. und Aceton, wl. in Bzl.

Das Verhalten der obigen Kohlehydratsilicate beim Abbau mit alkoh. NaOH läßt auf die Existenz eines Glucoserestes im Cellulosemolekül und ähnlicher Gruppierungen im Stärkemolekül schließen. (Journ. Chem. Soc. Ind. 27. 534—38. 15/6. [4/5.*])
HÖHN.

W. N. Iwanow, *Über die rhodanselenige Säure und die Bestimmung des Selenes mit ihr.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 661—64. — C. 1908. I. 2025.) BLOCH.

H. von Halban, *Über die scheinbare Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen.* Vf. hat bereits früher gezeigt (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 57; C. 1907. I. 953), daß die als Autoracemisation aufgefaßte Drehungsabnahme der optisch-aktiven Benzylmethylphenylallylammoniumsalze in Chlf. auf einem Zerfall dieser Salze in tertiäres Amin und Benzylhalogenid beruht. Mit Bezug auf die Arbeit von E. und O. WEDEKIND und PASCHKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1029; C. 1908. I. 1684) teilt Vf. eine über *Benzyl-diäthylphenylammoniumbromid* angestellte Versuchsreihe mit; dieses Salz ist mit dem von WEDEKIND untersuchten Propylmethylsalz isomer, und sein Verhalten zeigt, daß auch bei Salzen mit zwei gesättigten Gruppen das Gleichgewicht in Chlf. weit nach der Seite der Spaltung verschoben ist. — Zur Ausführung der Unters. entnahm man Proben der Lsg. mit der Pipette, ließ in überschüssige $AgNO_3$ -Lsg. einfließen und titrierte mit Rhodan zurück. Bei den bei 45° ausgeführten Messungen wurde die $AgNO_3$ -Lsg. auf 0° gekühlt, um die Rk. zu unterbrechen. Die Verss. mit *Benzylmethylphenylallylammoniumbromid* in Chlf. bei 25, 35 und 45°, in Bromoform bei 25 und 35° und in Tetrachloräthan bei 25 und 35°, sowie mit *Benzyl-diäthylphenylammoniumbromid* in Chlf. bei 35 und 45° sind in Tabellen zusammengestellt.

Ein Vergleich der für das Allylsalz gefundenen Zahlen mit denen von WEDEKIND zeigt eine gute Übereinstimmung dieser einerseits durch Best. der Drehungsabnahme, andererseits der Titerabnahme gewonnenen Werte. An der Identität des Vorganges kann wohl nicht gezweifelt werden. Bei den Zahlen des Vfs. tritt in besonders ausgeprägter Weise das Ansteigen der Konstanten hervor. — In der Annahme, daß vielleicht das freiwerdende Amin bei den höheren Temperaturen auf Chlf., bezw. Bromoform einwirkt und einen Katalysator bildet, wurde ein Vers. angestellt, bei welchem als Lösungsmittel eine Lsg. von Diäthylanilin in Chlf. diente, die 12 Stdn. lang auf der Versuchstemp. gehalten worden war. Die Werte bleiben hierbei jedoch unverändert; auch Zusatz von C_2H_5Br hat keinen Einfluß. — Bemerkenswert sind die abnorm hohen Temperaturkoeffizienten, eine Erscheinung, die im allgemeinen monomolekulare Rkk. zeigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2417—21. 11/7. [20/6.] Leipzig. Physik.-chem. Inst.)
JOST.

F. J. Moore und B. G. Woodbridge jr., *Die gefärbten Salze Schiffischer Basen.*

II. Die Hydrochloride der bei der Kondensation von *p*-Aminodiphenylamin mit aromatischen Aldehyden entstehenden Basen. Vollkommen analog, wie die früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 394; C. 1908. I. 1539) beschriebenen Basen von der Formel $RCH = NC_6H_4N(CH_3)_2$, verhalten sich die Basen von der allgemeinen Formel $RCH = NC_6H_4NHC_6H_5$, gegen HCl, doch bereitet die Bildung der Dihydrochloride größere Schwierigkeit. Behandelt man 1 Mol. der Base in äth. Lsg. mit einer äth. Lsg. von 2 Mol. trockenem HCl, so entsteht ein dunkler Nd., der aus dem Monohydrochlorid besteht. Wird nun die Lsg. mehrere Stdn. lang mit einem Strom von trockenem HCl gesättigt, so wird der Nd. allmählich heller, in einigen Fällen nahezu weiß und enthält dann 2 Mol. HCl. Die untersuchten Dihydrochloride sind beständig genug, um beide Mol. HCl beim Trocknen im Exsiccator über NaOH zurückzuhalten. Eine Ausnahme bildet nur das Salz des Cinnamal-*p*-aminodiphenylamins, Das, frisch bereitet, sehr hell gefärbte Salz wird beim Stehen im Exsiccator schnell dunkel und verliert, wie sich analytisch nachweisen läßt, allmählich ein ganzes Mol. HCl. Beim Stehen auch an trockener Luft werden alle Dihydrochloride dunkel, einige sogar wieder tief dunkelrot. Analytisch läßt sich ein Verlust an HCl nicht nachweisen, und es steht noch nicht fest, ob diese Erscheinung durch die Existenz zweier verschieden gefärbter Dihydrochloride, oder durch die B. solcher Spuren der Monohydrochloride veranlaßt wird, daß deren Ggw. analytisch nicht nachweisbar ist.

Experimentelles. *p*-Aminodiphenylamin wurde durch Einw. salpetriger S. auf Diphenylamin, Umlagerung des entstandenen Nitrosamins in die *p*-Nitrosoverb. nach FISCHER-HEPP u. Reduktion des letzteren mit Schwefelammonium dargestellt. Fast farblose, perlmutterglänzende Nadeln, F. 75°. — Benzal-*p*-aminodiphenylamin (vgl. HEUCKE, LIEBIGS ANN. 255. 189). Monohydrochlorid, $C_{19}H_{16}N_2 \cdot HCl$, ist blutrot, Dihydrochlorid, $C_{19}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$, ist frisch fast weiß. — Salical-*p*-aminodiphenylamin, (HEUCKE l. c.), Monohydrochlorid, $C_{19}H_{16}ON_2 \cdot HCl$, ist rot, Dihydrochlorid, $C_{19}H_{16}ON_2 \cdot 2HCl$, ist hellgelb. — Piperonal-*p*-aminodiphenylamin, ist hellgelb gefärbt, F. 116°, Monohydrochlorid, $C_{20}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl$, ist rot, Dihydrochlorid, $C_{20}H_{16}O_2N_2 \cdot 2HCl$, ist hellgelb. — Anisal-*p*-aminodiphenylamin, $C_{20}H_{16}ON_2$, silbergraue, perlmutterglänzende Säulen (aus A.), F. 105°. Monohydrochlorid, $C_{20}H_{16}ON_2 \cdot HCl$ ist etwas heller rot gefärbt als die anderen Monohydrochloride. Dihydrochlorid, $C_{20}H_{16}ON_2 \cdot 2HCl$, ist hellrosa. — Cinnamal-*p*-aminodiphenylamin, $C_{20}H_{16}N_2$, glänzend gelbe Säulen (aus A.), F. 145°. Monohydrochlorid, $C_{20}H_{16}N_2 \cdot HCl$, fast schwarz. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1001—4. Juni. [7/4.]. Boston. Massachusetts Inst. of Technology.)

ALEXANDER.

Oskar Schlenk, *Über die Reduktion von Phenylhydrazonen in alkalischer Lösung*. Im Anschluß an die kürzlich veröffentlichte Arbeit von PONTIO und VALENTA über die Darst. von *s*-Benzylphenylhydrazin (S. 407) teilt Vf. folgende auf Verablassung von J. THEILE unternommene Vers. mit. Während die *Phenylhydrazone* bei der Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lsg. in Anilin u. eine dem verwendeten Aldehyd oder Keton entsprechende Aminoverb. gespalten werden, gelingt die Reduktion in alkalischer Lsg. ohne Spaltung, allerdings nur bei Phenylhydrazonen aromatischer Aldehyde.

β-Benzylphenylhydrazin, $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht glatt aus 50 g Benzaldehydphenylhydrazon in 600 cem sd. A. u. 850 g Natriumamalgam (3% Na) in 12—15 Stdn. beim Einleiten von CO₂. Farblose, flache Rhomboeder, F. 35°, Kp. ca. 290° unter Zers., sl. in allen organischen Lösungsmitteln. Oxydiert sich an der Luft zu Benzaldehydphenylhydrazon. Eine Oxydation zum Azokörper gelang nicht. — $C_{13}H_{14}N_2$, HCl. Weiße Blättchen aus W., F. 205°, wl. in k. W. und A. — Saures Oxalat, $C_{15}H_{16}N_2O_4$. Nd. in A. und Ä., F. 190°. Bei weiterer Reduktion mit Natriumamalgam und Eg. entsteht Benzylamin u. Anilin. — *Acetyl-*

β -benzylphenylhydrazin, $C_{15}H_{16}N_2O = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)CO \cdot CH_3$, entsteht mit Essigsäureanhydrid u. Chlorzink unter 10° . Rosetten von Prismen aus Lg., F. 91° , ll. in organischen Lösungsmitteln außer PAe., unl. in SS. und Alkalien. Reduziert FEHLINGSche Lsg. erst bei längerem Kochen. — β -Benzylacetyl- α -nitrosophenylhydrazin, $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)CO \cdot CH_3$. Aus vorstehender Acetylverb. in Eg. mit $NaNO_2$ unter Eiskühlung. Gelbe Rhomboeder aus Lg., F. 84° , sl. in organischen Lösungsmitteln. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. Phenylhydrazin u. Benzylacetamid. — β -Benzylbenzoylphenylhydrazin, $C_{20}H_{18}N_2O = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)CO \cdot C_6H_5$. Aus Benzylphenylhydrazin in Ä. mit Benzoylchlorid unter starker Kühlung. Es entsteht ein Nd. von Dibenzoylverb. (s. unten). Im Ä. bleibt die Monobenzoylverb. Farblose Nadelchen aus A., F. $121-122^\circ$. — β -Benzylbenzoyl- α -nitrosophenylhydrazin, $C_{20}H_{17}N_2O_2 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)CO \cdot C_6H_5$. Analog der Acetylnitrosoverb. Hellgelbe Nadelchen aus Lg., F. 102° . — β -Benzyläbenzoylphenylhydrazin, $C_{17}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3 \cdot C_6H_5$ (s. oben). Entsteht auch nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Farblose, sechseckige Prismen mit Pyramiden aus A., F. 131° .

Benzaldehyd-*p*-tolylhydrazon, $C_{14}H_{14}N_2$. Fast farblose Nadeln aus A., F. 125° . Färbt sich an der Luft rot. Liefert bei der Reduktion analog β -Benzyl-*p*-tolylhydrazin, $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Hellgelbes, dickes Öl, Kp.₁₇ 212° . Liefert an der Luft das Hydrazon zurück. — $C_{14}H_{16}N_2, HCl + H_2O$. Dünne Nadeln aus W., F. 185° unter Zers. — β -Benzylbenzoyl-*p*-tolylhydrazin, $C_{21}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5)CH_2 \cdot C_6H_5$. Weiße Nadelchen aus A. oder Lg., F. 159° .

Reduziert man das Phenylhydrazon des Benzalacetons mit Natriumamalgam und Eg., so entsteht 4-Phenylbutyl-2-amin, $C_8H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. Farbloses Öl, Kp.₁₆ 222° , wl. in W., D.¹⁵ 0,9289. Zieht CO_2 an. — $C_{10}H_{16}N, HCl$. Nadelchen, F. 144° , sl. in W. und A., unl. in Ä. — $(C_{10}H_{16}N, HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen aus W. Zers. sich bei 220° , ohne zu schm. — Neutrales Sulfat, F. 255° unter Zers. — Saures Oxalat, F. 110° . — Neutrales Oxalat, F. 232° . — Benzoylverb. Feine Nadeln aus Lg., F. 107° . Bei der Einw. von salpত্রিক S. konnte nicht der entsprechende Alkohol, sondern nur Phenylbutylen, $C_8H_9 \cdot CH_2 \cdot CH=CH \cdot CH_3$, gewonnen werden. Farblose Fl., Kp. $175-177^\circ$. Bei der alkal. Reduktion des Benzalacetophenylhydrazons entsteht nur Benzylacetonphenylhydrazon, $C_{16}H_{18}N_2$. Farblose Blättchen aus Lg., F. 59° , sl. in allen organischen Lösungsmitteln.

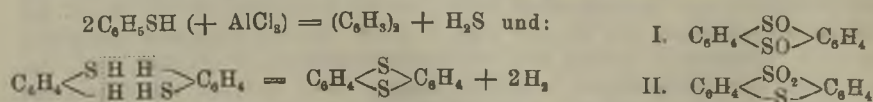
Benzilosazon lieferte bei analoger Reduktion Tetraphenylaldin, $C_{28}H_{30}N_2$. Gelbe Nadeln, F. 244° . Gibt mit H_2SO_4 intensive Rotfärbung. Daneben entstand etwas Diphenyläthylendiamin (?) und als Hauptprodukt Diphenylöxäthylamin, $C_{14}H_{18}NO$. Weiße Nadeln aus Bzl. Durchsichtige Prismen aus A., F. 162° . — Chlorhydrat, F. unscharf 230° . (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 49–63. 4/7.) POSNER.

A. Hantzsch, *Berichtigungen zu Herrn J. T. Hewitts Arbeit: „Zur Kenntnis der Aminoazoverbindungen“*. (Vgl. S. 156.) Vf. verwarft sich gegen die Kritik, welche HEWITT an den in seiner Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1187; C. 1908. I. 1875) gezeichneten Absorptionsspektren des Helianthins und seines Na-Salzes geübt hat, und stellt fest, daß die irrtümliche Auffassung HEWITTs auf der Verwechslung von Absorption und Durchlässigkeit beruht. — Zu korrigieren ist nur der F. des Dibromaminoazobenzols, der bei 168° liegt, u. nicht, wie von HILSCHER angegeben, bei 191° . Letzterer F. kommt dem Tribromaminoazobenzol, $C_{11}H_8N_2Br_3$, zu, das sich neben dem Dibromderivat in kleinen Mengen bildet und sich von diesem fast nur durch geringere Löslichkeit unterscheidet. Die angeführten Salze aus Dibromaminoazobenzol liefern sofort die Base vom F. 168° . — Auf die von HEWITT der Dimethylaminoazobenzolsulfosäure und ihrem Na-Salz gegebene Formulierung be-

sonders hinzuweisen, hielt Vf. nicht für nötig, da diese nicht neu und schon von anderen Forschern diskutiert war; zudem hat Vf. nur die Konstitution der Salze aus Aminoazokörpern ermittelt. — Die rein chemischen Beweise für die chinoide Formel des Helianthins wie für die Azofornel des Aminoazobenzols sagen weiter nichts aus, als daß unter den Reaktionsbedingungen gewisse Mengen dieser Formen vorhanden sind. Daß das violette, chinoide, feste Helianthin in W. fast ganz zur gelben Azofornel isomerisiert wird, die dann beim Ansäuern wieder in die chinoide übergeht, und daß, bei Verwendung des Helianthins als Indicator, das in der Lsg. bestehende Gleichgewicht beider Formen durch Alkalisieren fast total auf die Seite der Azofornel, durch Ansäuern weitgehend auf die der chinoiden Form verschoben wird, dieser vom Vf. geführte Nachweis ist nur durch physikochemische Methoden zu erbringen. Ein weiterer, wichtiger Stützpunkt für diese Auffassung ist die vom Vf. entdeckte Existenz gelber und violetter Salze aus Aminoazobenzolen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2435—37. 11/7. [30/6.])
Jost.

Léon Vignon und Evieux, *Neutralisationswärme der Pikrinsäure durch verschiedene aromatische Basen in Benzollösung.* (Vgl. S. 403.) Molekulare Lösungswärme der Pikrinsäure in Bzl. (1 Mol. in 8 l bei 20°): —3,80 Cal. Neutralisationswärme durch Anilin (1 Mol. einer jeden Verb. gel. in 8 l Bzl. bei 25°): +14,75 Cal. *Anilinpikrat*, gelbe Krystalle, l. in W. zu 0,54, in Bzl. zu 0,078% bei 22°. — Neutralisationswärme durch o-Toluidin: +16,45, durch m-Toluidin: +15,98, durch p-Toluidin: +18,15 Cal. Das o-Toluidinpikrat bildet gelblichweiße, das m- u. p-Toluidinpikrat hellgelbe Krystalle. — Neutralisationswärme durch Monomethylanilin: +11,07, durch Dimethylanilin: +14,10, durch Monoäthylanilin: +12,60, durch Dimethyl-o-toluidin: +9,45, durch Phenylhydrazin: +19,03 Cal. *Monomethylanilinpikrat*, goldgelbes Krystallpulver, F. 134°. *Dimethylanilinpikrat*, gelbes, körniges Pulver, F. 142°. *Monoäthylanilinpikrat*, hellgelbes Krystallpulver, F. 132°. *Dimethyl-o-toluidinpikrat*, hellgelbe Krystalle, F. 116—117°, l. in Bzl. bei 25° zu 1,35%, *Phenylhydrazinpikrat*, lebhaft gelbes Pulver, F. 148—149°. — Mit o-Nitranilin bildet die Pikrinsäure in Benzollsg. kein Salz. Molekulare Lösungswärme des o-Nitranilins in Bzl.: —5,51 Cal., Neutralisationswärme durch Pikrinsäure in Benzollösung: —0,35 Cal. Das durch Zusammenschmelzen der Komponenten dargestellte o-Nitranilinpikrat bildet ein ziegelrotes Krystallpulver, F. 73—74°; molekulare Lösungswärme in Bzl.: —8,40 Cal. Hieraus folgt die Neutralisationswärme aus fester Pikrinsäure und festem o-Nitranilin zu —1,2 Cal. — Trichloressigsäure verhält sich den aromatischen Basen gegenüber wie die Pikrinsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 67—70. [6/7.*])
DÜSTERBEHN.

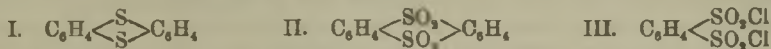
J. J. B. Deuss, *Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Thiophenol.* Der Vf. wollte Homologe der cyclischen Thiole nach FRIEDEL u. CRAFTS herstellen und wollte sich zuerst versichern, ob $AlCl_3$ allein nicht auf diese wirkte. In der Tat entstehen aus dem Thiophenol, wenn man es in einer großen Menge von trockenem Lg. in der Hitze mit viel $AlCl_3$ behandelt, *Phenylsulfid* und *Thianthren* unter Entw. von H_2S und wahrscheinlich auch H (nebenbei auch HCl). Wahrscheinlich gehen folgende zwei Rkk. unabhängig voneinander vor sich:



Thianthren hat F. 157—158°, Kp_{11} 204°, ist ll. in Ä., Bzl. und Chlf., weniger l. in A., besonders in k.; es gibt mit H_2SO_4 blauviolette Färbung und geht mit.

HNO_3 (D. 1,21) leicht über in *Diphenylendisulfoxyd* oder *Thianthrendioxyd* (I.), F. 229–230°. Beim Erhitzen auf 270° im zugeschmolzenen Rohr wandelt sich dieses in das *Thianthrenmonosulfon* (II.) um. Zur Darst. des *Thianthrendisulfons* oxydiert man Thianthrendioxyd rascher und bequemer als nach KRAFFT u. LYONS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 435; C. 96. I. 814) in Essigsäurelsg. mit einer gesättigten, wss. KMnO_4 -Lsg.; F. 324°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 145–48. [3/1.] Inst. de Chimie générale Liège.) BLOCH.

J. J. B. Deuss, *Über die Konstitution des Thianthrens*. In der von GRAEBE (LIEBIGS Ann. 179. 178) für *Diphenylendisulfid* aufgestellten Formel (I.) ist die Stellung der beiden S-Atome zueinander noch nicht sicher festgelegt. Um diese Frage aufzuklären, hat der Vf. das *Thianthrensulfon* (II.) mit PCl_5 4–5 Stdn. auf



240–250° erhitzt, wobei nach OTTO (LIEBIGS Ann. 136. 155) sich das entsprechende Sulfochlorid u. Arylendichlorid bilden muß. Tatsächlich erhielt der Vf. so *Benzol-o-disulfochlorid* (III.), Krystalle (aus A. + Ä.) vom F. 105° u. eine Fl. vom Kp. 176 bis 179°, welche sich als *o-Dichlorbenzol* erwies, denn sie gab, mit HNO_3 (D. 1,5) gekocht, *o-Dichlornitrobenzol*. Diese Spaltung spricht deutlich für die *o*-Stellung der S-Atome im Thianthren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2329–31. 11/7. [1/6.]) BLOCH.

E. Fromm und J. Wittmann, *Derivate des p-Nitrothiophenols*. Einwirkung von Schwefel u. Alkali auf *p*-Nitrochlorbenzol. Zur Prüfung der Ansicht, daß bei der Auflösung von S in NaOH die bisher unbekannt Verb. $\text{Na}\cdot\text{OS}\cdot\text{Na}$ entstehen könnte (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3324; C. 1906. II. 1603) verwendeten die Vff. nun, nachdem Benzylchlorid oxydiert worden war, statt sich in das erwartete Benzylsulfoxyd zu verwandeln, als nicht oxydierbaren Stoff *p*-Nitrochlorbenzol. Alkoh. KOH , S u. *p*-Nitrochlorbenzol wirken bei Siedetemp. aufeinander, ohne das erwartete *p*-Nitrophenylsulfoxyd zu bilden. Dagegen entstehen, wenn man 10 g *p*-Nitrochlorbenzol und 1 g S in 170 ccm A. löst, allmählich mit 60 ccm einer wss.-alkoh. NaOH versetzt, 3 Stdn. unter Rückfluß kocht und dann nach einem im Original angegebenen Trennungsverf. arbeitet, *p*-Nitrophenolnatrium, 4,4'-Dinitrodiphenyldisulfid, Nitroaminodiphenylsulfid und 6% des Ausgangsmaterials an einer neuen Verb., 4,4'-Dinitrodiphenyläther des *p*-Azophenylmercaptans, $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$; goldgelbe Nadeln (aus Eg.), F. 164°, gibt in Eg.-Lsg. mit Sn u. HCl Thioanilin, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$. — 4,4'-Dinitrodiphenyldisulfid, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$, Nadeln (aus Anilin + A.); gibt mit NH_3 im Rohr Nitroaminophenylsulfid. Bei der Einw. von KOH auf das Disulfid findet unter allen Umständen eine Oxydation und Reduktion statt. Das Reduktionsprod. ist *p*-Nitrophenylmercaptan ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NS}$, F. 77°, l. in Alkali), welches in Ggw. von Benzylchlorid in *p*-Nitrophenylbenzylsulfid (*p*-Nitrophenylthio-benzyläther), $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$, verwandelt wird, F. 123°. Das Oxydationsprod. ist je nach den Bedingungen verschieden. Bei Abwesenheit von Benzylchlorid ist eine Verb. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$ (?) das Oxydationsprod.; wird aus der Lsg. in h. Nitrobenzol mit A. gefällt; sintert bei 130°, F. 158°; unl. in Alkali. Ist bei der Rk. ein Überschuß von Benzylchlorid zugegen, so wird dieses zu Benzoesäure oxydiert. Bei Anwesenheit mäßiger Mengen von Benzylchlorid entsteht als Oxydationsprod. *p*-Nitrobenzolsulfinsäure (charakterisiert als Bleisalz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NSPb}$), welche ihrerseits zum Teil durch KOH in schweflige S. u. Nitrobenzol gespalten werden kann. Da die Sulfinsäure, auch wenn sie nitriert ist, wohl kaum als ein Oxydationsmittel wirken dürfte, so ist sie auch jedenfalls nicht das primäre Spaltprod. des Disulfids. Die von SCHILLER u. OTTO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 1637) ermittelte Gleichung für die Spaltung

der aromatischen Disulfide ist zwar gültig, gibt aber nicht die erste Phase der Rk. In dieser zerfällt das dinitrierte Disulfid in das Nitromercaptan u. einen Stoff, der als ein ziemlich starkes Oxydationsmittel wirken kann. Es ist der Stoff, welcher Benzylchlorid zur Benzoesäure oxydiert (vielleicht die hypothetische Verb. $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SOH}$?).

Sulfonderivate des p-Nitrothiophenols. 4,4'-Dinitrodiphenylsulfon, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$; aus 4,4'-Dinitrodiphenylsulfid in Eg.-Lsg., $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 ; Krystalle (aus Eg.), F. 282°, wl. in den meisten Lösungsmitteln; gibt, trocken, mit Sn und starker HCl 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, weiße Blättchen (aus verd. A.), F. 174°; liefert über seine Tetrazoverb. eine Reihe direkt färbender Baumwollfarbstoffe; gibt mit Essigsäureanhydrid 4,4'-Diacetyldiaminodiphenylsulfon, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$; weiße Nadeln (aus verd. Essigsäure), F. 280°. — p-Nitrophenylbenzylsulfon, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$; aus p-Nitrophenylbenzylsulfid bei der Oxydation nach KULENKAMPFF (Diss. Freiburg 1906). F. 169°; gibt, mit Methyljodid u. NaOH in alkoh. Lsg. erhitzt, Phenylidimethylmethannitrophenylsulfon, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NS} = \text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; F. 169°, weniger l. in A. als das p-Nitrophenylbenzylsulfon.

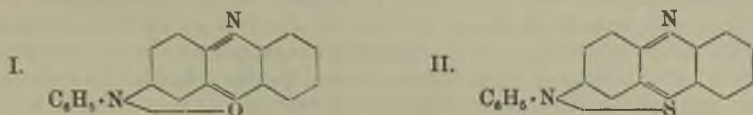
Mercaptale und Mercaptole des p-Nitrophenylmercaptans. p-Nitrophenylmercaptol des Acetons, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$; entsteht durch Einleiten von HCl-Gas in eine konz. Lsg. von p-Nitrophenylmercaptan in Aceton; weiße Nadeln (aus wss. Aceton), F. 122°, wl. — p-Nitrophenylmercaptal des Benzaldehyds, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$; aus dem Mercaptan, Benzaldehyd u. HCl; weiße Nadeln (aus Eg.), F. 154°; gibt mit Sn u. starker HCl in Eg.-Lsg. das Dichlorhydrat des p-Aminophenylmercaptals des Benzaldehyds, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}_2$, weiße Nadeln; gibt mit HgCl_2 einen weißen Nd. — p-Nitrophenylmercaptal des p-Nitrobenzaldehyds, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$; aus molekularen Mengen der Komponenten in Eg.-Lsg. durch HCl-Gas; weiße Nadeln (aus Aceton), F. 166°, ll. in Chlf., wl. in Eg. u. A., gibt in Eg.-Lsg. mit Sn u. konz. HCl das Trichlorhydrat des p-Aminophenylmercaptals des p-Aminobenzaldehyds, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{S}_2$, dünne Nadeln; nebenbei entsteht ein rotgefärbtes, unl. Prod. Das Trichlorhydrat gibt mit HgCl_2 ein gelbrotes Prod. Das freie Triamid ist sehr unbeständig u. gibt mit Essigsäureanhydrid die Triacetylverb., $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{N}_3\text{S}_2$, seidenglänzende Nadeln (aus Essigsäure), F. 241°. — Bisnitrophenylsulfonnitrophenylmethan, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_10\text{N}_5\text{S}_2$; aus einer w. Lsg. des p-Nitrophenylmercaptals des p-Nitrobenzaldehyds in Eg. mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. H_2SO_4 bis zur deutlichen Rotfärbung; hellgelbe Blättchen (aus 50% ig. Essigsäure), F. 235°. — p-Nitrophenylthioglykolsäure, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}$; aus p-Nitrophenylmercaptan, gel. in NaOH, beim Erhitzen mit Monochloressigsäure; strohgelbe Nadeln, F. 158°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2264—73. 11/7. [15/6.] Chem. Univ.-Lab. Abt. d. philosoph. Fakultät Freiburg i. Br.)

BLOCH.

F. Kehrman, *Konstitution und Farbe*. Veranlaßt durch die Mitteilung von WILLSTÄTTER, PICCARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1458; C. 1908. I. 2089) kommt Vf. auf einige, bereits früher (Chem.-Ztg. 1890. 14; Nr. 31 u. folgende) entwickelte Gesichtspunkte zurück. Die einfachen p-Chinonimine u. Diimine sind ebensowenig farblos, wie die p-Chinone selbst. — In vielen Fällen findet Farbänderung statt ohne Änderung der Konstitution des Chromophors. Die nicht durch auxochrome Gruppen, wie Hydroxyl u. Amido, substituierten chinoiden Substanzen sind mit wenigen Ausnahmen schwachfarbig und meistens gelb; stets bewirkt die Einführung von Aminresten und Hydroxylen Vertiefung der Farbe. Auch die einfachsten Chinonimine von WILLSTÄTTER sind schwach farbig bis gelb, welcher Ton durch auxochrome Gruppen vertieft wird; z. B. ist Benzochinonimid hellgelb, seine Monaminoderivate als freie Basen orange bis braun, als Salze rot bis violett. Diaminochinonimin ist violett und bildet blaue Salze; Aminonaphthochinonimin goldgelb und sein Chlorhydrat blutrot mit grünem Oberflächenschimmer. Bei den

Chinhydronen und chinhydronartigen Salzen ist die tiefe Farbe auf die gleiche Ursache zurückzuführen, nämlich gleichzeitiges Vorhandensein von Chromophor und auxochrome Gruppen. Die Chinhydronen sind Oxychinone, die Chinhydronsalze dagegen Salze von Aminochinonen oder Aminochinonimiden in weiterem Sinne.

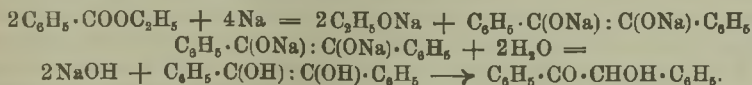
Auf Grund ihres Verhaltens kann Vf. die Chinhydronsalze nicht für konstitutionell verschieden von den gewöhnlichen Chinhydronen halten; die Unterschiede kommen daher, daß sich die wirksamen Affinitätskräfte in den einzelnen Fällen mit verschiedener Stärke betätigen. — Ferner kann eine Farbänderung mit einer Änderung der Konstitution des Chromophors verbunden sein; viele relativ schwach farbige Farbbasen geben stark gefärbte Salze, doch ist häufig auch das Umgekehrte der Fall. Phenanthrenchinon ist gelb, sein Nitrat ziegelrot; Chrysochinon orangerot, seine Salze mit H_2SO_4 braun bis violett; Aminonaphthochinonimin ist als Base gelb u. liefert blutrote Salze. Oxazinderivat I. ist orangerot und gibt fuchsinrote Salze, während die Salze des gelblichblutroten Thiazinderivats II. grün sind. Umgekehrt geben das fuchsinrote Aposafranon, das granat-



rote Rosindon u. die grünen bis blauen Prasinone rote bis gelbe Salze; das sonst analoge Phenonaphthoxazon hingegen ist gelb und liefert rote Salze. — Wohl zu unterscheiden hiervon sind die normalen Farbänderungen bei der Salzbildung, bezw. Acetylierung (Nitrilaniline), die von einem Zurückgehen der Lichtabsorption begleitet sind. — Überall wo Konstitutionsänderung angenommen werden muß, sind Base und Salz gänzlich unabhängig voneinander bezüglich des Einflusses der Einführung von auxochromen Gruppen. Ein Parallelismus zwischen Chinoniminen und Chinhydronsalzen einerseits und *Triphenylmethaniminbasen* und deren Salzen andererseits besteht nicht; bei letzteren ändert sich die Konstitution des Chromophors, bei ersteren nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2340—45. 11/7. [23/6.] Mülhausen i. E. Chemieschule.)

JOST.

A. Wahl, Über die Darstellung der Benzoylessigester. Erhitzt man ein Gemisch von Benzoesäureester und Na mit einem geringen Überschuß von Essigester auf dem Wasserbade, so tritt nach einiger Zeit eine heftige Rk. ein, wobei ein Teil des Prod. aus dem Kühler herausgeschleudert, ein anderer verkohlt wird. Bei der näheren Unters. dieser Vorgänge beobachtete Vf., daß das Na auf den Benzoesäureester auch bei Abwesenheit von Essigester bereits in der Kälte unter B. einer schon von LÖWIG u. WEBDURANN beschriebenen braunen, pastenförmigen M. reagiert. Es gelang dem Vf., als er 10 g Na in Ggw. von 50 g Ä. 3 Monate lang auf 30 g *Benzoesäureäthylester* bei gewöhnlicher Temperatur einwirken ließ, aus diesem Reaktionsprod. neben einer braungelben, fluoreszierenden M. 10% *Benzoïn* zu isolieren. Die B. des Benzoïns vollzieht sich im folgenden Sinne:



Um die Einw. des Na auf das Gemisch von Benzoesäure- und Essigsäureester, d. i. die B. von Benzoylessigester, zur Hauptrk. zu machen, muß man vermeiden, daß der Benzoesäureester mit überschüssigem Na in Berührung kommt, und dafür sorgen, daß das Na keinen Überschuß an Essigester antrifft. Die Ausbeute an

Benzoylessigester ist alsdann höher, als nach dem Verf. von CLAISEN in Ggw. von Na-Äthylat.

In Gemeinschaft mit Yoshisaka hat Vf. auf die angegebene Weise den *Benzoylessigsäuremethylester*, ambrafarbene Fl., Kp.₁₅ 152°, D.₄ 1,173, dargestellt. Kupfersalz, gelblichgrünes Krystallpulver, F. 200—201°. — *Nitrosobenzoylessigsäuremethylester*, farblose Prismen, F. 140°. — *Benzolazobenzoylessigsäuremethylester*, gelbe Prismen, F. 76°. — *p-Nitrobenzolazobenzoylessigsäuremethylester*, gelbe Blättchen, F. 148—149°. — *p-Nitrobenzolazobenzoylessigsäure*, C₆H₅·CO·C(COOH):N·NH·C₆H₄·NO₂, gelbe Nadeln, F. 225—226° unter Zers. — *Benzoylessigsäureisobutylester*, durch Kochen des Benzoylessigsäuremethylesters mit überschüssigem Isobutylalkohol, blaßgelbliche Fl., Kp.₁₉ 160°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 72—74. [6/7.*]) DÜSTERB.

J. v. Braun, *Die Einwirkung von Bromcyan und von Brom auf aromatische Derivate des Aminoacetonitrils*. (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3933; C. 1907. II. 1526.) Die Wrkg. von Bromcyan auf die aromatischen Cyanomethylverb., C₆H₅·N(CH₃)·CH₂·CN und C₆H₅·N(C₂H₅)·CH₂·CN, verläuft im Gegensatz zu den aliphatisch substituierten Aminoacetonitrilen in der Weise, daß unter Freiwerden von HCN die in p-Stellung vom N gebromten Ausgangsmaterialien als Hauptprodd. entstehen. Das Bromcyan wirkt hier wie freies Br, das dieselben Bromprodd. erzeugt, doch ist Bromierung mit Hilfe von Bromcyan bei aromatischen N-Verb. weniger energisch als mit Br, denn p-substituierte Cyanomethylbasen sind der Bromierung durch Bromcyan im Gegensatz zu Br unzugänglich. Beim Ersatz des Acetonitrilrestes durch den Propionitrilrest erlischt die Reaktionsfähigkeit gegen Bromcyan wie auch gegen Br, was darauf hindeutet, daß der N in diesen cyanhaltigen Anilinderivaten, trotzdem er aus der Rk. scheinbar unversehrt hervorgeht, an ihr doch beteiligt sein muß; über die Deutung des Bromierungsprozesses ist näheres aus dem Original zu ersehen. — Neben den gebromten Verb. entstehen durch eine spezifische Rk. des Bromcyans aus Methyl- und Äthylcyanomethylanilin in wechselnder, untergeordneter Menge unter Austritt von 2H noch die Verb. C₁₈H₁₉N₄ u. C₂₀H₂₃N₄, deren Reindarst. die geringste Verunreinigung des Ausgangsmaterials mit Methyl- u. Äthylanilin oder mit Methylendiaminen, z. B. CH₂[N(CH₃)·C₆H₅]₂, sehr hinderlich ist. Die Konstitution dieser Verb. konnte bisher nicht ermittelt werden; die Reindarst. derselben lenkte die Aufmerksamkeit des Vfs. auf die in den folgenden vier Arbeiten behandelten Fragen.

Dimethyldiphenylmethylen-diamin, CH₂[N(CH₃)·C₆H₅]₂, bildet sich als Nebenprod. bei der Darst. von Cyanomethylmethylanilin aus Methylanilin nach KNOEVENAGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4073; C. 1904. II. 1721) u. kann zusammen mit Methylanilin aus dem Rohprod. durch Schütteln mit verd. S., worin es l. ist, entfernt werden; so gereinigtes *Cyanomethylmethylanilin*, C₆H₅·N(CH₃)·CH₂·CN, hat den Kp.₉ 146° und Kp.₁₁ 152°; beim 5-stdg. Erhitzen mit *Bromcyan* im verschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade entsteht neben *p-Bromphenylmethylenaminoacetonitril*, C₆H₄N₂Br = Br·C₆H₄·N(CH₃)·CH₂·CN, farblose Fl., Kp.₃₃ 205—206°, die beim Erkalten zu einer weißen Krystallmasse, F. 40°, erstarrt; ll. in allen Lösungsmitteln, unl. in verd. SS.; beim Erwärmen mit 25%ig. H₂SO₄ resultiert unter Abspaltung von CO₂ *p-Bromdimethylanilin*. Da das gebromte Prod. auch nicht bei 100° mit Cyanomethylmethylanilin reagiert, folgt, daß die Verb. C₁₈H₁₉N₄ nicht unter Mithilfe des gebromten Hauptprod. der Rk. gebildet wird; man erhält dieselbe, wenn man den in Ä. unl. Teil des Reaktionsprod. zwischen Bromcyan u. Phenylmethylenaminoacetonitril, das wohl das HCN- oder HBr-Salz der Verb. C₁₈H₁₉N₄ ist, durch W. zerlegt, wobei HCN und wenig HBr frei wird. Kocht man die wss. Fl. und kühlt dann ab, so erstarrt das Öl, wenn man reines Ausgangsmaterial angewandt hat, zu einer braunen, bröcklichen M. u. bildet aus A. farblose, glänzende

Blättchen, F. 103°; die Ausbeute ist auch bei Anwendung reinen Materials nur gering; wl. in k. A., noch schwerer in Methylalkohol, daraus lange Nadeln, fast unl. in Ä., zll. in Aceton, l. in konz., unl. in verd. SS. Bei der Behandlung der Verb. mit HCl oder H₂SO₄ (25–38%ig) erfolgte schon nach 1/2 Stde. eine vollständige Verseifung zu einer Aminosäure, die in SS. und Alkalien klar l. war, aber nur als Öl erhalten werden konnte, u. beim weiteren Erhitzen keine CO₂ abspaltete; unter 10 Verss., von denen 9 so verliefen, fiel einmal beim Versetzen der sauren Verseifungsflüssigkeit mit Alkali ein fester, in A. nicht ll., basischer Körper aus, dessen Analyse auf die Zus. C₁₆H₂₀N₂, d. h. den Ersatz von 2 CN-Gruppen durch H hinwies; der Körper schm. bei 86° und ist trotz des hohen F. vielleicht identisch mit *Trimethyldiaminodiphenylmethan* (vergl. S. 704), da er bei Einw. von Jodmethyl in A. wl. Blättchen mit dem F. (90°) des Tetramethyldiaminodiphenylmethans u. mit Bromcyan das früher beschriebene symm. Dicyandimethyldiaminodiphenylmethan lieferte; die B. eines solchen Derivats ist aber nur der umlagernden Wrkg. der S. zuzuschreiben und so für die Konstitution der Verb. C₁₈H₁₈N₄ ohne Bedeutung. — symm. *Dimethylbiscyanomethylbenzidin*, C₁₈H₁₈N₄ = CN·CH₂·N(CH₃)·C₆H₄·C₆H₄·N(CH₃)·CH₂·CN, B. aus symm. Dimethylbenzidin und Brom- oder besser Jodacetonitril, event. unter Erwärmen auf dem Wasserbade; glänzende, bräunliche Blättchen (aus Chlf. + A.), F. 203°, fast unl. in A., also ganz verschieden von obiger Verb. C₁₈H₁₈N₄; ähnlicher, wenn auch nicht identisch, erweist sich das *Diphenyl-bis-cyanomethyläthylendiamin*, C₁₈H₁₈N₄ = C₆H₅·N(CH₂·CN)·CH₂·CH₂·N(CH₂·CN)·C₆H₅, B. durch kurzes Erwärmen von Diphenyläthylendiamin und Brom- oder Jodacetonitril auf dem Wasserbade; aus A. (in der Kälte darin nicht ll.), weiße Blättchen, F. 131°.

Bei der Einw. von Bromcyan auf Phenyläthylaminoacetonitril, dessen Reindarst. wie bei der Methylverb. geschieht, hier aber nicht in demselben Maße erforderlich ist, durch ca. 9–11-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade resultiert die Verb. C₂₀H₂₂N₄ und p-Bromphenyläthylaminoacetonitril, die wie bei der Methylverb. getrennt und isoliert werden. Verb. C₂₀H₂₂N₄, weiße Nadeln (aus A.), F. 93°, wl. in k. A.; durch SS. wird sie auch unter B. einer Verb. angegriffen, die die Eigenschaft einer Aminosäure besitzt, aber nur als halb feste, braune M. isoliert werden konnte. *p-Bromphenyläthylaminoacetonitril*, C₁₀H₁₁N₂Br = Br·C₆H₄·N(CH₂H)₂·CH₂·CN, Kp.₃ 195°, erstarrt zu harten Krystallen, F. 56°, die in allen Lösungsmitteln ll. sind. Die Verseifung zum *Methyläthyl-p-bromanilin* erfolgt schwieriger als bei der Methylverb.; die freie Base sd. unter 9 mm Druck ganz unzers. bei 137–138°; bei gewöhnlichem Druck (Kp. 265–268°) läßt sich nur bei der Dest. kleiner Mengen Zers. vermeiden; das Pt.-Salz ist ein rotes Öl, das Jodmethylat fest, aber sehr hygroskopisch.

p-Tolylmethylaminoacetonitril, C₁₀H₁₃N₂ = CH₃·C₆H₄·N(CH₂)·CH₂·CN, bildet sich aus Monomethyl-p-toluidin wie die entsprechende Phenylverb. nach KNOEVENAGEL (l. c.), Kp.₃ 156–157°; F. 57°. — *Monomethyl-p-toluidin* läßt sich einfach gewinnen, wenn man das käufliche *Dimethyltoluidin* mit Bromcyan entmethyliert; bei der Einw. dieser Verb. aufeinander bildet sich unter starker Erwärmung und Aufschäumen der Reaktionsmasse *p-Tolylmethylcyanamid*, C₉H₁₃N₂ = CH₃·C₆H₄·N(CH₃)·CN, Kp.₃ 147°, nach dem Erkalten weiße Krystalle, F. 45°, in Ä. ll., u. daneben *Trimethyltolylammoniumbromid*, CH₃·C₆H₄·N(CH₃)₃·Br, in Ä. unl., l. in k. A., das an der Luft Feuchtigkeit anzieht und bei der Trockendest. in Brommethyl u. Dimethyltoluidin zerfällt. Bei 1-stdg. Kochen des Cyanamids, das nicht durch Vakuumdest. vorher gereinigt zu werden braucht, mit 30%ig. Schwefelsäure bildet sich das Monomethyl-p-toluidin, Kp. 212°; die Benzoylverb. desselben, CH₃·C₆H₄·N(CH₃)·CO·C₆H₅, bildet sich nach SCHOTTEN-BAUMANN als glycerinähnliche Fl., Kp.₃ 198–199°, die nach langer Zeit zu harten Krystallen, F. 53°, erstarrt und durch Erhitzen mit PCl₅ ähnlich dem Benzoylmethylanilin unter Entw. von CH₃Cl

in *Benztoluidid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, verwandelt werden kann. — Bei der Einw. von Bromcyan auf *p*-Tolylmethylaminoacetonitril, *p*-Bromphenylmethylaminoacetonitril oder *Phenylmethyl- α -aminopropionitril*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CN})$, in der Wärme trat keine Rk. oder aber Zers. ein; zur Darst. der letzten Verb. korrigiert Vf. die Angaben von SACHS u. KRAFT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 757; C 1903. I. 962) in der Weise, daß sie Methylanilin und Milchsäurenitril 6 anstatt 2 Stdn. erhitzen, u. ferner, daß sie vor der Dest. den A. aus der Reaktionsmasse entfernen, diese mit Ä. aufnehmen u. mit K_2CO_3 trocknen; dann findet keine Zers. statt, das Nitril geht konstant bei $139\text{--}141^\circ$ (10 mm) farblos über, zeigt keine Fluorescenz u. gibt bei der Analyse völlig stimmende Zahlen.

Bromierung aromatischer Aminoacetonitrile. Methylphenylaminoacetonitril nimmt in Chlf.-Lsg. begierig 2 Atome Br auf; setzt man Ä. zu, so scheidet sich eine weiße, klebrige M., wohl das Bromhydrat des gebromten Nitrils, ab, das auf Zusatz von W. in *p*-Bromphenylmethylaminoacetonitril übergeht. — *p*-Tolylmethylaminoacetonitril liefert unter denselben Bedingungen und wenn man in Eg. bromiert und dann W. zusetzt, das *p*-Tolyl-*o*-brommethylaminoacetonitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{Br}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, Kp_{10} $161\text{--}165^\circ$, aus Lg. (in k. wl.) stark lichtbrechende Krystalle, F. 47° ; bei 1—2-stdg. Kochen mit H_2SO_4 bleibt der größte Teil des Nitrils unverändert; bei Verdünnen mit W. u. Zusatz von Alkali scheidet sich in geringer Menge die cyanfreie, als Pikrat identifizierte Base, das *o*-Bromdimethyl-*p*-toluidin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NBr} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Br}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, ab (vergl. PESCI, Gaz. chim. ital. 28. II. 101; C. 98. II. 928); diese läßt sich bequem durch Bromierung von Dimethyltoluidin (in Chlf. oder Eg.) gewinnen u. durch Behandeln mit Jodmethyl, wobei hauptsächlich nur das bromfreie Amin in ätherunl. Jodmethylat verwandelt wird, reinigen; Kp_{752} $243\text{--}244^\circ$; Pt-Doppelsalz, rotgelbe Kryställchen, F. 212° unter Zers. und Aufschäumen, l. in h. W.; Pikrat $\text{C}_6\text{H}_4\text{NBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ scheidet sich erst als Öl ab, wird beim Zerreiben mit Ä. fest und schm., aus A. (in k. nicht ll.) umkrystallisiert bei $115\text{--}116^\circ$; das Pikrat des Dimethyl-*p*-toluidins, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, scheidet sich in äth. Lsg. sofort fest ab, in A. wl., F. 130° . — Eine mit obigem gebromten Nitril isomere Verb. ließ sich aus Methylcyanomethyl-*o*-toluidin u. Bromcyan, resp. Br nicht erhalten. Methyl-*o*-toluidin läßt nämlich, wohl aus sterischen Gründen, nicht die Einführung des Restes $\cdot\text{CH}_2(\text{CN})$ zu, weder mit Jodacetonitril, noch mit Formaldehyd und KCN; im letzteren Fall wird nur ein kleiner Teil in das *N*-Dimethyl-*di*-*o*-tolylmethan, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2]_2$, F. 87° , verwandelt. — Aus Phenylmethyl- α -aminopropionitril und *p*-Bromphenylmethylaminoacetonitril konnten mit Br keine Substitutionsprodd. gewonnen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2100—13. 27/6. [20/5.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

J. v. Braun, *Neue Darstellung von Bromacetonitril und seine Addition an tertiäre Basen*. Die Bromcyanrk.: $\text{N}(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3) + \text{BrCN} = (\text{R}_1)(\text{R}_2)\text{N} \cdot \text{CN} + \text{BrR}_3$ läßt sich nicht nur zur Darst. eines sekundärenamins aus einem tertiären verwenden, sondern auch zur Darst. gebromter Verbb.; man muß natürlich nach solchen Anwendungen der Rk. nicht im Gebiete von tertiären Basen suchen, die aus primären oder sekundären durch Alkylierung mit Hilfe von Halogenalkylen entstehen, sondern da, wo deren B. andere Rkk. zugrunde liegen. Gegenstand vorliegender Abhandlung ist der Fall, bei dem es sich um mit Hilfe von Aldehyden darstellbare tertiäre Amine handelt. In den durch Vereinigung der sekundären Basen R_2NH mit Aldehyden $\text{R} \cdot \text{CHO}$ und KCN entstandenen Nitrilen α -amidierten SS., $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{R}_1) \cdot \text{CN}$, besitzt der tertiäre N, soweit es sich um nicht aromatische Reste R handelt, die normale Reaktionsfähigkeit gegen BrCN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3933; C. 1907. II. 1526), doch ist dort, wo Nitrile mit einwertigen Resten R am N der Rk. unterworfen werden, der Reaktionsverlauf kein einfacher,

und in solchem Fall ist es nicht möglich, Bromacetonitril rein zu gewinnen. In glatter Weise gelingt dies jedoch bei der Rk. zwischen Piperidoacetonitril und Bromcyan nach der Gleichung:

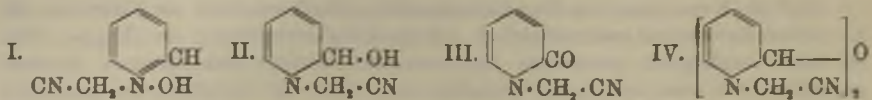


Auf die Homologen des Piperidoacetonitrils, das Propionitril etc., läßt sich die Rk. nicht übertragen; wahrscheinlich erfolgt dabei Aufspaltung des Ringes. Das so leicht zugänglich gewordene Bromacetonitril verhält sich tertiären Aminen gegenüber wie ein beliebiges Bromalkyl und tritt mit denselben zu quartären Ammoniumverb., $(\text{R}_3\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN})\text{Br}$, zusammen, die gut zur Charakterisierung tertiärer Amine dienen können; seine Einw. auf tertiäre aromatische Amine vom Typus des Dimethylanilins, die erst bei erhöhter Temp. erfolgt, führt nicht zu CN-haltigen, quartären Verb., sondern zu N-ärmeren Körpern; die Rk. verdankt ihren Verlauf der sogen. doppelten Dissoziation (vgl. S. 699). — Bei der Einw. des Bromacetonitrils auf Alkaloide wurden hochtoxische Verb. erwartet, doch zeigten Verss. von HEINZ, daß Körper wie Atropin, Kodein, Strychnin etc. dabei in Verb. übergehen, die zwar die Wrkg. quartärer Basen (Curarewrkg.) zeigen, aber keine HCN-Wrkg., außerdem aber die ursprüngliche Wrkg. des Ausgangsalkaloids gar nicht mehr oder nur stark abgeschwächt erkennen lassen.

Bromacetonitril, $\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$, B. aus *Piperidoacetonitril* u. Bromcyan im Rohr unter Erwärmen auf dem Wasserbade, was bei Verarbeitung größerer Mengen überflüssig ist, da sich dann das Gemisch von selbst sehr stark erwärmt; von dem gleichzeitig entstehenden festen *Piperidodicyanomethylammoniumbromid*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CN})_2\cdot\text{Br}$, und dem *Piperidocyanamid*, Kp.₁₀ 104°, wird es, da Wasserdampfdest. wegen seiner leichten Verseifbarkeit (vgl. das Verhalten des Jodacetonitrils, S. 700) nicht ratsam ist, am Besten durch Auslaugen mit Ä., in dem die quartäre Verb. unl. ist, und Fraktionieren getrennt; es geht zum größten Teil, nur wenig verunreinigt, bei 15 mm Druck zwischen 50—90° über; Kp.₇₅, der reinen, wasserhellen, die Augenschleimhäute sehr stark angreifenden Fl. 150—151°. — Außer dem bekannten Propionitrilderivat wurden folgende Homologe des Piperidoacetonitrils dargestellt: *Piperido- α -n-butyronitril*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CN}$, aus Piperidin und Propionaldehydcyanhydrin oder Propionaldehyd, KCN und Natriumdisulfit, farblose Fl., Kp.₇ 88—91°. — *Piperido- α -capronsäurenitril*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\cdot\text{CN}$, aus Piperidin u. Valeraldehyd, farblose Fl., Kp.₁₃ 123°, riecht schwach nach Valeraldehyd. — *Piperido- α -caprylsäurenitril*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\cdot\text{CN}$, aus Piperidin unter Benutzung von Önanthol, farbloses, dickes Öl, Kp.₉ 158—159°, riecht schwach nach Önanthaldehyd. — Bei der Einw. von Bromcyan auf diese Homologen in der Wärme trat tiefgreifende Zers. ein, bei längerer Einw. in der Kälte lieferten sie als einzig greifbare Reaktionsprodd. nur die Bromhydrate der Ausgangsverb., die, besonders wenn die Kette am N lang ist, durch W. zers. werden unter Abspaltung der Elemente des Aldehyds u. der Blausäure und B. von bromwasserstoffsäurem Piperidin; am deutlichsten tritt diese Umwandlung beim Caprylsäurenitril zutage, dessen HBr-Salz, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\cdot\text{CN}\cdot\text{HBr}$, in A. ll. ist u. daraus mit Ä. in schneeweiß, reiner Form gefällt wird, F. 155°.

Bromacetonitril und tertiäre Basen. Verbindung $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}]\text{Br}$, aus *Triäthylamin* und Bromacetonitril, F. 202° unter Aufschäumen, in A. wl., ist hygroskopisch; Verbindung $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}]\text{Br}$, aus *Tripropylamin*, F. 167° unter Aufschäumen, in A. l., ist hygroskopisch; Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}]\text{Br}$, analog aus *Phenylpiperidin* auf dem Wasserbade, F. 171°, in A. wl.; Verbindung $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}]\text{Br}$, aus *Pyridin*, F. 160°, wl. in A. Setzt man zu der wss. Lag. dieser letzten Verb. Alkali, so entsteht zuerst ein gelber Nd., wohl das Umlagerungsprod. II. der durch Alkali erzeugten Ammoniumbase I., der in SS. ll. ist und all-

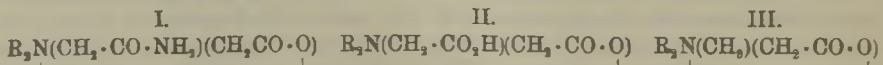
mählich teils verschwindet, teils sich in einen tief schwarzen Körper verwandelt, der in A. und Ä. unl. ist und aus der Lsg. in Chlf. durch Ä. als graugrünes, amorphes, sich an der Luft kastanienbraun färbendes Pulver gefällt wird, das bei 120° erweicht u. bei 150° schmilzt und nach der Zus. nicht III., sondern eine Verbindung $C_{14}H_{14}N_4O$ ist, die vielleicht der Formel IV. entspricht oder ein Gemisch



darstellt. — Verbindung $(C_6H_7N \cdot CH_2 \cdot CN)Br$, aus *Isochinolin* und Bromacetonitril, F. 195°, wl. in A. Auch hier scheidet Alkali aus der wss. Lsg. einen roten, voluminösen Nd. ab, der bald zum Teil in Lsg. geht, zum Teil sich in schmutzigtrotgelbe Flocken verwandelt; Löslichkeit wie oben, aus Chlf.-Ä., amorphes Pulver, das bei 150° erweicht und bei 160° schmilzt; seine Zus. ist fraglich. — Bei der Einw. von Bromacetonitril auf Dimethylanilin auf dem Wasserbade resultiert nach dem Reinigen durch A.-Ä. *Trimethylphenylammoniumbromid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$. Ähnlich verhält sich Dimethyl-p- und Dimethyl-m-toluidin; über den Verlauf der Rk. vgl. S. 699.

Bromacetonitril und Basen aus der Alkaloidreihe. Additionsprod. mit *Tropin* $(C_8H_{15}NO \cdot CH_2 \cdot CN)Br$, B. auf dem Wasserbad, durch Zerreiben mit A. (darin wl.) isoliert, beginnt bei 215° sich zu schwärzen, schm. bei 225°, ist physiologisch unwirksam. Mit *Atropin* liefert es ein hygroskopisches Prod., dessen Pt-Salz, $(C_{17}H_{21}NO_5 \cdot CH_2 \cdot CN)_2PtCl_6$, aus W. rote Kryställchen bildet, F. 215°; mit *Cocain* die Verb. $(C_{17}H_{21}NO_4 \cdot CH_2 \cdot CN)Br$, F. 169° unter Aufschäumen, wl. in A., mit *Papaverin* die nicht merklich hygroskopische, durch eine geringe Verunreinigung schwach grünlich gefärbte Verb. $(C_{30}H_{31}NO_4 \cdot CH_2 \cdot CN)Br$, F. 204°, wl. in A., mit *Kodein* auf dem Wasserbade die Verb. $(C_{19}H_{21}NO_5 \cdot CH_2 \cdot CN)Br$, aus einem A.-Methylalkoholgemisch + Ä., weißes Pulver, F. 189°, wl. in A., l. in Methylalkohol, mit *Strychnin* beim Erwärmen die Verb. $(C_{21}H_{21}N_2O_5 \cdot CH_2 \cdot CN)Br$, nach dem Auskochen mit wenig h. W., weiße Kryställchen, F. 275°, wl. in A., l. in Methylalkohol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2113—23. 27/6. [20/5.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

J. v. Braun, *Über Betaincarbonsäuren und Betaincarbonsäureamide*. Schüttelt man die quartären Ammoniumbromide, $R_2N(CH_2 \cdot CN)_2Br$, mit Silberoxyd, so findet nicht nur Ersatz des Br durch OH statt, sondern es wird gleichzeitig mindestens eine der Cyanomethylgruppen, auch wenn man bei 0° arbeitet, verändert; da sich in Lsg. ein stark Ag-haltiger Körper befindet, enthält er wahrscheinlich die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, deren H-Atome am N ja durch Ag substituiert werden können. Entsilbert man die primär entstehenden Lsgg. mit H_2S und dampft ein, so erhält man in quantitativer Ausbeute Amide von Betaincarbonsäuren (I), die durch weitere Verseifung in die Betaincarbonsäuren selbst (II.) übergehen, Verbb., die sich von den Betainen (III.) durch den höher liegenden F. und den Mangel an hygroskopischen Eigenschaften unterscheiden.

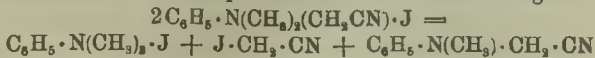


Dimethyl-bis-cyanomethylammoniumbromid, $(CH_3)_2N(CH_2 \cdot CN)_2Br$. B. durch Vermischen von Dimethylaminoacetonitril und Bromacetonitril unter Zusatz von etwas A., glänzende Krystalle, F. 135°; bei der Darst. muß jede Erwärmung vermieden werden, da das Präparat sonst in unangenehmer Weise verunreinigt wird, wahr-

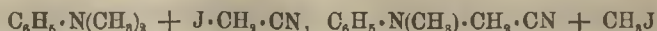
scheinlich durch $(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CN})\cdot\text{Br}$. — Beim Behandeln des quartären Bromids mit Silberoxyd, dann mit H_2S entsteht *Betaincarbonsäureamid*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$ (analog Formel I.), aus Methylalkohol + Ä. weißes Pulver, F. 122° , das $\frac{1}{2}$ Mol. W. enthält; dasselbe wird bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 80° abgegeben, doch beginnt die Substanz sich dabei zu zersetzen; daß man es mit wasserhaltigem Amid und nicht einem Gemenge des Amids mit dem NH_4 -Salz der Säure zu tun hat, folgt daraus, daß mit Alkali kein NH_3 frei wird. Das Amid ist unl. in Ä., wl. in A. und Aceton, l. in Methylalkohol. — Durch Behandlung des Amids mit SS. kann die Amidgruppe verseift werden, und man erhält ein Gemenge von Ammoniak- und Betaincarbonsäuresalz; das in wenig h. W. gel. Gemenge scheidet beim Erkalten einen weißen Krystallbrei ab, aus Methylalkohol (darin leichter als in A. l.) + Ä. schneeweißes Krystallpulver, $(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})_2\cdot\text{Cl}$, F. 207° ; aus dem salzsauren Salz erhält man durch Behandeln mit Silberoxyd, H_2S und Eindampfen die freie *Betaincarbonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (analog Formel II.), weißes, luftbeständiges Krystallpulver, F. 245° , swl. in A. Man kann dieselbe natürlich auch unter Umgehung des Amids direkt durch Verseifung des Dimethyl-bis-cyanomethylammoniumbromids mit konz. HCl oder HBr erhalten. Sie ließ sich nicht unter Abspaltung von CO_2 in gewöhnliches Betain überführen oder durch Erhitzen intramolekular unter B. eines tertiären N-Derivates verändern.

Aus bis-Cyanomethylpiperidiniumbromid (vgl. S. 697 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3936; C. 1907. II. 1526) erhält man in analoger Weise das *Piperidoessigsäureamidessigsäurebetain*, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ (analog Formel I.), aus Methylalkohol und Ä. hält es noch W. zurück, das bei 105° abgegeben wird; schneeweißes Pulver, F. 230° (trocken), wl. in A., l. in Methylalkohol, unl. in Ä. — *Piperidoessigsäureessigsäurebetain*, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NO}_4$ (analog Formel II.) erhält man analog der Betaincarbonsäure aus dem Chlor- oder Bromhydrat des Amids oder direkt, ohne das Amid zu isolieren; weißes Pulver, F. 249° , unl. in A.; das salzsaure Salz krystallisiert aus W. + $2\text{H}_2\text{O}$, zu Rosetten gruppierte Nadeln, F. 137° unter Aufschäumen, wasserfrei (durch Fällen der Lsg. des wasserhaltigen Prod. in A. mit Ä.), F. 200° ; das Bromhydrat bildet aus W. (in k. nicht ll.) glänzende Nadeln + $2\text{H}_2\text{O}$, F. $147\text{--}148^\circ$. — Setzt man das Jodmethylat des *Piperidoessigesters* mit AgCl um, so erhält man sein *Chlormethylat*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{Cl}$, F. 189° , hygroskopisch, zll. in A.; Platindoppelsalz: $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, gelbrote Kryställchen, F. 225° , ll. in h. W. Beim Eindampfen mit HCl verwandelt sich der Cl-haltige Ester in das salzsaure Salz des *Pipridomethylessigsäurebetains*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{Cl}$, F. 213° unter Aufschäumen, nicht hygroskopisch, wl. in A.; Platindoppelsalz, $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$: rotgelbe Kryställchen, F. 219° . Aus dem salzsauren Salz erhält man das freie Betain, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (analog Formel III.) (vgl. KLAGES und MARGOLINSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4193; C. 1904. I. 262), F. 116° (nicht ganz scharf), das noch hygroskopischer als das gewöhnliche Betain ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2123—29. 27/6. [20/5.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

J. v. Braun, *Über die Doppeldissoziation quartärer Ammoniumverbindungen und eine bequeme Synthese des Jodacetoneitrils*. Die Rk. zwischen Dimethylanilin und Bromacetoneitril (vgl. S. 698) konnte Vf. aufklären, als er zum Jodacetoneitril überging; bei Wasserbadtemp. verlief hier die Rk. genau so, beim vorsichtigen Arbeiten in der Kälte jedoch führte sie zum direkten Additionsprod. der Komponenten, das sich beim Erwärmen schnell und quantitativ nach der Gleichung:



spaltet. Offenbar hat man es mit einer primären Doppeldissoziation des Additionsprod. in die vier Spaltungsstücke:



und der nachfolgenden Vereinigung des ersten u. vierten unter ihnen zu tun. Sie ist deshalb von Interesse, weil sie bei auffallend niedriger Temp. (100°) stattfindet, die Isolierung sämtlicher Spaltungsprodukte zuläßt, und, da sich das cyanierte quartäre Jodid auch aus $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN + CH_3J$ bildet, die Möglichkeit bietet, Jodmethyl leicht in Jodacetonitril zu verwandeln. Dies Verf., wie auch die Darst. von Bromacetonitril dürften wohl die ersten Beispiele dafür sein, daß der Zerfall eine Ammoniumhalogenverb. zur Darst. eines Halogenalkyls verwertet werden kann.

Mit Hilfe des Jodacetonitrils kann man leicht die cyanierte Methylgruppe an den tertiären N angliedern, da wo tertiäre aromatische Basen leicht mit demselben reagieren, und so leicht zu reinigenden, in S. unl. Derivaten der Base gelangen, neben denen außerdem die CH_3J -Additionsprodd. entstehen. Diese Rk. hat Wert für die Charakteristik der p- und m-Derivate des Dimethylanilins etc. und kann vielleicht über die Stellung eines Substituenten zum N im Benzolkern Aufschluß geben, da o-substituierte, tertiäre Amine zu ihr nicht befähigt sind; auch auf tertiäre Diamine läßt sie sich anwenden, verläuft hier aber im allgemeinen unter B. von drei verschiedenen Verb., da sich Ersatz von CH_3 durch $CH_2 \cdot CN$ u. die Addition von CH_3J entweder gleichzeitig im selben Molekül abspielen oder auf 2 Moleküle verteilen kann.

Die leicht dissoziierenden, quartären Verb. mit dem $\cdot CH_2 \cdot CN$ -Rest haben mit den von WEDEKIND untersuchten mit der Gruppe $\cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ das gemeinsam, daß sie am selben N-Atom außer dem Phenylrest noch einen aliphatischen tragen, der am β -Kohlenstoffatom eine mehrfache Bindung aufweist. Dies scheint in vielen Fällen die Dissoziation bei niedriger Temp. zu befördern. Auf eine leicht erfolgende doppelte Dissoziation lassen sich vielleicht auch alte Beobachtungen von STÄDEL und SIEPERMANN zurückführen, wonach Bromacetophenon das Dimethylanilin in Methylphenacylanilin und Trimethylphenylammoniumbromid, und Jodmethyl das Methylphenacylanilin in Jodacetophenon und Trimethylphenylammoniumjodid überführt. Vf. fand, daß Jodacetophenon analog dem Bromacetophenon auf Dimethylanilin einwirkt, ohne das primär zu erwartende Additionsprod. zu isolieren, da sich WEDEKIND diesem Gegenstand neuerdings wieder zugewandt hat.

Experimentelles. *Phenyl-dimethylcyanomethylammoniumjodid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot (CH_2 \cdot CN) \cdot J$. B. aus Dimethylanilin und Jodacetonitril bei 2—3-tägigem Stehen, wobei die Temp. 10° nicht überschreiten darf; aus h. A. + Ä., schneeweißes, nicht hygroskopisches Krystallpulver, F. 100° unter Aufschäumen. Die B. aus Cyanomethylmethylanilin und CH_3J findet dreimal langsamer statt. Beim Erhitzen bis zum F. spaltet es sich in *Trimethylphenylammoniumjodid*, *Jodacetonitril* u. *Phenylmethylaminoacetoneitril*. — *Jodacetonitril*, $J \cdot CH_2 \cdot CN$. B. durch 12—15-stünd. Erhitzen von 1 Mol. Phenylmethylaminoacetoneitril u. 2 Mol. Jodmethyl auf dem Wasserbade, am besten in zugeschmolzenen Glasgefäßen von nebenstehender Form (Fig. 21) aus schwer schmelzbarem Glas, die SCHOTT in Jena liefert; mit Ä. isoliert, geht die Hauptmenge unter 9 mm Druck von 73—76° über, bei ca. 140° dest. unverändertes Phenylmethylaminoacetoneitril über; Kp_{10} des reinen Jodacetonitrils 75°, Ausbeute 80—85 g aus 100 g Phenylmethylaminoacetoneitril; es ist sehr empfindlich gegen W., wodurch es verseift wird, vielleicht unter B. von Jodacetamid; es greift die Schleimhäute weniger an wie Bromacetonitril, Brom- und Jodessigester.



Fig. 21

p-Tolyldimethylcyanomethylammoniumjodid, $C_{11}H_{15}N_2J = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot (CH_2 \cdot CN) \cdot J$. B. aus Dimethyl-p-toluidin u. Jodacetonitril einerseits, p-Tolylmethyl-

aminoacetonitril (vgl. S. 695) und Jodmethyl andererseits wie in der Phenylreihe; in A. ist es etwas schwerer l., schm. auch bei 100° unter B. von Tolyltrimethylammoniumjodid (verflüchtigt sich bei 220°), Jodacetonitril und Tolylmethylaminoacetonitril, wobei man die Zers. genauer als in der Phenylreihe quantitativ verfolgen kann. — *Phenylmethyläthylcyanomethylammoniumjodid*, $C_{11}H_{15}N_2J = C_6H_5 \cdot N(CH_2)_2 \cdot (C_2H_5)(CH_2 \cdot CN) \cdot J$. B. aus Methyläthylanilin und Jodacetonitril in der Kälte; aus k. A. + Ä. weißes Krystallpulver, in A. schwerer löslich als die vorhergehend beschriebenen Verbb.; die Verb. schmilzt bei 100° und scheint dabei eine dreifache Spaltung (Tripeldissoziation) zu erleiden in $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_2 \cdot C_2H_5 + J \cdot CH_2 \cdot CN$, in $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)(CH_2 \cdot CN) + JCH_3$ und drittens in $C_6H_5 \cdot N(CH_2)(CH_2 \cdot CN) + JC_2H_5$, worauf die Beschaffenheit des erhaltenen Phenylmethyläthylammoniumjodids hinsichtlich Ausbeute und Reinheit hindeutet. *Phenyläthylaminoacetonitril* und Jodmethyl liefern beim Stehen auch nach langer Zeit keine Abscheidung; beim Erhitzen im Rohr unter Anwendung von überschüssigem JCH_3 erhält man im wesentlichen Jodacetonitril und *Phenyläthylammoniumjodid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_2(C_2H_5)J$, F. aus A.-Ä. 135°, denselben F. zeigt auch die direkt dargestellte Verb. Noch träger wirken Phenylmethylaminoacetonitril und Jodäthyl aufeinander ein; nach 30-stünd. Erwärmen auf dem Wasserbad konnte neben dem Ausgangsmaterial nur wenig *Methyläthylphenylammoniumjodid*, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)(CH_2) \cdot J$, gewonnen werden. — Verbb. mit o-Substitution sind nicht mehr darstellbar, ebenso nicht das Phenyläthylcyanomethylammoniumjodid. *Phenyläthylammoniumjodid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_2(CH_2CN) \cdot J$, schließlich ist als solches nicht isolierbar, bildet sich aber wahrscheinlich vorübergehend bei höherer Temp. aus Methylcyanoäthylanilin und Jodmethyl, da beim Erwärmen auf dem Wasserbade viel *Phenyltrimethylammoniumjodid* entsteht, das mit Ä. abgeschieden kann; das äth. Filtrat enthält HCN und einen harzigen, J-baltigen Körper, die beide wahrscheinlich aus dem primär durch Zerfall gebildeten α -Jodpropionitril stammen.

Der Ersatz von Methyl durch Cyanomethyl in tertiären, aromatischen Basen mit Hilfe von Jodacetonitril ergibt sich aus dem Vorstehenden u. gestaltet sich einfacher, als wenn man die methylfreien, sekundären Basen mit Formaldehyd, Natriumdisulfid u. KCN kondensiert; z. B. lassen sich so Dimethyltoluidin u. p-Bromdimethylanilin viel einfacher in die S. 694 u. 695 beschriebenen Cyanderivate verwandeln, als nach den dort angegebenen Methoden. Neu dargestellt wurden folgende Cyanomethylkörper: *p-Jodphenylmethylaminoacetonitril*, $J \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, B. aus p-Joddimethylanilin und Jodacetonitril auf dem Wasserbade; man kocht mit A. das Reaktionsprod. auf u. filtriert von dem gleichzeitig entstandenen, in A. unl. *Jodmethylat des Joddimethylanilins*, $J \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2)_2 \cdot J$, aus W. (darin wl.) glänzende, weiße Kryställchen, F. 212°, ab. Aus der alkoh. Lsg. scheidet dann verd. S. das Prod. ab, das durch Lösen in A. u. Füllen mit verd. Alkali u. Umkrystallisieren aus Ä. (darin ll.) gereinigt wird; F. 60°; färbt sich an der Luft violett. — *β -Naphthylmethylaminoacetonitril*, $C_{10}H_7 \cdot N(CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. B. aus Jodacetonitril u. β -Dimethylnaphthylamin, neben Naphthyltrimethylammoniumjodid, das durch Füllen mit Ä. aus der alkoh. Lsg. entfernt wird; aus A., F. 76°. — *Thalylaminoacetonitril*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CN$. B. aus Methylthallin u. Jodacetonitril durch mehrstdg. Erwärmen; aus Ä. glänzende Krystalle, F. 68°. — Bei der Einw. von Jodacetonitril auf Tetramethyldiaminodiphenylmethan auf dem Wasserbade erhält man folgende Verbb.: das *Dijodmethylat der Tetramethylbase*, in W. ll., dann das *Monojodmethylat der Trimethylcyanomethylbase*, $J \cdot (CH_2)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, ll. in h. W., wl. in der Kälte in W., Chlf., Aceton, A., aus einem Aceton-A.-Gemisch + Ä., dann aus A.-Ä. umkrystallisiert, F. 172–173° u. aus der von den Jodmethylatverbb. befreiten alkoh.-äth. Lsg. das *bis-Cyanomethyl-dimethyldiaminodiphenylmethan*, $[CN \cdot CH_2 \cdot N(CH_2)_2 \cdot C_6H_4]_2 \cdot CH_2$, aus A., F. 107°; es entsteht

natürlich auch bei der Einw. von Jodacetonitril auf symm. Dimethyldiaminodiphenylmethan und läßt sich durch 3-stdg. Erwärmen im Rohr mit der 5-fachen Menge konz. HCl auf 120° in die *Dicarbonensäure*, $[\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2]$, überführen, ll. in SS. und Alkalien und w. A., wl. in k. A., aintert bei 122° zusammen und schm. bei 126° zu einer roten Fl. Ebenso leicht läßt sich auch das *bis-Cyanomethyl-dimethylbenzidin* (vergl. S. 695) aus Tetramethylbenzidin und Jodacetonitril erhalten.

Dimethylanilin (2 Mol.) und *Jodacetophenon* (1 Mol.) setzen sich auf dem Wasserbade vollständig um in *Trimethylphenylammoniumjodid* u. *Phenylmethylaminoacetophenon* (aus A., F. 120°). Die Einw. verläuft hier schneller als die Rk. mit Bromacetophenon u. ohne B. des schon von STÄDEL u. SIEPERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 841) beobachtete Nebenprod., das Vf. als *Diphenacylanilin*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, unl. in A. u. Chlf., F. 225°, erkannt hat, und durch weitere Einw. von Bromacetophenon auf Methylphenacylanilin unter Austritt von BrCH_3 entsteht. — *Jodacetamid*, $\text{J}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, das sich beim Kochen von Chloracetamid mit etwas überschüssigem NaJ in alkoh. Lsg. bildet und, aus wenig W. umkrystallisiert, rein bei 95° schmilzt (HENBY, Journ. f. prakt. Ch. [2] 31. 128, gibt 157° an), verbindet sich mit Dimethylanilin auf dem Wasserbade direkt zu dem in A. wl. *Additionsprodukt* $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{J}$, F. 149°, das beim Erwärmen bis zum F. unverändert bleibt; erst beim weiteren Erhitzen findet geringe Gasentw. u. Braunfärbung statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2130—44. 27/6. [20/5.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

J. v. Braun, Die Einwirkung von Formaldehyd auf sekundäre aromatische Amine.

Bei der Unters. dieser Frage ergab sich, daß sich Methylanilin und seine aliphatischen Homologen in neutraler oder alkal. Leg. mit Formaldehyd sehr leicht zu Methylendiaminderivaten kondensieren; schwieriger verläuft die Rk. beim Methyl-o-toluidin und noch schwieriger bei der p-Verb. Kocht man Dimethyl- (oder Diäthyl-) diphenylmethylendiamin mit SS. oder behandelt man von vornherein Methyl- (resp. Äthyl-)anilin (2 Mol.) mit Formaldehyd (1 Mol.) in saurer Leg., so ist das Prod. in beiden Fällen das gleiche und besteht aus der sekundären Ausgangsbasis, u. einem Gemenge des Diphenylmethankörpers mit einem höher molekularen Prod., das sich bei Anwendung von Formaldehyd im Überschuß in größerer Menge bildet und dadurch zustande kommen dürfte, daß die zum N o-ständigen H-Atome der Diphenylmethanbasis einer weiteren Kondensation mit Formaldehyd eventuell unter Mitwirkung des noch vorhandenen Methylanilins anheimfallen, z. B. $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2))_2]$. Beim Methyl-o- und Methyl-p-toluidin werden die entsprechenden Diphenylmethanbasen, da hier zur weiteren Kondensation nur halb so viel o-ständige H-Atome zur Verfügung stehen, nur von geringen Mengen höher sd. komplizierter Kondensationsprodd. begleitet. Wahrscheinlich findet bei der Darst. primärer Diaminodiphenylmethanderivate eine ähnliche Wrkg. des Formaldehyds über das beabsichtigte Ziel hinaus statt; doppelte Substitution der Aminwasserstoffatome in aromatischen Basen schränkt dagegen, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, ein mehr wie einmaliges Eingreifen des Formaldehyds sehr ein. Im Einklang damit steht, daß Dimethyl-o- u. -p-toluidin mit Formaldehyd keine Diphenylmethanbasen liefern, sondern nur in geringem Umfang in Derivate des Benzylalkohols übergehen, die später beschrieben werden sollen.

Dimethyldiphenylmethylendiamin, $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, B. aus Methylanilin (2 Mol.) und 40%ig. wss. Leg. von Formaldehyd (1 Mol.), die durch etwas Alkali befördert wird. Die unter 12 mm Druck übergehende farblose Fl. erstarrt zu einer weißen Krystallmasse, F. 35°; ll. in verd. SS., dabei tritt Geruch nach Formaldehyd und auf Zusatz von Alkali nach Methylanilin auf; die unlagernde Wirkung der SS.

äußert sich also primär in einer Rückwärtsspaltung in die Komponenten. Das bei der Reaktion in salzsaurer Lösung bei 100° (vgl. DRP. 68011) oder aus Dimethyldiphenylmethyldiamin unter dem Einfluß von HCl entstehende Gemisch trennt man, indem man es alkalisch macht und Wasserdampf durchbläst, wobei Methylanilin sich verflüchtigt; das zurückbleibende Öl wird nach dem Trocknen fraktioniert, wobei hauptsächlich bei 252—262° (9 mm) das *Dimethyldiaminodiphenylmethan*, $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$, übergeht; die im Destillierkolben zurückbleibende schwarzbraune M. erstarrt beim Erkalten zu einem Glas, das nach dem Zerreiben ein hellbraunes, kolophonumähnliches Pulver bildet, ll. in A. u. Ä. wl. in Lg., unl. in W., l. in SS., aus denen Ammoniak graue Flocken fällt, die zu einem grauen Pulver eintrocknen; die Verb. erweicht bei 50° und geht über 100° in eine dünnfl. Schmelze über; sie ist vielleicht ein Gemisch mehrerer Verb.; da sie in saurer Lsg. eine Nitrosoverb. (unl. in SS.) liefert, enthält sie den N in sekundärer Bindung. Von der Menge der anwesenden HCl ist die Rk. in weiten Grenzen unabhängig; im Gegensatz dazu bedingt eine Vergrößerung der Menge des Formaldehyds ein schnelles Anwachsen der Menge des undestillierbaren Nebenprod. Zur Darst. des Dimethyldiaminodiphenylmethans führt man die Kondensation durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende, macht alkal., nimmt mit Ä. auf, trocknet u. fraktioniert. — *Synn. Diäthyldiphenylmethyldiamin*, $[\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$, B. in analoger Weise aus Äthylanilin und Formaldehyd, aus Lg. (in k. wl.) glänzende, weiße Nadeln, F. 79°; Kp., 205°, doch lassen sich größere Mengen wegen seines großen Krystallisationsvermögens nicht destillieren. Durch SS. wird es wie die Methylverb. gespalten; bei der Einw. von Formaldehyd auf Äthylanilin bei Ggw. von HCl wiederholen sich dieselben Erscheinungen wie oben; es entsteht *Diäthyldiaminodiphenylmethan* $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$, geruchlose, schwach gelb gefärbte Fl., Kp., 255°, erstarrt nicht; sein *Nitrosoderivat* $[\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{CH}_2$, ist wl. in k. A., F. 83°; sein *Phenylsulfoharnstoff* $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$, ist swl. in A., ll. in Chlf., aus Chlf. + A. weiße Krystallblättchen, F. 153°. Das außerdem entstehende, nicht unzers. sd. Kondensationsprod. bildet hier eine dicke, zähe M.

Methyl-o-toluidin erhält man wie die p-Verb. (vgl. S. 695) durch Anwendung der Bromcyanmethode, wenn auch langsamer; zum Zwecke der Cyanierung muß man mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmen; das neben in Ä. unl., sich bei 200° verflüchtigendem *Trimethyl-o-tolylammoniumbromid* gebildete *o-Tolylmethylcyanamid*, $\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CN}$, ist ein farb- und geruchloses Öl, Kp., 135—136°; es wird erst nach 20stdg. Kochen mit 30%ig. H_2SO_4 zum Methyl-o-toluidin in einer Ausbeute, die auch bei weiterem Kochen nicht merklich steigt, verseift; nebenher bildet sich dabei ein mit Wasserdampf flüchtiger Körper, der im wesentlichen aus Dimethyldiaminodi-o-tolylmethan (siehe weiter unten) besteht; der zu der B. dieses Körpers nötige Formaldehyd hat sich in diesem besonderen Fall wahrscheinlich aus dem C der CN-Gruppe bei der Verseifung gebildet. *o-Tolylcyanamid* verhält sich bei der Verseifung anders; es bildet sich dabei nur o-Toluidin und o-Tolylharnstoff (F. 182°). — *Synn. Dimethyldi-o-tolylmethyldiamin*, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, B. durch 4stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von o-Methyltoluidin mit Formaldehyd in alkal. Lsg., farblose Fl., Kp., 212—15°, erstarrt nicht, wird durch SS. glatt zerlegt; in saurer Lsg. bildet sich *Dimethyldiaminodi-o-tolylmethan*, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3]_2$ (vergl. DRP. 67478 und GNEHM u. BLUMER, LIEBIGS Ann. 304. 114; C. 99. I. 343) ohne nennenswerte Begleitung komplizierterer Kondensationsprod.; Kp., 255°, F. 87°; dasselbe entsteht auch durch Umlagerung des Dimethylditolylmethyldiamins durch 12stündiges Erwärmen mit Säuren. Das kompliziertere Kondensationsprod. entsteht erst bei Anwendung von überschüssigem Formaldehyd in größeren Mengen, aber nicht in dem Maße wie in der Phenylreihe; es hat das Aussehen u. die Eigenschaften wie dort, auch die analoge Zus. — *Methyl-*

p-toluidin reagiert mit Formaldehyd noch träger als die *o*-Verb.; nach mehrstdg. Einw. in neutraler oder schwach alkal. Lsg. erhält man nur in geringer Menge das *Dimethyl-di-p-tolylmethylen*diamin, $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2]_2$, das bei 215° (10 mm) übergeht und in der Vorlage sofort zu weißen Krystallen erstarrt, F. 68°. Auch die Rk. in saurer Lsg. verläuft hier langsamer als in den vorher beschriebenen Fällen. Nach 12stdg. Einw. erhält man das bei 227—228° (10 mm) übergehende *Dimethyldiaminodi-p-tolylmethan*, das beim Erkalten eine zähe, gummiartige Substanz bildet; die *Nitrosoverbindung*, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2]_2$, ist fest, aus Ä. hellgelbes Krystallpulver, F. 123°.

Dieselbe Verschiedenheit zwischen Methylanilin und Methyl-*o*-toluidin wie gegen Formaldehyd, zeigt sich auch bei der Umwandlung von Aminobenzylbasen in Diphenylmethanbasen, die durch Kochen mit Aminen in saurer Lsg. bewerkstelligt wird (vgl. DRP. 108064 u. a.; C. 1900. I. 1112). Während nämlich Methyl-*o*-toluidin nach den Patentangaben einen glatten Verlauf der Rk. ergibt, erhält man aus *Methylanilin* und *Dimethylaminobenzyl-p-toluidin* neben abgespaltenem *p*-Toluidin und dem *Trimethyldiaminodiphenylmethan*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, wieder ein braunes undestillierbares Prod. von komplizierterer Zus., das dieselben Eigenschaften wie das Prod. der Formaldehydkondensation aufweist, aber zähflüssig bleibt. Die *Trimethyldiaminodiphenylmethanbase* sd. bei 245—246° (9 mm), F. 57°, *Nitrosoverbindung*, unl. in S., aus Ä. gelbe Kryställchen, F. 96—97°. Die B. der Diphenylmethanbase und des komplizierteren Reaktionsprod. kommt vielleicht dadurch zustande, daß aus dem Aminobenzylkörper primär der Komplex $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ abgespalten wird, der dann in die zweite Komponente ein- oder zweimal eingreifen kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2145—56. 27/6. [20/5.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

J. v. Braun, *Charakterisierung primärer, sekundärer und tertiärer Basen mit Hilfe von 1,5-Dibrompentan*. Vf. empfiehlt das Dibrompentan als diagnostisches Mittel zur Erkennung verschiedener Klassen von Aminen. Es verhält sich im großen und ganzen ähnlich dem *o*-Xylylenbromid (vgl. SCHOLTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1707; C. 98. II. 337), bietet aber vor diesem dank der einheitlichen Natur des Reaktionsverlaufes nicht unwesentliche Vorteile; so verschwindet beim Dibrompentan der Unterschied zwischen der aromatischen und aliphatischen Natur der Base. 1. Primäre Amine liefern, wenn sich am N eine offene Kette, ein hydrierter C-Ring, ein heterocyclischer Ring oder ein in *o*-Stellung nicht substituierter Benzolring befindet, mit Dibrompentan ohne Pentamethylen-diaminderivate tertiäre Piperidine, die basische Eigenschaften besitzen und durch Dest. leicht rein erhalten werden können; nur wenn der Benzolkern in *o*-Stelle zur NH_2 -Gruppe einen oder zwei Substituenten trägt, erfolgt nach SCHOLTZ u. WASSERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 852; C. 1907. I. 1122) die B. von Pentamethylen-diaminderivaten. 2. Sekundäre Amine der Fettreihe, Piperidin etc. liefern ausschließlich quartäre Piperidiniumverb., die auch bei sekundären, aromatischen Basen das Haupt-

1. $(\text{CH}_2)_5\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{NR} = (\text{CH}_2)_5 > \text{NR} + 2\text{NH}_2\text{R}, \text{BrH}$,
2. $(\text{CH}_2)_5\text{Br}_2 + 2\text{HNR}_2 = (\text{CH}_2)_5 > \text{N}(\text{R}_2)\text{Br} + \text{R}_2\text{NH}, \text{HBr}$,
3. $(\text{CH}_2)_5\text{Br}_2 + 2\text{NR}_3 = \text{Br}(\text{R}_3)\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{R}_3)\text{Br}$

prod. bilden, neben kleinen Mengen tertiärer Pentamethylen-diaminbasen, die nur dann als einziges Prod. auftreten, wenn der Benzolkern in *o*-Stellung zum N substituiert ist. 3. Tertiäre Amine liefern immer nur Diammoniumbromide, die sich jedoch nur zur Charakterisierung einer tertiären, cyclischen Base wie Pyridin, Methylpiperidin etc. und namentlich in der Alkaloidreihe zu eignen scheinen; denn

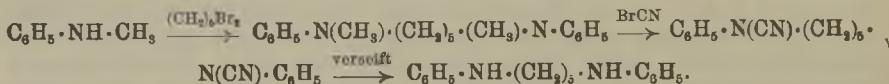
die Derivate der aliphatischen Amine sind im allgemeinen sehr hygroskopisch, und die der aromatischen Basen bilden sich auch bei 100° so langsam, daß der Rk. keinerlei praktische Bedeutung zukommt.

Primäre Amine. Ebenso glatt wie in früher untersuchten Fällen vollzieht sich die Umsetzung mit Dibrompentan auch, wenn es sich um eine primäre Base mit größerem oder komplizierter gebautem Molekül handelt, z. B. beim Phenoxybutylamin u. beim Camphylamin, $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$. — *Camphylpiperidin*, $C_{10}H_{17}N < C_6H_{10}$. B. aus 3 Mol. Camphylamin und 1 Mol. Dibrompentan unter Zusatz von Ä. beim Erwärmen auf dem Wasserbad; nach der Trennung von Camphylamin mittels Benzolsulfochlorid, wobei sich *Benzolsulfocamphylamin*, zähes, rötliches, in verd. Alkali unl. Öl, bildet, erhält man es aus verd. S. + Alkali als wasserhelle, geruchlose Fl., Kp.₁₀ 134—135°; Pikrat $C_{15}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, ll. in Ä. u. etwas Ä.-haltigem Ä., F. 117°.

Sekundäre Amine. *Diäthylpiperidiniumbromid*, $C_6H_{10}N(C_2H_5)_2 \cdot Br$. B. aus Diäthylamin und Dibrompentan unter Zusatz von etwas Ä. oder Chlf. auf dem Wasserbade und Zusatz von HBr zur Reaktionsmasse; aus Ä.-Ä. weiße, glänzende Blättchen, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen und bei 257° schmelzen, dabei in Bromäthyl und Äthylpiperidin zerfallend; Platinsalz, $[C_6H_{10}N(C_2H_5)_2]_2Cl_2Pt$, ll. in W., daraus rotgelbe Kryställchen, F. 240°. — *Diamylpiperidiniumbromid*. B. aus Diisocamylamin u. Dibrompentan auf dem Wasserbade, aus Chlf. + Ä. silberglänzende Blättchen, F. 115°, sind hygroskopisch; Golddoppelsalz: F. 177°, Platindoppelsalz, $[C_6H_{10}N(C_8H_{11})_2]_2Cl_2Pt$ beginnt sich bei 212° zu schwärzen, ist bei 216° geschmolzen, beide sind in h. W. fast unl. — Beim Erwärmen von *Methylanilin* (2 Mol.) mit Dibrompentan (1 Mol.) auf dem Wasserbade erfolgt nach kurzer Zeit Rk. unter Wärmeentw.; bei Anwendung nicht allzu großer Mengen bildet sich nur Methylphenylpiperidiniumbromid, neben kleinen Quantitäten von symm. Dimethyldiphenylpentamethyldiamin; bei größeren Mengen dagegen, wobei auch eine größere Wärmeentw. eintritt, bleibt zwar die Ausbeute an dem Diamin unverändert, dagegen nimmt die Menge des quartären Bromids ab, und daneben tritt das in Ä. unl. basische *N-Phenylpiperidin* auf, das bei schon nicht allzu hoher Temp. durch Zerfall des Bromids entstehen kann. *Methylphenylpiperidiniumbromid*, $C_6H_{10}N(C_6H_5)(CH_3) \cdot Br$, sll. in Ä., aus Ä. + Ä. schneeweißer Krystallbrei, ist schwach hygroskopisch, schm. bei 170° unter Aufschäumen, wobei es in $BrCH_3$ u. Phenylpiperidin zerfällt. *Dimethyldiphenylpentamethyldiamin*, $CH_3 \cdot N(C_6H_5) \cdot (CH_3)_5 \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_3$, Kp.₉ 244—245°, hellgelbe, zähe Fl., die zu einer festen, weißen M., F. 38°, erstarrt, ll. in SS., bildet keine gut kristallisierenden Salze; Pikrat, aus Ä. gelbe Flocken, unl. in Ä. und W. Die Ausbeute ist gering, steigt aber, wenn man die Menge des Methylanilins vergrößert. — Analog dem Methylanilin verhält sich das *Äthylanilin*, ohne daß sich jedoch das Phenylpiperidin in nachweisbarer Menge bildet, da die Rk., also auch die Wärmeentw. eine geringere ist und auch das quartäre Äthylprod. weniger leicht wie der Methylkörper dissoziiert; die Reaktionsprodd. sind: *Diäthyl-diphenylpentamethyldiamin*, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot (CH_3)_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$, schwach gelbe, zähe, nicht erstarrende Fl., Kp.₇ 257—259° u. *Äthylphenylpiperidiniumbromid*, $C_6H_{10}N(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot Br$, F. 217°, die Schmelze spaltet bis 250° kein Bromäthyl ab. — Im Gegensatz zu den beiden beschriebenen aromatischen Basen liefert das *Methyl-o-toluidin* bei ca. 12-stünd. Erwärmen mit Dibrompentan nur *Dimethyldi-o-tolylpentamethyldiamin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot (CH_3)_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, farblose Fl. von glycerinähnlicher Konsistenz, Kp.₉ 229°; Pt-Salz: voluminöser, orangefarbiger Nd., aus W. zähes, rotes Öl; Pikrat, $C_{15}H_{20}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, wl. in Ä., F. 184°. — Beim längeren Erwärmen von *Tetrahydrochinolin* mit Dibrompentan auf dem Wasserbade erhält man das Pentamethylderivat, $C_6H_{10}N \cdot (CH_3)_5 \cdot NC_6H_{10}$, wl. in Ä. und Methylalkohol, leichter in Äther und Aceton, glänzende Krystalle, F. 76°. Pikrat, $C_8H_9N_3 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, erweicht bei ca. 70°, verflüssigt sich unterhalb von 90°.

Tertiäre Amine. *Triäthylamin* und Dibrompentan vereinigen sich auf dem Wasserbade nach mehreren Stunden zu einer in A. nicht sl. Krystallmasse, die äußerst hygroskopisch ist; das zugehörige Pt-Salz schm. bei 235°, ll. in w. W. — *N-Phenylpiperidin* bildet mit Dibrompentan eine schwach rötliche, in A. ll., sehr hygroskopische Krystallmasse; das dem Bromid entsprechende Chlorid liefert ein blaßgelbes, voluminöses Salz, $[(C_6H_5 \cdot NC_3H_{10})_2(CH_2)_5]Cl_2Pt$, das in h. W. nicht merklich l. ist, aber beim Erwärmen damit in ein rotes Krystallpulver übergeht, F. 216°. — *Chinolin* und Dibrompentan trüben sich bald auf dem Wasserbad und liefern die Verb. $Br \cdot C_9H_7N \cdot (CH_2)_5 \cdot C_9H_7N \cdot Br$, aus A. (in k. wl.) gelblichrotes Krystallpulver, F. nach vorherigem Sintern 200°. — *Tropin* und Dibrompentan liefern auf dem Wasserbad die Verb. $(C_8H_{15}NO)_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot Br_2$, feste, weiße M., wl. in A., F. 282°, zieht an der Luft leicht Feuchtigkeit an. — *Strychnin* und Dibrompentan bilden beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter Zusatz von etwas Methylalkohol die Verb. $(C_{21}H_{23}N_2O_6)_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot Br_2$, aus W. umkrystallisierbar, weiß, schm. nicht bis 300°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2156—65. 27/6. [20/5.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

J. v. Braun, *Synthese des symm. Diphenylcadaverins*. Vf. berichtet über zwei verschiedene Wege, auf denen dieselbe leicht gelingt; der eine entspricht völlig dem bei der Tolyverb. eingeschlagenen (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3914; C. 1907. II. 1523), der zweite, für die Darst. größerer Mengen weniger bequeme Weg, ist folgender:



N-Cyan-N-diphenylpentamethylendiamin, $C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$, B. durch Umsetzen von Phenylpiperidin mit Bromcyan und Kondensation des entstandenen ϵ -Bromamylcyananilins mit Anilin auf dem Wasserbade; in A. und Ä. warm ll., k. wl., daraus farblose, glänzende Kryställchen, F. 67°; bildet mit Halogenwasserstoffsäuren in W. swl. Salze, Chlorhydrat, F. 101°. — *N-Dicyan-N-diphenylpentamethylendiamin*, $C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CN) \cdot C_6H_5$. B. durch Einw. von BrCN auf Dimethyldiphenylcadaverin (vergl. S. 705) auf dem Wasserbade; aus verd. A. (in k. zll.) weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 76°. — Beim Verseifen der Dicyan- oder Monocyanverb. durch Kochen mit 30%ig. H_2SO_4 resultiert das *symm. Diphenylcadaverin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Ä. + Lg. schneeweiß, F. 45°, in organ. Lösungsmitteln, außer in Lg., ll., Kp.₁₀ 260—265° fast ohne Zers., weshalb man zu seiner Reindarst. die Monocyanverb. nicht vorher zu isolieren braucht. Chlorhydrat, $(C_6H_5 \cdot NH)_2(CH_2)_5 \cdot 2HCl$, ll. in W., zwl. in k. A., F. 193—194°. Mit BrCN entsteht, am besten bei Ggw. von etwas Ä., die oben beschriebene Dicyanverb., mit Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN das Dibenzoylderivat, $[C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)]_2 \cdot (CH_2)_5$, aus verd. A., harte, glänzende Krystalle, F. 124°. Die Dinitrosverb., $[C_6H_5 \cdot N(NO)]_2 \cdot (CH_2)_5$, ist ll. in Ä., wl. in Lg., schm. rein bei 60°; über ihr Verhalten bei der Reduktion soll in einer der sich an die folgende Abhandlung anschließenden Arbeiten über Dihydrazine berichtet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2165 bis 2168. 27/6. [20/5.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

J. v. Braun, *Zur Kenntnis der Dihydrazine*. I. Mitteilung. *Über Diphenylmethandimethyldihydrazin, ein Reagens zur Charakterisierung der Aldehyde*. Diskundäre Basen, deren Iminogruppen wie beim symm. Ditolyldcadaverin (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3924; C. 1907. II. 1525) genügend weit voneinander entfernt sind, lassen sich über die Nitrosokörper hinweg in tertiäre Dihydrazine von der allgemeinen

Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{R}_1) - \text{R} - \text{N}(\text{R}_2) \cdot \text{NH}_2$ verwandeln, von denen bisher nur das Äthylen-diphenyldihydrazin (vgl. MICHAELIS u. BURCHARD, LIEBIGS Ann. 254. 115; C. 89. II. 1046) bekannt war. Das in vorliegender Arbeit beschriebene, leicht zugängliche Dihydrazin schließt sich in seinem Verhalten gegen salpetrige S., Benzoylchlorid, Phenylsenfö, gegen Oxydationsmittel, wie Quecksilberoxyd usw., dem asymm. Methylphenylhydrazin eng an, unterscheidet sich aber von ihm nicht unerheblich in seinem Verhalten gegen Carbonylverb. Aldehyde nämlich reagieren damit mit größter Leichtigkeit und momentan, während Ketone der Fettreihe nur sehr träge mit der Base reagieren, aromatische Ketone auch noch so langsam, daß eine Verwechslung mit den aromat. Aldehyden ausgeschlossen ist. Man wird also mit Hilfe des Diphenylmethandimethyldihydrazins nicht nur Aldehyde bequem charakterisieren können, sondern, falls auch bei komplizierter gebauten Ketonen ausnahmslos dieselbe Trägheit dem Hydrazin gegenüber zutage treten sollte, leicht eine Orientierung darüber erlangen können, ob eine O-haltige Verb. der Keton- oder Aldehydreihe angehört. Eine Ausnahme hat Vf. bei den α -Ketocarbonsäuren, die in manchen Seiten ihres Verhaltens bereits einen partiellen Aldehydcharakter aufweisen, festgestellt, die, analog den Aldehyden, mit dem Dihydrazin gut kristallisierende Kondensationsprod. momentan geben, im Gegensatz zu Ketonensäuren mit weiter von der COOH-Gruppe entferntem Carbonyl. Bemerkenswert sind die Anwendungen, die das neue Reagens in der Zuckergruppe zu machen gestattet, über die genauer später berichtet werden soll.

Diphenylmethandimethyldihydrazin, $[\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \cdot \text{CH}_2$. B. bei der Reduktion der Dinitroverb. des p-Dimethyldiaminodiphenylmethans (vgl. v. BRAUN u. KAYSER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2670; C. 1904. II. 443) mit Zn-Staub und Essigsäure in W. + A., wobei die Temp. 20° nicht übersteigen soll. Die zugrundeliegende sekundäre Base wird zweckmäßig nach dem auf S. 703 beschriebenen Verf. dargestellt. Das Hydrazin wird am besten isoliert, indem man die filtrierte essigsäure Lsg. bis nahe zum Kp. erwärmt und vorgewärmte NaOH zusetzt; dabei schm. das abgeschiedene Hydrazin zu einem Öl und erstarrt an der Oberfläche der Fl. zu einer Krystallkruste, von der man die alkal. Fl. abgießen kann; aus der 5-fachen Menge w. A. umkristallisiert, schneeweiße Krystallmasse, F. 102°, wl. in k., zll. in h. A., wl. in Ä., unl. in Lg., l. in verd. SS.; Chlorhydrat: in h. A. wl., F. 190° unter Aufschäumen; Sulfat: wl. in W. An der Luft oxydiert sich die Verb. sehr leicht unter Rot-, resp. Braunfärbung; auch in verschlossenen Gefäßen findet nach längerer Zeit Zers. statt; zur Reinigung löst man dann in verd. S., äthert aus und fällt mit Alkali. — Seine Derivate, die denen des Methylphenylhydrazins analog gebildet werden, zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit aus. — *Semicarbazid*, $[\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \cdot \text{CH}_2$, fällt mit Kaliumcyanat in essigsaurer Lsg. als weißer, feinpulveriger Nd., F. 232° (langsam angewärmt), unl. in organ. Lösungsmitteln. — *Phenylthiosemicarbazid*, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \cdot \text{CH}_2$, weißes Pulver, unl. auch in w. A., l. in Chlf., aus Chlf.-A., F. 211°. — *Benzoylverbindung*, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \cdot \text{CH}_2$. B. nach SCHOTTEN-BAUMANN, schwach bläulich, in k. A. nicht ll. Krystallmasse, erweicht bei 176°, schmilzt bei 181°. — Ein einheitliches Oxydationsprod. konnte bisher nicht gefaßt werden. Mit Quecksilberoxyd in Chlf.-Lsg. resultiert eine in Chlf. l., in A. unl. Verb., die aus Chlf. + A. bei ca. 100° erweicht, bei 125° erst ganz zers. ist und scheinbar kein einheitlicher Körper ist; da er aber in SS. unter Entw. von N u. Auftreten einer Rotfärbung l. ist, liegt in ihm doch wahrscheinlich zum Teil wenigstens ein Körper mit dem Tetrazonkomplex vor. — Die Färbung bei der Zers. aromatisch-substituierter Tetrazone durch SS. führt Vf. auf die primäre B. von aromatischen Hydroxylamin-derivaten zurück. — Durch andere Oxydationsmittel findet eine tiefgehende Veränderung des Hydrazins statt; gegen FEHLINGSche Lsg. verhält es sich wie Methyl-

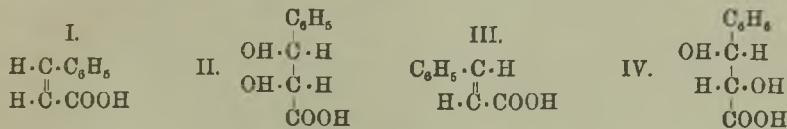
phenylhydrazin, mit salpitriger S. wird glatt Dinitrosodimethyldiaminodiphenylmethan gebildet.

Diphenylmethandimethyldihydrazin u. Aldehyde. Mit *Formaldehyd*, selbst in großer Verdünnung, reagiert es in essigsaurer Lsg. unter B. des Dihydrasons, $[\text{CH}_3 : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$, das, wie auch die im folgenden beschriebenen Dihydrasone der Fettreihe, ll. in h., wl. in k. A. ist: aus A. + wenig W. weiße Blättchen, F. 137°, die etwas vorher schon erweichen. Ähnlich ist das Dihydrason des *Acetaldehyds*, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$, F. 114°. Noch schwerer l. in A. ist das Hydrason des *Butyraldehyds*, $[\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$, F. 71°, und das des *Önanthols*, $[\text{C}_9\text{H}_{19} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$, F. 57°. Diese Hydrasone bilden sich auch, wenn die Komponenten ohne Lösungsmittel zusammengebracht werden. Dihydrason des *Citrals*, $[\text{C}_6\text{H}_{15} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$, B. in essigsaurer Lsg., F. 107—108°. — Die mit Benzaldehyd etc. entstehenden Hydrasone stellen feine, pulverige, amorphe Ndd. dar, die alle in A., zum Teil in Chlf. unl., in Pyridin l. sind u. durch Pyridin-A. gereinigt werden können. Das Dihydrason des *Benzaldehyds*, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$, ist grau, erweicht bei 214°, schm. bei 220°, des *Cuminols* schm. bei 169°, des *Anisaldehyds* bei 195°. — Das Dihydrason des *p-Dimethylaminobenzaldehyds*, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$, ist ll. in Mineralsäuren u. in Chlf., aus Chlf. + A., F. 209°; das des *Salicylaldehyds*, $[\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$, ist weiß, in Alkali l. mit gelber Farbe, F. 200°, sintert vorher etwas zusammen; saugt man Luft durch die Lsg. des Hydrasons in alkoh.-wss. Alkali, so findet nicht eine Oxydation zum Benzilosazonderivat statt (vgl. BILTZ, LIEBIGS Ann. 305. 167; C. 99. I. 979); auch das mit *as-Methylphenylhydrazin* dargestellte Hydrason läßt sich nicht zum Osazon oxydieren, so daß die Erscheinung wohl an die Ggw. des Komplexes $\cdot\text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH}$ geknüpft ist. — Das Dihydrason der *Opiansäure*, $[\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$, fällt auf Zusatz der essigsäuren Hydrazinlsg. zu ihrer Lsg. in h. W.; nicht merklich l. in A. u. Chlf., l. aber in einem Gemisch beider, aus diesem + Lg., undeutlich krystallinische, grünlich gefärbte Flocken, F. 220°; l. in Soda; die alkal. Lsg. dieser S. verhalten sich wie Seifenlsg. — Das Dihydrason des *Zimtaldehyds*, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$, voluminöse Krystallmasse, ist zll. in w. Chlf., nicht in A., F. 203°, das des *Furfurols*, $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$, bildet eine aus verfilzten, bräunlichgelben Krystallnadeln bestehende M., F. 201°.

Diphenylmethandimethyldihydrazin und Ketone etc. *Acetophenon* in wss.-alkoh. Lsg. reagiert mit der essigsäuren Lsg. des Hydrazins erst nach einigen Stunden unter B. des Kondensationsprod. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$, das tiefgelb gefärbt und in h. A. nicht wl. ist, F. 105°, *Benzophenon* scheidet erst nach mehreren Wochen das, wohl mit Zersetzungsprodd. des Hydrazins selbst verunreinigte, Dihydrason, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$, aus; aus Chlf. + A. tiefgelbe, blättrige Krystallmasse, sintert von 120° an etwas zusammen, F. 152°. — *Glyoxal* liefert momentan einen in allen Lösungsmitteln noch viel schwerer als die bisher beschriebenen Hydrasone l. Nd., der nur in h. Pyridin swl. ist, sich bei 280—282° zers. und sich schon durch seine gelbe Farbe als Osazon, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4$, zu erkennen gibt; ob man es hier mit einem Ring, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} = \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} = \text{CH} \end{matrix}$, oder einem größeren Komplex zu tun hat, ist nicht zu entscheiden. — *Methylglyoxal* reagiert langsamer und liefert einen schwach grau gefärbten Nd., fast unl. in A. und Chlf.; die Verb. $[\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$ schm. bei 185°. — Soweit α -Ketonsäuren unter Verlust von CO_2 in Aldehyde übergehen können, reagieren sie mit dem Dihydrazin wie diese. *Brenztraubensäure* scheidet momentan die Verb. $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$ ab, wl. in Ä., ll. in Chlf., bildet aus beiden

gelbe Krystallkrusten, F. 100° unter Aufschäumen; sie ist äußerst empfindlich gegen A. Ähnlich verhält sich die Phenylbrenztraubensäure, während die *Phthalonsäure* nur langsam das Dihydrazon, $[\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{N}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{CH}_2$, bildet; gelber Nd., wl. in Ä., ll. in Aceton, ll. in w. A., wobei es sich etwas zers., es erweicht bei 60°, schm. bei 78° u. zers. sich bei 90° unter Entw. von CO_2 . Das *Methylphenylhydrazon der Phthalonsäure*, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{N}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, scheidet sich auch ziemlich langsam aus, ll. in Aceton u. A., aus einem dieser + W. gelber, flockiger Nd., F. 140° unter Aufschäumen. — Dioxyweinsäure ist noch weniger zu einer Rk. mit dem Dihydrazin befähigt, während es mit Methylphenylhydrazin sofort eine dicke, rotgelbe Fällung des Methylphenylhydrazons liefert. Lävulinsäure und α -Thujaketonsäure (mit δ -ständigem Carbonyl) zeigen erst nach einiger Zeit mit dem Dihydrazin eine Trübung, während Methylphenylhydrazin mit Lävulinsäure momentan ein schwach gelb gefärbtes, öliges Hydrazon liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2169—81. 27/6. [29/5.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

C. N. Riiber, *Die Oxydation der Allozimtsäure*. Gewöhnliche Zimtsäure liefert bei vorsichtiger Oxydation mit KMnO_4 die bei 141° schm. Phenylglycerinsäure. Dagegen hat sich die Angabe von A. MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3665; C. 1901. II. 1307), daß aus Allozimtsäure unter ähnlichen Bedingungen die bei 121° schm., isomere Phenylglycerinsäure entstehe, nicht bestätigen lassen. Vf. erhielt bei Wiederholung des MICHAELschen Vers. fast nur Benzoesäure (F. 122°) u. Oxalsäure; Phenylglycerinsäure war in faßbarer Menge nicht zu gewinnen. Aus Allozimtsäuremethylester hingegen gelang die Darst. des bei 121° schm. Isomeren. — Durch Aulagern von unterchloriger Säure an gewöhnliche Zimtsäure und weitere Behandlung mit NaOH erhielt Vf. (ebenso wie LIPP) wesentlich Säure vom F. 141°, und nur kleine Mengen des bei 121° schm. Isomeren, wogegen PLÖCHL u. MAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1604. 1608) nach derselben Methode fast nur die bei 121° schm. Modifikation bekamen. — Unter der wohlbegründeten Annahme, daß der *Allozimtsäure* die maleinartige Formel I. zukommt, ist der Phenylglycerinsäure vom F. 121° Formel II. zuzuschreiben. Dementsprechend muß man der *gewöhnlichen Zimtsäure* Formel III. und der aus ihr erhaltenen *Phenylglycerinsäure* vom F. 141° (IV.) zuerteilen. Obgleich die Säure vom F. 141° sich nicht, wie die bei 121° schm.,



hat optisch spalten lassen, ist doch die Möglichkeit vorhanden, daß sie racemisch ist. Aus diesem Grunde kann man die Formulierungen von PLÖCHL und MAYER nicht als bewiesen betrachten.

Zur Darst. des *Allozimtsäuremethylesters* löst man Allozimtsäure in verd. NaOH , neutralisiert mit HNO_3 , fällt mit AgNO_3 und erhitzt das so erhaltene, trockene Ag-Salz mit CH_3J und Ä. im Rohr 1 Stde. auf 100°; farbloses, stark lichtbrechendes, ziemlich dickflüssiges Öl; $\text{Kp.}_{0.1}$ 49°. — Löst man den Ester in absol. A, setzt wss. K_2CO_3 -Lsg. u. dann, bei -17 bis -15°, wss. KMnO_4 -Lsg. hinzu, so läßt sich neben Benzoesäure u. Oxalsäure *Phenylglycerinsäure* vom F. 121° (II.) isolieren (0,39 g aus 1,6 g Ester). Zur Reinigung löst man in Methylal, fügt Bzl. zu u. destilliert dann das Methylal ab; alsbald fällt die Säure in seidenglänzenden Nadelbündeln; auch aus absol. Ä. läßt sich die Substanz umkrystallisieren; der F. 121° bleibt unverändert. Die Säure ist identisch mit der aus Phenylchlormilchsäure dargestellten; sie gibt, wie diese, eine bei 157° schm. Phenylbrommilchsäure, wenn man sie in rauchender HBr

3 Tage stehen läßt u. dann aus Chlf. umkrystallisiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2411—16. 11/7. [24/6.] Christiania. Univ.-Lab.) JOST.

Marcel Guerbet, *Direkte Umwandlung des Borneols in Camphol- und Isocampholsäure*. Erhitzt man Borneol mit frisch geschmolzenem KOH im Rohr auf 250—280°, so zerfällt es gemäß der Gleichung: $C_{10}H_{18}O + KOH = C_{10}H_{17}O_2K + H_2$ in Camphol- und Isocampholsäure, die in der früher angegebenen Weise (C. r. d. l'Acad. des sciences 119. 278; C. 94. II. 474) getrennt werden. Man erhitzt zweckmäßig 3 g Borneol mit 5 g KOH 24 Stdn. auf 250—275°; während des Erhitzens springen die Röhren nicht, dagegen in den meisten Fällen während des Erkalzens. 36 g Borneol lieferten 26,5 g rohe Campholsäure und 1,10 g Isocampholsäure neben 3,30 g unverändertem Borneol und öligen Nebenprodd. $[\alpha]_D$ der Campholsäure = +46,6°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 70—72. [6/7.*]) DÜSTERBEEN.

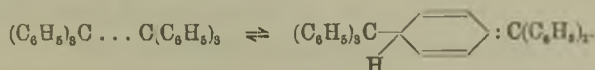
Julius Schmidlin, *Farbloses und farbiges Triphenylmethyl*. Bereitet man Triphenylmethyl mittels Zink, bezw. Hg (GOMBERG) oder aus der Mg-Verb. oder nach einer neuen Methode aus Phenylmagnesiumjodid u. Triphenylchlormethan, so zeigt die Lsg. in Bzl. Chlf. und anderen Solvenzien die Eigenschaft, daß beim Schütteln die gelbe Farbe momentan verschwindet, indem das gelbe Triphenylmethyl in farbloses Peroxyd umgewandelt wird. Die ruhende Fl. färbt sich aber dann von neuem gelb, und man kann die Entfärbung durch Schütteln mit Luft, sowie die nachfolgende Wiederfärbung mehrfach eintreten lassen; schließlich bleibt die durch Schütteln an der Luft entfärbte Lsg. auch im Ruhezustande dauernd farblos. Diese Tatsachen lassen sich nur erklären, wenn man, im Gegensatz zu den bisher geltenden Anschauungen, in den gelben Lsgg. von reinem Triphenylmethyl nebeneinander zwei chemische Individuen annimmt, ein farbloses und ein farbiges. Beide sind ineinander umwandelbar; sie stehen nicht nur in Lsg., sondern auch in der festen Substanz miteinander in einem bestimmten Gleichgewicht, das von Lösungsmittel und Temperatur abhängig ist.

Diese beiden Anteile lassen sich quantitativ annähernd genau bestimmen. Man kann aus einer gelben, äth. Lsg. von Triphenylmethyl den gelben Körper durch Schütteln mit Luft momentan als in Ä. unl. Peroxyd fällen und dann abfiltrieren. Die aus dem sich wieder gelb färbenden Filtrat ausfallenden Peroxydmengen entsprechen dann dem in der ursprünglichen Lsg. vorhandenen farblosen Anteil. Es zeigt sich, daß die farblose Form etwa das Zehnfache der farbigen beträgt; letztere dürfte demnach eine ganz intensive Färbung besitzen u. sich von einem richtigen Farbstoff kaum unterscheiden. — Das farblose Triphenylmethyl ist schwerer l. als das farbiges, denn aus den gelben Lsgg. scheidet sich das Triphenylmethyl stets in vollkommen farblosen Krystallen aus u. behält den farblosen Zustand in Berührung mit der gesättigten Lsg. dauernd bei. Isoliert man die Krystalle, so wandelt sich ein geringer Bruchteil in die farbiges Form um, u. es bildet sich ein Gleichgewicht in einer festen Lsg. Da die gelbe Form leichter l. ist, so kann man die gelb gefärbten Krystalle durch Waschen mit Ä. oder wenig Bzl. wieder entfärben.

Die Entfärbung und Wiederfärbung der Lsgg. ist nur möglich infolge des ungleichartigen Verhaltens der beiden Triphenylmethyle gegen O_2 . Besonders deutlich zeigt sich dies beim Einleiten von reinem O_2 in die gelbe Lsg.; die ersten Gasblasen bewirken Entfärbung; das Filtrat färbt sich aber noch gelb, selbst wenn für kurze Zeit ein starker O_2 -Strom eingeleitet wurde. — Auch Jod wird von der gelben Form momentan absorbiert. — Das Gleichgewicht beider Formen ist stark durch die Temperatur beeinflußt; beim Erwärmen verschiebt es sich zugunsten der farbigen, beim Abkühlen zugunsten der farblosen Form. Eine bei 15° orangegelbe Lsg. erscheint bei -63° vollkommen farblos; daß hier keine bloße Hemmung der

Lichtabsorption durch die Kälte vorliegt, zeigt der Vergleich des Triphenylmethyls mit dem ihm nahestehenden Triphenyljodmethan; diese aus der gelben Lsg. stets gelb auskristallisierende Substanz verändert nämlich beim Abkühlen auf -63° seine gelbe Farbe nicht merklich. — In eine farblose Lsg. von Triphenylmethyl kann man bei -63° (schm. Chlf.) 3—4 Min. lang einen rapiden O_2 -Strom einleiten, und doch tritt die Farbe in einer k. filtrierten Lsg. beim Erwärmen wieder auf. Jod wirkt ebenfalls auf eine abgekühlte Triphenylmethylsg. nicht ein.

Für den Nachweis der Sonderexistenz eines farblosen und eines farbigen Triphenylmethyls, für die Best. des Mengenverhältnisses von farbiger und farbloser Form in äth. Lsg. und für die Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der farblosen Form durch Temperaturniedrigung macht Vf. genaue Angaben bezüglich der Ausführung (Vorlesungsverss.). — Durch den Nachweis der Sonderexistenz zweier verschiedener Triphenylmethyl- werden Anschauungen befestigt, die von GOMBERG angedeutet, von TSCHITSCHIBABIN in bestimmter Form geäußert wurden. Unter Zugrundelegung der chinoiden Formel von JACOBSON für die gefärbte Form, läßt sich der Übergang folgendermaßen darstellen:



Bewiesen worden wäre diese Formulierung durch Ableitung der beiden Triphenylmethyl- von den isomeren Mg-Verbb.; die α -Verb. liefert die gefärbte Form, das Entstehen der farblosen aus der β -Verb. hat sich aber nicht nachweisen lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2471—79. 11/7. [30/6.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechnikums.) JOST.

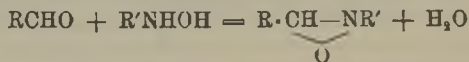
B. Ciusa und A. Terni, *Einwirkung von Hydroxylamin auf die Ketone vom Typus RCH:CHCH:CHCOR.* (Forts. von CIUSA, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 455; C. 1906. II. 1842. In dieser Arbeit ist die Formel des Cinnamalacetophenonhydroxylaminooxims [S. 457] fälschlich zu $C_{17}H_{19}O_2N_2$ statt zu $C_{17}H_{18}O_2N_2$ angegeben worden) Bei der Rk. zwischen Cinnamalacetophenon und Hydroxylamin entstehen außer dem bereits (l. c.) beschriebenen Hydroxylaminooxim und Oxim, die zweckmäßig als α -Verbb. zu bezeichnen sind, noch in geringen Mengen ein β -Hydroxylaminooxim, F. 196°, und ein β -Oxim, F. 139—140°, sowie neben viel Harz ein Körper, F. 124°, unl. in Alkali. Nach pharmakologischen Verss. von R. LUZZATTO kann das Cinnamalacetophenon auch in großen Gaben ohne Nachteil vertragen werden; im Harn finden sich große Mengen sogenannter Harzsäuren. Das α -Cinnamalacetophenonoxim ist etwas giftiger, doch können noch 4—5 g pro Tag vertragen werden; im Harn finden sich neben Harzsäuren größere Mengen Urorosein, was physiologisch sehr interessant, da andere Oxime eine Uroroseinurie nicht hervorbringen.

Sehr giftig ist das α -Cinnamalacetophenonhydroxylaminooxim, offenbar infolge der Ggw. der freien $-NHOH$ -Gruppe, entsprechend dem Phenylhydroxylamin und dem Hydroxylamin selbst.

Experimenteller Teil. Behufs Darst. der Nebenprod. bei der Rk. zwischen Hydroxylamin und Cinnamalacetophenon wurden 100 g des letzteren in alkoh. Lsg. mit 50 g Hydroxylaminchlorhydrat u. 120 g Natriumacetat in A. 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Aus dem Filtrate wurde das α -Hydroxylaminooxim, F. 161°, aus den Mutterlaugen zunächst das α -Oxim, F. 135°, abgeschieden. Beim weiteren Stehen der Mutterlaugen wurden erhalten: a) β -Cinnamalacetophenonoxim, $C_{17}H_{14}$: NOH , weiße Nadelchen (aus A.), F. 139—140°, l. in Alkali in Ggw. von wenig A. mit Gelbfärbung. Benzoylprod., $C_{17}H_{14}$: $NOCOC_6H_5$, nach BAUMANN-SCHOTTEN,

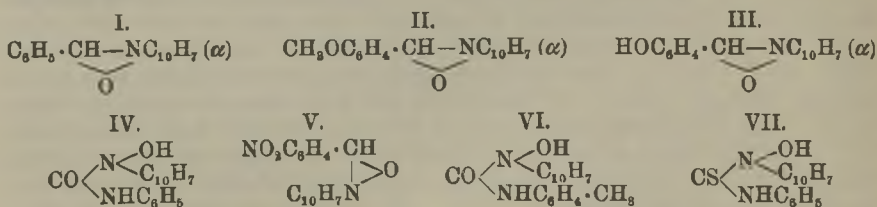
weiße Nadelchen, F. 137° (*Benzoylprod.* des entsprechenden α -Oxims, $C_{17}H_{14}$: $NOCOC_6H_5$, weiße Nadelchen [aus A.], F. 125°); b) durch Behandlung der harzartigen, bräunlichen Fl. mit 10%ig. KOH eine M., weiße Schuppen (aus A.), F. 124°, ferner durch Fällen der alkal. Lsg. mit CO_2 das β -*Cinnamalacetophenonhydroxylamin*oxim, $C_{17}H_{14}$: $NOHNH_2OH$, weiße, kleine Schuppen (aus A.), F. 196°, wl. in A., l. in KOH und in SS. bei Ggw. von A., reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lsg. und ammoniakalische $AgNO_3$ -Lsg. — Aus dem Harn von Kaninchen, denen das α -Oxim gegeben war, wurde das *Urorosein* mit Tierkohle und daraus durch h. A. oder Ä. extrahiert. Die alkoh., stark rubinrote Lsg. zeigte im Spektroskop den charakteristischen Streifen des Uroroseins. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 724—28. 6/6. Bologna. Allgem.-chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Johannes Scheiber, *Über das N- α -Naphthylhydroxylamin.* (Zweite Abhandlung.) (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3055; C. 1904. II. 992.) *N- α -Naphthylhydroxylamin* reagiert im allgemeinen wie die anderen N-Arylhydroxylamine, obwohl es 1 Mol. H_2O enthält. Mit Aldehyden bilden die β -substituierten Hydroxylamine die *Alkylderivate der Isaldoxime (Oxim-N-Äther)*. Mit Phenyliso-



cyanat reagieren die N-Arylhydroxylamine unter Anlagerung und B. von N-Alkyl-oxyharnstoffen: $C_6H_5NCO + RNH(OH) = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(OH)R$.

N- α -Naphthylbenzaldoxim, $C_{17}H_{13}ON$ (I.). Aus molekularen Mengen Naphthylhydroxylamin und Benzaldehyd durch Erwärmen. Gelbliche Krystalle aus Bzl. + Lg. F. 106,5°. Zers. sich allmählich am Licht; ll. in Bzl., zwl. in Ä. u. A., swl. in Lg. — *N- α -Naphthylanisaldoxim*, $C_{18}H_{15}O_2N$ (II.). Aus Anisaldehyd und Naphthylhydroxylamin. Gelbliche Krystalle aus Chlf. + Ä. F. 159°; zwl. in Bzl., A., Ä., unl. in Lg. — *N- α -Naphthylsalicylaldoxim*, $C_{17}H_{13}NO_3$ (III.). Gelbliche Krystallflocken aus Methylalkohol. F. 153°. — *Phenyl- α -naphthyl-oxyharnstoff*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$ (IV.). Aus Naphthylhydroxylamin und Phenylisocyanat in w. A. Weiße Krystalle aus verd. A. F. 126°. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ intensiv blau gefärbt.



In einer Nachschrift teilt **E. Beckmann** noch folgende analoge, von **W. Wortmann** ausgeführte Verss. mit. *N- α -Naphthyl-m-nitrobenzaldoxim* (V.). Aus Naphthylhydroxylamin und m-Nitrobenzaldehyd in der Wärme. F. 147°. — *α -Naphthyl-p-tolyloxyharnstoff* (VI.). Aus Naphthylhydroxylamin u. p-Tolylisocyanat in Bzl. Krystalle aus A. F. 147°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. blau. — *α -Naphthylphenyloxyharnstoff* (VII.). Aus Naphthylhydroxylamin u. Phenylisocyanat in Bzl. Warzenförmige Krystalle. F. 119°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. schwarz. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 74—80. 4/7. Leipzig. Lab. für angewandte Chemie von E. BECKMANN.)

POSNER.

Johannes Scheiber und Paul Brandt, *Zur Kenntnis der N- α -Naphthylaldoxime.*

(Dritte Abhandlung.) Die Vff. untersuchen das Verhalten der *N-α-Naphthylaldoxime* (s. vorstehendes Ref.) gegen verschiedene Reagenzien. Dieselben werden von Mineralsäuren und Alkalien gespalten und liefern neben dem betreffenden Aldehyd Umwandlungsprodukte des Naphthylhydroxylamins, namentlich Azoxy-naphthalin. Eine Addition von Phenylisocyanat ließ sich bisher nicht erreichen. Mit Benzoylchlorid und Acetylchlorid entstanden, wie erwartet *Säurenaphthamide*: $R \cdot CH-NR' \rightarrow R \cdot CO \cdot NHR'$. Bei der Einw. von Benzoesäureanhydrid auf

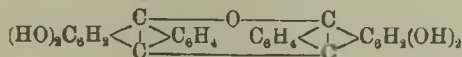
Naphthylbenzaldoxim entstand *N-Benzoyl-1,2-aminonaphthol*. Außer der Säureamidumlagerung muß also eine Oxydation des β -Wasserstoffatoms im Naphthalinring vor sich gegangen sein; außerdem war die B. einer Dibenzoylverb. zu erwarten gewesen. Auch aus Naphthylanisaldoxim entstand wider Erwarten dieselbe Verb. Es wurde erwiesen, daß das Benzoesäureanhydrid die Naphthylaldoxime zunächst in Aldehyd u. Naphthylhydroxylamin spaltet, u. daß letzteres in normaler Weise in ein Aminophenol übergeht. Analog wirkt Essigsäureanhydrid.

Experimenteller Teil. *N-Benzoyl-1,2-aminonaphthol* entsteht aus Naphthylbenzaldoxim oder Naphthylanisaldoxim oder Naphthylhydroxylamin mit Benzoesäureanhydrid bei 110–115°. Weiße Blättchen aus Methylalkohol. F. 248–249°. Erhitzt man *N-Anisoyl-1,2-aminonaphthol* mit Benzoesäureanhydrid auf 200°, so entsteht *N-Anisoyl-O-benzoyl-1,2-aminonaphthol* (F. 191°) u. ein Gemisch von *N-Benzoyl-*mit unverändertem *N-Anisoyl-1,2-aminonaphthol*. Aus Essigsäureanhydrid und Naphthylanisaldoxim entsteht beim Erwärmen *N-Acetyl-1,2-aminonaphthol*. Hellgelbe Blättchen aus verd. Methylalkohol. F. 233,5°. Wird auch aus 1,2-Aminonaphthol und Essigsäureanhydrid erhalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 80–92. 4/7. Leipzig. Lab. für angewandte Chemie von E. BECKMANN.) POSNER.

Johannes Scheiber und Paul Brandt, *Über einige Derivate des 1,2-Aminonaphthols*. Im Anschluß an die vorstehende Unters. wurden noch folgende Verbb. dargestellt. *N-Benzoyl-1,2-aminonaphthol*. Aus 1,2-Aminonaphthol und Benzoesäureanhydrid und Natriumacetat in Eg. beim Kochen. F. 248°. — *Dianisoyl-1,2-aminonaphthol*, $C_{28}H_{21}O_2N$. Krystalle aus Methylalkohol. F. 215°; l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Ä. und PAe. — *N-Anisoyl-1,2-aminonaphthol*, $C_{18}H_{15}O_2N$. Aus der Dianisoylverb. mit alkoh. Natrium. Blättchen. F. 241–243°. — *N-Benzoyl-O-anisoyl-1,2-aminonaphthol*, $C_{25}H_{19}O_4N$. Aus der N-Benzoylverb. u. Anissäurechlorid und NaOH. F. 181°. — *N-Anisoyl-O-benzoyl-1,2-aminonaphthol*, $C_{25}H_{19}O_4N$. Aus N-Anisoylaminonaphthol durch Benzoylierung. F. 189°; l. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Ä. und PAe. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 92–95. 4/7. Leipzig. Lab. für angewandte Chemie von E. BECKMANN.)

POSNER.

Hans von Liebig, *Neue Synthese von Anthracenabkömmlingen*. Schmilzt man die drei *Dioxybenzole* bei 200–300° mit *Mandelsäure* zusammen, so entstehen mit *Resorcin* nur die *Dioxydiphenylmethancarbonsäure*, mit *Brenzcatechin* und *Hydrochinon* aber außerdem noch Farbstoffe, welche *Mesoäther des Dianthranols*:



sind. Sie sind unl. in Sodalg.

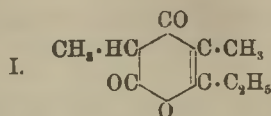
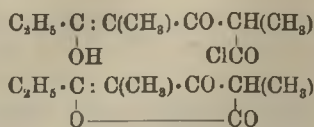
2,3,2',3'-Tetroxydianthranolmesoäther, $C_{28}H_{16}O_6$. Aus Brenzcatechin u. Mandelsäure. Bronzefarbene, vier- und mehreckige Blättchen aus Bzl. F. 264°. Rot l. in Bzl. und A., blau l. in Alkali. — *1,4,1',4'-Tetraoxydianthranolmesoäther*, $C_{28}H_{16}O_6$. Violettrote Nadeln aus Bzl. F. 298°; rot l. in Bzl. und A. Violett l. in Alkali. —

Derivaten desselben. (Biochem. Ztschr. 10. 404—13. 23/6. [12/5.] Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ. Warschau.) BLOCH.

M. Tswett, *Über die Natur des sogenannten „krystallisierbaren Chlorophylls“ (Metachlorophyllins)*. Der Vf. faßt die Ergebnisse der Abhandlung, die schon nach Ber. Dtsch. Bot. Ges. 26 a. 214; C. 1908. I. 1842 angedeutet waren, dahin zusammen, daß das sogenannte „krystallisierbare Chlorophyll“ (WILLSTÄTTER, BENZ, LIEBIGS Ann. 358. 267; C. 1908. I. 1277) (α -Metachlorophyllin nach TSWETT, Arb. d. Naturf.-Ges. Kazan 35. 1901) keine natürliche Komponente des Chlorophylls ist, sondern ein Kunstprod., welches bei der langsamen Extraktion der Blätter vieler Pflanzen unter Einw. noch unbekannter Faktoren des Zellchemismus aus den genuinen Chlorophyllinen entsteht. Momentan hergestellte, also unveränderte Chlorophyllauszüge sind stets frei von genanntem Derivat. In seinem Spektrum vereinigt dasselbe die Absorptionsbänder der Chlorophylline α u. β und ist also als ein Sammelderivat dieser genuinen Farbstoffe zu betrachten. — Wegen der Einzelheiten der Abhandlung, welche in die Kapitel geteilt ist: Geschichtliches, normale und umgekehrte KRAUSsche Rk., unverändertes Chlorophyll gibt immer eine normale KRAUSsche Rk., Entstehungsbedingungen des Metachlorophyllins, ist Metachlorophyllin eine einheitliche Substanz? und Beziehungen des α -Metachlorophyllins („krystallisierbares Chlorophyll“) zu den genuinen Chlorophyllinen, sei auf das Original verwiesen. (Biochem. Ztschr. 10. 414—25. 23/6. [12/5.] Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ. Warschau.) BLOCH.

M. Tswett, *Das neue System der sogenannten Chlorophyllderivate*. Da im Blattgrün kein Reinchlorophyll existiert, sondern darin zwei fluoreszierende Chlorophylline vorhanden sind, so ist der Stammbaum der sogen. Chlorophyllderivate ein diphyletischer und nicht, wie man bisher glaubte, ein monophyletischer. Der Vf. skizziert das dem jetzigen Tatsachenbestand entsprechende System in seinen hauptsächlichsten Zügen in einem Schema, das besonders die genetischen Beziehungen hervorhebt. Es sei seinetwegen auf das Original verwiesen. — Am Schlusse sagt der Vf., daß WILLSTÄTTER für das Wort Chlorophyllin kein Prioritätsrecht auf seiner Seite habe. (Biochem. Ztschr. 10. 426—29. 23/6. [12/5.] Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ. Warschau.) BLOCH.

E. Wedekind und **J. Hausermann**, *Pyrononsynthesen mit Hilfe der Tertiärbasenreaktion*. I. Studien über Kondensationsprodd. aus Säurehaloiden. 3. Mitteilung. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1631; LIEBIGS Ann. 323. 247; Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte 1904. II. 81; C. 1906. II. 25; 1902. II. 786; 1906. I. 369.) Bei der Einw. von Tertiärbasen auf Säurehaloide entstehen zunächst Ketene (STAUDINGER), die sich dann weiter zu Pyrononen polymerisieren. So liefert bei der Tertiärbasenrk. Propionylchlorid ein Kondensationsprod. von der dreifachen Molgröße des zuerst gebildeten Monomethylketens, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CO}$; die Verb. hat den Charakter einer schwachen S. und spaltet beim Erhitzen mit KOH unter Druck Propionsäure ab. Nähere Unterss. führen zu der Annahme, daß ein Pyrononabkömmling ohne sauerstoffhaltige Seitenkette vorliegt. Eine solche Verb. könnte auch durch eine trimolekulare Rk. gebildet werden, indem der zur HCl-Abspaltung erforderliche H nicht derselben Molekel, sondern einer zweiten und dritten entnommen wird. Nach Entnahme von 2HCl aus 3 Molen Propionylchlorid hätte man das β, δ -Ketonsäurechlorid, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCl}$, das dann unter partieller Enolisierung und HCl-Abspaltung den Pyronring liefert:



Auf Grund des Studiums einer analogen Verb. aus Phenylacetylchlorid teilen Vf. der Substanz die Formel I. zu. Derartige einfache Pyrononhomologe sind bisher nicht bekannt.

Zur Darst. des α' -Äthyl- β , β' -dimethylpyronons, $(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O})_3$ (I.), löst man *Tripropylamin* in Lg., setzt portionsweise *Propionylchlorid* in Lg. unter Schütteln u. Kühlung zu und erhitzt zum Schluß 2 Stunden auf dem Wasserbade. Die Substanz bildet monokline (FOCK) Krystalle aus wenig sd. W., Bzl. oder Ä.; F. 151°; absolut farblos erhält man den Körper aus Ä. durch PAe.; ll. in A., Ä., Chlf., Eg.; etwas schwerer in Bzl.; l. in h. W.; unl. in Lg. Heißes W. liefert beim Erkalten meßbare, Eg. bei langsamem Verdunsten besonders schön ausgebildete Krystalle. Die Mol.-Gew.-Best. geschah nach der kryoskopischen Methode in Eg., bezw. Phenol. In w. Alkalien löst sich das Äthyl-dimethylpyronon ziemlich leicht u. fällt beim Ansäuern wieder aus, falls die Lsg. nicht zu verd. ist. Beim Erhitzen mit Alkali unter Druck erhält man neben *Propionsäure* ein Öl, dessen Kp. auf Diäthylketon hinweist. Eine Lsg. von Br in Eg. wird durch eine essigsäure Lsg. des Pyronons sofort entfärbt; FeCl_3 erzeugt in der wss. Lsg. schwach violettbraune Färbung, die bald hellgelbbraun wird. Phenylhydrazin und FEHLINGSche Lsg. sind ohne Einw. — Die Umsetzung zwischen Propionylchlorid u. Tripropylamin ist insofern fast quantitativ, als nahezu die berechnete Menge Tripropylaminhydrochlorid (F. 135°) erhalten wird; an festem Kondensationsprod. ist die Ausbeute indessen minimal. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2297—2302. 11/7. [12/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

C. Tanret, *Über das Ergosterin und Fungisterin*. Nach neueren Beobachtungen des Vf. ist das Ergosterin des Mutterkorns (Journ. Pharm. et Chim. [5] 19. 225; C. 89. I. 421) von einem zweiten, krystallinischen, dem Ergosterin sehr nahe stehenden Körper, dem Fungisterin, begleitet. Eine Trennung dieser beiden Körper wird durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. erreicht. Da das bisher mit Ergosterin bezeichnete Prod. zu etwa $\frac{1}{10}$ aus Fungisterin besteht, ist eine Korrektur der früheren Angaben notwendig geworden. — *Reines Ergosterin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{49}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, nicht verwitternde, monokline Blättchen aus h. 95% ig. A. oder ebensolche Nadeln aus wasserhaltigem Ä., die erst bei 105° völlig wasserfrei werden und sodann das Mol. W. aus der Luft rasch wieder aufnehmen, F. 165° (MAQUENNEScher Block), l. in 36 Tln. sd., 526 Tln. k. 95% ig. A., in 50 Tln. Chlf. von 18°, in einigen Tln. h. Chlf. unter teilweiser Entwässerung, in 28 Tln. sd. wasserfreiem Ä., in 50 Tln. wasserfreiem Ä. von 20°, in 50 Tln. sd. wasserhaltigem Ä., in 112 Tln. wasserhaltigem Ä. von 20°, $[\alpha]_D = -126^\circ$ in Chlf., $-105^\circ 5'$ in Ä. — *Essigester*, $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{OCOCH}_3$, F. 180,5°, $[\alpha]_D = -91^\circ 8'$. — *Ameisensäureester*, $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{OCOH}$, F. 161,5°, $[\alpha]_D = -97^\circ 9'$.

Fungisterin, $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, nicht verwitternde, monokline, dem Ergosterin ähnliche Krystalle, die über H_2SO_4 ihr Krystallwasser weniger energisch festhalten, als das Ergosterin, F. 144° (MAQUENNEScher Block), $[\alpha]_D = -22^\circ 4'$ in 2% absol. A. enthaltendem Chlf., $-12^\circ 9'$ in Ä., l. in 18 Tln. sd. u. 187 Tln. k. 95% ig. A., in 23 Tln. wasserfreiem Ä. von 22°, l. in Chlf. zu einer milchigen Fl., nach Verlust von 90% seines Krystallwassers klar l. in 10 Tln. Chlf. von 20°. Das Fungisterin ist wie das Ergosterin ein einwertiger A. — *Essigester*, $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{OCOCH}_3$, F. 158,5°, $[\alpha]_D = -15^\circ 9'$ in Chlf., $-10^\circ 8'$ in Ä.

Die vom Vf. früher für das Ergosterin angegebenen Farbenrkk. gelten auch für das Fungisterin zur Unterscheidung vom Cholesterin. Zur Unterscheidung des

Fungisterins vom Ergosterin dient folgende Rk. Bringt man einige Bruchstücke von Fungisterin mit einigen Tropfen 90%ig. H_2SO_4 zusammen, so färbt sich diese nach einigen Sekunden rubinrot, nach einigen Min. violettrot, während Ergosterin unter den gleichen Bedingungen erst nach einer Minute eine schmutzige Färbung liefert. — Das Ergosterin u. Fungisterin oxydieren sich langsam an der Luft, wobei sie sich färben u. einen Geruch annehmen. — Die von GÉRARD aus verschiedenen Familien der Cryptogamen isolierten *Cholesterine* scheinen, soweit ihr $[\alpha]_D$ zwischen -22 u. 126° (wasserfrei -132°) liegt, aus Fungisterin und Ergosterin zu bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 75—77. [6/7.*]) DÜSTERBEHN.

Herm. Hildebrandt, *Zur Frage der Schwefelwasserstoffbildung aus Eiweiß und Schwefel*. Nach RÖSING (Diss. Rostock 1891) sollen *Antiseptica*, falls sie nicht das Eiweiß fällen, ohne Einw. auf die B. von H_2S aus Eiweiß und S sein. Dagegen vermißt der Vf. beim Tannothymal — einem Kondensationsprod. aus Thymol, Formaldehyd und Tannin, dem eiweißfällende und adstringierende Wrkkg. zukommen — und beim Tannin selbst die Eigenschaft, jenen Vorgang aufzuheben, ebenso wie HEFFTER beim Phenol (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 213; C. 1904. I. 1014). Aus einer verd. Eiweißlg. wird durch einen Zusatz von 0,06% Sublimat eine nicht unbeträchtliche Menge von durch $HgCl_2$ verändertem Eiweiß abgeschieden; ein Teil bleibt in Lsg., das klare Filtrat bildet jedoch durch die Ggw. des $HgCl_2$ aus zugesetztem S keinen H_2S mehr. Fällt man das in Lsg. gegangene Eiweiß mit A. aus und befreit es so von Sublimat, so ist ihm auch jetzt die Fähigkeit, S in H_2S überzuführen, verloren gegangen. Es macht also nicht die Eigenschaft einer Substanz, Eiweiß zu fällen, das Eiweiß unfähig, den S zu reduzieren, vielmehr kommen nebeneinander und unabhängig voneinander in Betracht die eiweißfällende und die das Eiweiß chemisch wesentlich verändernde Wrkg., welche im Falle des Sublimats beide zusammentreffen. Dementsprechend hebt nachträglicher Zusatz von Sublimat zu dem durch Tannin gefällten Eiweiß dessen Wrkkg. auf den S auf. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 409—10. Juni. Pharmakol. Inst. Halle a. S.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

Henri Coupin, *Einfluß der Ameisensäuredämpfe auf die Vegetation des Rhizopus nigricans*. Die sogen. Mistbeetameisen erzeugen im Inneren ihrer Nester eine Art Dünger, auf welchem sich die Pilze entwickeln, welche ihnen zur Nahrung dienen. Diese Pilze bilden in den Nestern nur Mycelien, Sporenträger dagegen erst außerhalb der Nester. Daß diese Unfruchtbarkeit der Pilze auf die Wrkg. der in den Nestern befindlichen Dämpfe zurückzuführen ist, ergibt sich aus dem Verhalten des *Rhizopus nigricans* gegen Ameisensäuredämpfe. Die Vegetation dieses Pilzes wird durch Ameisensäuredämpfe sehr ungünstig beeinflusst, besonders der Fortpflanzungsapp., welcher sogar völlig verschwinden kann, ohne daß jedoch das Mycelium abstirbt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 80—81. [6/7.*]) DÜSTERB.

F. Bottazzi, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an tierischen Flüssigkeiten*. I. Die „Ausflußzeit“ des Blutserums einiger Meeres- und Landtiere. Der Vf. benutzt OSTWALDS Viscosimeter, gibt aber nicht die Werte der inneren Reibung, sondern nur die Ausflußzeiten an; der App. wird mit dest. W. und mit Meerwasser geeicht (15—20°). Die Fil. sind stets bis zur vollständigen Klarheit filtriert. Die größere Viscosität mancher Fil., von einem größeren Gehalt an Kolloiden herrührend, fordert andere Gefäßbildung, ermöglicht kompliziertere Rkk. im Tier-

leibe etc. Der Vf. untersucht die Körperflüssigkeit, bezw. das Blut von Aktinien, Würmern, Seeigeln, Holothuriern, Mollusken, Tintenfischen, Hummern etc. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 707—17. 6/6.* Neapel. Physiol. Lab. d. Zool. Station.)
W. A. ROTH-Greifswald.

A. J. Carlson und J. G. Ryan, *Die Diastase im Speichel der Katze*. Auf Grund eingehender Verss. konnten Vff. feststellen, daß die Diastase des Katzenspeichels nur die aus dem Blute und der Lymphe zusammen mit anderen Blut- u. Lymphbestandteilen übergetretene Diastase ist. (Amer. Journ. Physiol. 22. 1—15. 1/6. Univ. Chicago. Hull. Physiolog. Lab.)
BRAHM.

A. J. Carlson, J. B. Greer und A. B. Luckhardt, *Beiträge zur Physiologie der Lymphe*. V. *Der Überschuß der Chloride in der Lymphe*. Durch Verss. an Pferden konnten Vff. nachweisen, daß die Lymphe einen höheren Chlorgehalt aufweist als Serum. Der Chlorgehalt im Hundeserum zeigt unter leichter u. schwerer Anästhesie im Vergleich mit normalem Serum keine Steigerung. Bei Hunden ist die osmotische Konzentration vor der Anästhesie niedriger als die der Nackenlymphe, die während leichter Anästhesie aufgefangen wurde. Der höhere Chlorgehalt der Lymphe scheint den Unterschied in der osmotischen Konzentration zu erklären. Der Überschuß von Chloriden in der Lymphe läßt nach Ansicht der Vff. die Lymphfiltration und Transudationstheorien unhaltbar erscheinen. (Amer. Journ. Physiol. 22. 91—103. 1/6. Chicago. Univ. Hull. Physiolog. Lab.)
BRAHM.

A. J. Carlson, J. B. Greer und F. C. Becht, *Beiträge zur Physiologie der Lymphe*. VI. *Die lymphtreibende Wirkung der Lymphe*. Im Anschluß an die Arbeiten von A. J. CARLSON, J. B. GREER und A. B. LUCKHARDT (vgl. vorst. Ref.) stellten Vff. eine Reihe von Verss. an über den Einfluß von intravenösen Injektionen tierischer Lymphe. Es wurde ein gesteigerter Lymphfluß konstatiert. Vff. lassen aber die Frage offen, ob aus den Verss. geschlossen werden kann, daß beim normalen Tier die Lymphe dem Blute Stoffe zuführt, die, wenn wieder den Geweben zugeführt, eine Steigerung der Lymphproduktion bedingen, da ja die Versuchsbedingungen wesentlich von den natürlichen Vorgängen verschieden sind. Einzelheiten siehe im Original. (Amer. Journ. Physiol. 22. 104—115. 1/6. Chicago. Univ. Hull. Physiolog. Lab.)
BRAHM.

Friedrich W. Fröhlich, *Zur Thermodynamik der Muskelkontraktion*. Der Vf. wendet sich scharf gegen BERNSTEIN (cf. S. 86), der die Verss. anderer Forscher falsch interpretiert hat; auch BERNSTEINS eigene Verss. lassen sich anders erklären. Die Zunahme der Muskelleistung bei der Abkühlung (30—0°) ist genau wie bei der Ermüdung u. der Kohlensäurewrgk. nur eine scheinbare, der Temperaturkoeffizient der mechanischen Energie ist genau wie der der chemischen Energie ein positiver. Die Einzelheiten der Arbeit haben keinerlei chemisches Interesse. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 596—604. 8/7. Göttingen. Physiolog. Inst. der Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Graham Lusk, *Der Einfluß von Kälte und mechanischer Bewegung auf die Zuckerausscheidung bei Phlorrhizinglucosurie*. Vf. setzte mit Phlorrhizin behandelte Hunde der Kälte aus und ließ dieselben mechanische Arbeit verrichten und konstatierte einen erhöhten Fettstoffwechsel. Das Verhältnis von Dextrose: N blieb das gleiche. Auch bei hungernden Hunden zeigte sich keine Änderung, ausgenommen die Möglichkeit, daß das Körperglykogen sich in Glucose umwandelt. Vf. schließt aus seinen Verss., daß Zucker im Stoffwechsel sich nicht vom Fett ableitet. (Amer.

Journ. Physiol. 22. 163—73. 1/6. Physiolog. Lab. of the Univ. and Bellevue Hospital. Medical College.) BRAHM.

Graham Lusk, *Die Bildung von Zucker bei Phlorrhizinglucosurie nach Eingabe von Glutaminsäure*. Vf. stellte fest, daß Glutaminsäure durch intravenöse Injektion an Hunden mit totaler Phlorrhizinglucosurie in Dextrose übergeführt wird. 5 g Säure (= 0.47 g N) ergaben eine Steigerung in der Zuckerausscheidung von wenigstens 3,38 g. (Amer. Journ. Physiol. 22. 174—78. 1/6. Physiolog. Lab. of the Univ. and Bellevue Hospital. Medical College.) BRAHM.

Stanley B. Benedict, *Der Einfluß von Salzen und Nichtelektrolyten auf das Herz*. Vf. teilen neue Erfahrungen mit über den Einfluß von Calcium- u. Natriumsalzen auf die Herztätigkeit, besonders die Herzmuskeln. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 22. 16—31. 1/6. Cincinnati. Univ. Biolog. Lab. and Yale Univ. Sheffield Lab. of Physiol. Chem.) BRAHM.

C. H. Neilson und O. P. Terry, *Der Einfluß von Kaliumjodid auf die Aktivität des Ptyalins*. Durch Verss. konnten Vf. nachweisen, daß Kaliumjodid eine deutlich erkennbare beschleunigende Wrkg. auf das Ptyalin hat. Sowohl bei normalem Speichel ließ sich dies im Reagensglas nach Zusatz von KJ feststellen, als auch in dem Speichel von Patienten, welche Kaliumjodid eingenommen hatten. Kleine Kaliumjodidmengen wirken stärker als größere Dosen. Die beschleunigende Wrkg. scheint durch eine katalytische Rk. bedingt zu sein. (Amer. Journ. Physiol. 22. 43—47. 1/6. St. Louis. Univ. School of Medicine and the Snodgrass Lab. Physiolog. Lab.) BRAHM.

R. S. Lillie, *Die Beziehungen der Ionen zu den kontraktile Prozessen. III. Die Hauptbedingungen der Faserkontraktilität*. Im Verfolg früherer Arbeiten (Amer. Journ. Physiol. 21. 200—20: C. 1908. I. 1723) stellt Vf. nachstehende Theorie auf. Die elektromotorischen Eigenschaften der kontraktile Elemente stehen mit der OSTWALD-BERNSTEIN'schen Membrantheorie im Einklang. Die Oberflächenschicht ist für die Kationen eines Elektrolyts permeabel, nicht dagegen für die Anionen. Hierdurch entsteht die typische, physiologische Polarisation der Superficialschicht, nach außen positiv, nach innen negativ. Durch Einflüsse, welche die Permeabilität erhöhen und den Durchgang der Anionen ermöglichen, wird der polare Zustand verringert oder aufgehoben. Hierdurch wird eine Schädigung oder der Tod bedingt. Reizungen wirken ähnlich. Nach Verschwinden der Reize tritt wieder ein polarer Gleichgewichtszustand ein. In diesem Zustand ist das Innere der Superficialschicht negativ geladen, bedingt durch einen Überschuß an Anionen. Dieser Zustand überträgt sich auch auf die benachbarten Kolloide. Auch wird hierdurch die normale, klare Durchsichtigkeit des lebenden Protoplasmas bedingt. Während der Depolarisation verschwindet der Anionenüberschuß, die Kationen vermehren sich stark und die Kolloide neigen zur Koagulation. Die Koagulation der interzellularen Kolloide nach dem Tode wird durch die permanente Depolarisation bedingt. Eine ähnliche, nur vorübergehende Wrkg. in kontraktile Geweben tritt bei der normalen Kontraktion ein, nur wird der polare Zustand nach Aufhören des Reizes sofort wieder regeneriert. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 22. 75—90. Woods Hole Marine. Biological Lab. and Pennsylvania. Univ. Lab. of Physiol. Zoology.) BRAHM.

A. P. Winogradow, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung einiger Medikamente auf die Gallensekretion*. An Hunden mit Dauerfisteln der Gallenblase

stelle Vf. eine Anzahl von Verss. an über den Einfluß verschiedener gallentreibender Stoffe auf die Quantität und Beschaffenheit der Galle. Zuerst wurde die normale Gallensekretion festgestellt. Zur Prüfung kamen Salicylsäure, Provenceöl, Eunatrol, (Natrium oleinicum), Galle, Ovogal u. Karlsbader Wasser. Salicylsäure vermehrt die Quantität der abgesonderten Galle um 20–80%, steigert die absolute Tagesquantität der festen Stoffe um 19–30%, vermindert den Gehalt an festen Stoffen um 19–43% u. vermindert den Gehalt an A. l. Stoffen um 15–45%. Provenceöl hat einen unbedeutenden, gallentreibenden Effekt und zeigt eine nicht beständige Wrkg. Beim Gebrauch von Eunatrol bleibt der absolute Gehalt an festen Stoffen normal und fällt um 15%. Der Prozentgehalt an festen Stoffen fällt um 8–21%. Der Prozentgehalt an A. l. Stoffen wird manchmal etwas größer. Getrocknete Galle vermehrt die Quantität der abgesonderten Galle u. deren feste Stoffe um 12–25%, ohne Änderung der Zus. der Galle. Ovogal vermehrt die Quantität der festen und flüssigen Bestandteile um 19–40%, ohne die Zus. zu ändern. Karlsbader Wasser wirkt auf die Gallensekretion deprimierend ein. Die Quantität der Galle wird um 12–25% geringer, der absolute Gehalt an festen Stoffen wird um 13–18%, die A. l. Stoffe um 12–27% kleiner. Im Gegensatz zu den übrigen gallentreibenden Mitteln verminderte Karlsbader Wasser die Quantität der sezernierten Galle. Die Anwendung des Karlsbader Wassers bei Lebererkrankungen wird durch die experimentellen Beobachtungen gestützt. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. *Physiol. Abt.* 1908. 313–61. 22/7. Odessa. Kaiserl. Neurussische Univ. Therapeut. Fakultätsklinik. Lab. des Prof. S. W. LEWASCHEW.) BRAHM.

P. Schatilow, *Die Nierensekretion im Lichte der Adrenalinwirkung*. Aus den mit Kaninchen ausgeführten Versuchen folgert Vf., daß die Urinmenge bei zunehmender Vergiftung mit Adrenalin zunimmt, ebenso die Ausscheidung der festen Stoffe, besonders der N-haltigen. Toxische Dosen bedingen eine Vermehrung des Urins, Verdünnung desselben, Glucosurie, Albuminurie und Abmagerung der Tiere. Subcutane Injektionen erfordern gegenüber intravenösen enorm große Dosen. Eine prinzipielle Verschiedenheit hinsichtlich der Harnausscheidung scheint nicht zu bestehen. Die nicht toxische Vergiftung mit Adrenalin wirkt auf die Harnausscheidung entweder vermehrend oder vermindern. Trotz der Vermehrung der Harnausscheidung wirkt die toxische Vergiftung auf die Bestandteile des Harns und des Organismus verschieden. Die Verschiedenheit in der Wrkg. des Adrenalins hängt mit Verschiedenheiten in der Ausscheidung des Harns zusammen, welche die Kaninchen ohne Differenz der äußeren Lebensbedingungen bloß durch innere Veränderungen zeigen. Alle Kaninchen hatten anfangs bei Grasfutter schwach sauren oder alkalischen Harn, bei Haferfütterung und längerem Aufenthalt im Käfig verminderte sich dessen Menge, während D. und Acidität zunahm. Adrenalin wirkt bei dem einen Kaninchen auf die Glomeruli vergrößernd ein, bei anderen verkleinernd, bei einem erhält es die Farbstoffe der Kerne der Epithelien der gewundenen Kanälchen, bei dem anderen zerstört es dieselben. Das Adrenalin hat verschiedene Angriffspunkte, die direkt oder indirekt auf die Bestandteile der Niere u. daher auch auf die Harnabsonderung wirken. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. *Physiol. Abt.* 1908. 213–36. 22/7. Zürich. Physiolog. Inst.) BRAHM.

Worth Hale und Casriel Fishman, *Die Ausscheidung von Bromiden durch die Nieren*. Die Ausscheidung von Bromiden beim Menschen wird nach einer einmaligen Dose stark verlangsamt, immerhin weniger ausgedehnt, als nach fortgesetzten Gaben. Dies erscheint in Anbetracht der nahen chemischen Verwandtschaft mit den Jodiden auffallend, da letztere bedeutend schneller ausgeschieden werden. Die Menge des ausgeschiedenen Bromids steht zu der Größe der Diurese in keiner Be-

ziehung. Das Calciumbromid wird ungefähr in derselben Zeit ausgeschieden wie das Natriumbromid. Zur Best. der kleinen Br-Menge neben viel Cl diente die CLASSENSche Methode, die darauf beruht, daß aus Gemengen von Chloriden und Bromiden durch Kaliumdichromat und H_2SO_4 des Br früher in Freiheit gesetzt wird als das Cl. (Amer. Journ. Physiol. 22. 32—42. 1/6. Michigan. Univ. Pharmacol. Lab.)

BRAHM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. W. Beijerinck, *Milchsäuregärung in der Milch*. Hinsichtlich der Temp. kann man in *Milch* 3 aerobe *Bakterienflore*n unterscheiden, eine kryophile (5—20°), eine mesophile (20—35°) u. eine thermophile (35—42°). Die charakteristischsten der kryophilen Mikroben gehören der Sammelspezies *Bacillus aromaticus* an. Hält man die Milch unter Luftabschluß, so können 3 Gärungen eintreten, die des *Aerobacter coli* u. *aerogenes*, eine Buttersäure- u. eine Milchsäuregärung. Milchsäurebakterien enthalten niemals Katalase. In nicht gelüfteter Milch können, je nach der Temp., 3 Arten von *Milchsäuregärungen* sich einstellen: bei niederer Temp. die schleimige Gärung (*Lactococcus hollandiae*), bei mittlerer die gewöhnliche Milchsäuregärung durch *Lactococcus* und bei höherer Temp. eine andere durch *Lactobacillus*. Die selektive Kultur der Bakterien der schleimigen Gärung gelingt, wenn man Preßhefe bei 15—18° in Malzextrakt kultiviert u. dann in gekochte Milch von 25—30° überführt. Der mit dieser Gärung erzielbare Säuretiter übersteigt nicht 5 cem n. S. pro 100 cem. Die selektive Kultur des *Lactococcus lactis* gelingt, wenn man Milch bei 20—25° in geschlossener Flasche sauer werden läßt und wiederholt überträgt. Höchster Säuregrad etwa 8 cem n. S. pro 100 cem. Den *Lactobacillus* erhält man am besten, wenn man Milch unter Luftabschluß bei 37—40° erhält u. die gärende Probe in über 30° warme, gekochte Milch überträgt. Der Säuretiter kann 23 cem n. S. pro 100 cem erreichen. — Die Milchsäurebakterien sind sehr variabel. Hoher oder niederer Sauerstoffdruck und eine oberhalb des Wachstumsoptimums liegende Züchtungstemp. sind die Faktoren, welche die Variation erblich machen können. Es existiert kein einschneidender Unterschied zwischen den Bakterien unserer und der orientalischen Milch (*Yoghurt, Maya etc.*). (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 13. 356—78.)

MEISENHEIMER.

Trillat und Sauton, *Untersuchung über die Rolle der Hefen bei der Aldehydifizierung des Alkohols*. (Vgl. S. 186.) Vff. stellten eine Reihe von Verss. zur Aufklärung folgender Fragen an: 1. Wird die Aldehydbildung von der lebenden Zelle hervorgerufen? — 2. Ist die Aldehydbildung auf die Zelle oder eine Oxydase der Hefe zurückzuführen? — 3. Tritt eine analoge Aldehydbildung auch bei anderen Alkoholen ein? — 4. Bleibt die Oxydation beim Aldehyd stehen? — Die Ergebnisse waren folgende: Die Aldehydifizierung des A. erreicht in Ggw. der lebenden Zelle ihr Maximum; die Erscheinung nimmt beträchtlich an Intensität ab, wenn die Hefe durch Hitze oder Antiseptica getötet ist. Der Hefenpreßsaft ruft eine Oxydation des A. nicht hervor. Bei den anderen Alkoholen tritt eine analoge Aldehydbildung unter den gleichen Versuchsbedingungen nicht ein. Die Ggw. der Hefen erhöht die Esterifizierungsgeschwindigkeit.

Pro 100 g A. entstanden in Ggw. lebender Hefe 1100 mg, in Ggw. abgetöteter Hefe weniger als 100 mg Acetaldehyd, wenn die Abtötung durch Erhitzen auf 120° oder durch Salicylsäure oder NaF erfolgt war, dagegen nur Spuren, bezw. gar kein Aldehyd, wenn Formol, bezw. $HgCl_2$ verwendet worden war. In 5 l 10%ig. A. bildeten 100 g Hefe 800 mg, 200 g Hefe 1100 mg, 2000 g Hefe 100 mg Aldehyd,

andererseits erzeugten 200 g Hefe in 5 l 25%ig. A. 800 mg, in 5 l 50%ig. A. 600 mg, in 5 l reinem A. 500 mg Aldehyd. Überschüssiger A. wirkt also als Antisepticum, und eine sehr große Menge von Hefe begünstigt die Aldehydbildung nicht. — Die Esterbildung tritt nicht sofort, sondern erst mit dem Verschwinden des Aldehyds ein; das Estermaximum entspricht also dem Aldehydminimum. Anscheinend bildet sich die zur Esterifizierung notwendige Essigsäure durch Oxydation des Aldehyds. — Das Verschwinden des Aldehyds ist wie dessen B. nur auf die Wirkung der lebenden Hefe zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 77—80. [6/7.*])

DÜSTERBEHN.

James Francis Abbot und **Andrew Creamore Life**, *Galvanotropismus bei Bakterien*. Wenn man Reinkulturen von *Bacillus termo*, *Bacillus subtilis* u. *Bacillus typhi*, in einem neutralen Medium einem äußerst schwachen galvanischen Strom aussetzt, bilden sich deutliche Ansammlungen an der Kathode. Durch Hitze sterilisierte, bewegliche oder unbewegliche Bakterien zeigen dieses Verhalten nicht. Durch Änderung der Pole ändert sich die Ansammlung. In sauren Medien gezüchtete Bakterien wandern zur Kathode, in alkalischen Medien gezüchtete zur Anode. (Amer. Journ. Physiol. 22. 202—6. 1/6. Washington. Univ.) BRAHM.

H. Dunschmann, *Versuche über die Ernährung des Typhusbacillus*. In Übereinstimmung mit früheren Resultaten wird festgestellt, daß die Nutrose ein gutes Nährmaterial für den *Typhusbacillus* ist, sein Wachstum wird aber dadurch nicht vermehrt. Taurocholsaures Natrium erhöht die Wachstumsfähigkeit des *Typhusbacillus* beträchtlich, glykocholsaures Natrium wirkt ebenso stark hemmend. Das Malachitgrün ist für den *Typhusbacillus* bei einer Verdünnung von 1 : 3333 antiseptisch. Für das *Bacterium coli* ist die Nutrose kein Nährmaterial, taurocholsaures und glykocholsaures Natrium hemmen das Wachstum. Diese Hemmung wird durch Zugabe von Malachitgrün (1 : 3333) nicht verstärkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1175—77. [1/6.*])

GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Kutteneuler, *Chemie der Nahrungs- und Genußmittel*. Jahresbericht über die Fortschritte im Jahre 1907. (Chem.-Ztg. 32. 693—95. 22/7. 709—11. 25/7. 720—21. 29/7.)

BLOCH.

Muntz und Trillat, *Ursprung und Schwankungen der Sulfate im Bier. Deutung der Analysenresultate*. Mit Rücksicht darauf, daß der SO_4 -Gehalt der Biere ganz erheblich schwankt, untersuchten Vf. die durch besonders hohen SO_4 -Gehalt auffallenden englischen Biere (Pale-ale, Stout) und deren Rohprodd. (Wasser, Malz, Hopfen etc.). Der Gesamtgehalt an SO_4 ergibt sich danach aus der Summe der in den einzelnen Bestandteilen enthaltenen Mengen; besonders das W. jener Gegenden ist sehr gipsreich. Eine Menge von 2 g Schwefelsäure, als K_2SO_4 ausgedrückt, muß als normal angesehen werden; auch etwas größere Mengen können nicht von Bedeutung sein, da eine Schädlichkeit der Sulfate nicht nachgewiesen ist. Dagegen ist die Menge der vorhandenen freien SO_2 gesetzlich zu begrenzen. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 253—60. 15/7.)

DITTRICH.

M. P. Neumann und **P. Salecker**, *Über den Einfluß diastasereicher Malzpräparate auf die Backresultate*. Auf Grund praktischer Backverss. schließen Vf., daß Malzmehle aus Weizen und Gerste und Malzextrakte einen deutlichen Einfluß auf die Teiggärung hervorrufen, indem dieselben das Gebäckvolumen ver-

größern, ohne die Güte der Backware nachteilig zu beeinflussen. Bedingt wird dieser Einfluß durch den Gehalt an diastatischen Fermenten. Auch durch Zucker läßt sich eine Vergrößerung des Gebäckvolumens herbeiführen, jedoch ist dieselbe geringer als die durch Malzpräparate erzielte. Vf. glauben zu der Annahme berechtigt zu sein, daß neben amylytischen auch proteolytische Fermente bei der Teiggärung eine Rolle spielen. Die verschiedenen Mehle verhalten sich den diastase reichen Malzpräparaten gegenüber verschieden. Der variierende Gehalt an den durch die gebräuchlichen Analysenmethoden zu ermittelnden Bestandteile des Mehles hat keinen Einfluß auf das verschiedene Verhalten der Mehle. Es könnte scheinen, daß besonders die Mehle mit höherem Klebergehalt zur Volumenvermehrung der Gebäcke geeignet sind, wenn durch die Malzpräparate für eine günstig verlaufende Gärung gesorgt ist. Die Menge des Klebers hat ohne Zusatz der Malzpräparate für die Gebäckgröße keine Bedeutung. Ein Zusatz der Malzpräparate bedingt keine Hefeersparnis, wenigstens nicht, wenn das Weizenkleingebäck ohne Bereitung von Hefestück oder Vorteig hergestellt wird. (Landw. Jahrb. 37. 857 bis 872. 15/7. Berlin. Versuchsanstalt für Getreideverarbeitung. Chem. Abt. u. Abt. f. Versuchsbäckerei.) BRAHM.

Casadevante, Vorkommen von Cyanwasserstoffsäure in Bonbons. Vf. konnte in Bonbons, sogenannte Caramel des Alpes, welche schwere Vergiftungserscheinungen hervorgerufen hatten, neben Benzaldehyd und Nitrobenzol auch Blausäure nachweisen. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 269. 15/7. St. Sebastian. Municipal-Lab.) DITTRICH.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Rubens, Über die Dispersion von Steinsalz und Sylvin für lange Wellen. PASCHEN hat kürzlich eine Reihe von Messungen über die Dispersion des Steinsalzes und Sylvins für lange Wellen mitgeteilt, die mit den älteren Verss. des Vfs. über diesen Gegenstand nicht übereinstimmen (S. 191). Diese Differenzen beruhen jedoch nur auf einigen kleinen Rechenfehlern, so daß tatsächlich die Ergebnisse des Vfs. durch die neuere Unters. gut bestätigt werden. (Ann. der Physik [4] 26. 615—21. 7/7. [26/5.]) SACKUR.

F. Zambonini, Über ein Idokrasvorkommen aus dem Susatale. Krystallographische Beschreibung des von COSSA (Atti d. R. Accad. delle scienze di Torino 18. 539. 1884) analysierten Mineral. Es wurde gefunden: $a:c = 1:0,5371$. Die Farbe wechselt und mit ihr der Pleochroismus, nicht aber die Winkel oben und unten am nämlichen Krystall. (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 143—54. 14/7. Neapel.) ETZOLD.

E. Erdmann, Die Entstehung der Kalisalzlagerstätten. Der Vf. wendet sich in diesem auf dem IV. deutschen Kalitag zu Nordhausen gehaltenen Vortrag gegen die auf dem X. Allgemeinen Deutschen Bergmannstage vorgelegte Festschrift, welche das gleiche Thema behandelt, und in welcher die „Barrentheorie“ verteidigt wird, weist deren Haltlosigkeit nach und gibt eine neue, die sich hauptsächlich auf chemische Unters. stützt, die geologischen aber nicht vernachlässigt. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1685—1703. 7/8.) MEUSSER.

H. E. Boeke, Physikalisch-chemische und mineralogische Studien über das Vorkommen von Brom und Jod in den Kaliumsalzablagerungen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1705—7. — C. 1908. I. 1990. 7/8. Hannover.) MEUSSER.

H. Bücking, *Euklas im Granit vom Epprechtstein im Fichtelgebirge*. Der Euklas saß auf Flußspat in winzigen, auf Gilbertit in größeren Krystallen u. hatte D. 3,066 (vgl. hierzu KOLBECK u. HENGLEIN, S. 347). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 425—26. 15/7. Straßburg.) ETZOLD.

F. Zirkel, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Urausscheidungen im Basalt vom Finkenberg bei Bonn*. Im Verfolg seiner Studien (Abhandl. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl. Leipzig, 28. 103; C. 1906. I. 589) bringt Vf. weitere Beweise für die endogene Natur der Einschlüsse im Basalt des Finkenberges u. damit für die chemischen Vorgänge im Magma. Granat- u. Titanitkrystalle wurden neuerdings als isolierte Einschlüsse gefunden. Besonderes Gewicht wird auf die zonar struierten Aggregate gelegt, dabei ist zu unterscheiden zwischen solchen, bei denen sich die zentrale quantitative Mengung nach außen durch Übergänge zonenweise ändert, u. solchen, bei denen sich Mineralien, die auch als selbständige Einschlüsse vorkommen und mineralogisch völlig verschieden sind, gegenseitig umrinden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 417—24. 15/7. Leipzig.) ETZOLD.

J. Marcusson, *Zur Kenntnis des Montanwachses*. Das bekanntlich aus Braunkohle durch Extraktion mit Bzn. oder Bzl. gewonnene rohe Montanwachs begann (nach dem Verf. von UBELOHDE) bei 83,5° zu fließen und bei 84,3° abzutropfen. Völlige Verseifung des Wachses wurde durch 8-stdg. Erhitzen von 10 g desselben in 50 ccm Bzl. mit 50 ccm 2-n. alkoh. KOH auf dem Dampfbade unter Zusatz von 100 ccm absol. A. erzielt. Die aus der Seifenslg. abgeschiedene rohe Montansäure war fest, braun gefärbt, zeigte VZ. 143 u. ließ sich durch h. PAe. in dunkle, unl., oxyssäureartige Stoffe, F. über 100°, u. in eine helle, wachsartige S., F. unter 100°, l. in PAe., zerlegen. Die SS. gaben nicht die LIEBERMANNSCHE Cholestolreaktion. Flüchtige SS. ließen sich nur in Spuren nachweisen. Das wachsartige, dunkelbraune Unverseifbare gab mit Acetanhydrid u. H₂SO₄ erst violettrote, dann blaue, endlich grüne Cholesterinfarbenrk.; nach dem Umkrystallisieren des Unverseifbaren aus A. unter Tierkohlezusatz gab diese Rk. nur der Verdampfungsrückstand der alkoh. Lsg., nicht aber das beim Umkrystallisieren ausfallende gelbe, wachsartige Prod., F. unter 100°. Bei Behandlung des Rückstandes mit Bzn. wurde beim längeren Stehen des Benzinrückstandes anscheinend ein Oxydationsprod. von Cholesterinabkömmlingen gebildet (vergl. Vf., Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 22. 100; C. 1904. II. 962). Wahrscheinlich sind neben Wachsalkoholen und Cholesterinabkömmlingen in geringer Menge auch Harze in den unverseifbaren Bestandteilen des Montanwachses vorhanden. Die unverseifbaren Bestandteile bedingen auch die bereits von WALDEN (Chem.-Ztg. 30. 1167; C. 1907. I. 582) beobachtete positive Drehung. Selbst die nichtflüchtigen, in PAe. l. SS. von wachsartiger Beschaffenheit zeigten merkliche Rechtsdrehung. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 193—95. Kgl. Materialprüfungsamt.) BOTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

Max Widemann, *Apparat zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen*. Vgl. Fig. 22. Nach Herausnahme des Oberteils *a* aus dem Kolbenhals *f* werden die Eisenspäne in den Kolben *b* eingebracht. Die Tüllen *p* u. *o* dienen zur Aufnahme einer Fl., welche die Schliche *f* u. *g* abdichtet. Die entwickelten Gase und Dämpfe steigen zwischen dem Mantel *a* und dem Kühlrohr *c* empor, in welchem letztere kondensiert werden, während die Gase durch den Stutzen *n* entweichen. Das durch *k* eintretende Kühlwasser steigt durch *d* auf u. fließt durch *l* ab. Das Wesentliche

des App. besteht in der Ausbildung des Kühlrohrs *c* als Kugelrohr. Ferner ist das Kühlrohrwasser abführende Rohr oben mit einem Steigetrichter *i* versehen, in welchen das W. bei vorhandenem Überdruck steigt, wodurch kein Zerspringen des Kühlrohrs eintritt. Von Vorteil ist die Gliederung des Kolbens in Hals *a* u. Kolben *b*. Kühler *c* ist mittels Schiffs *g* in das Rohr *a* nur eingehängt, nicht damit verschmolzen, ebenso ist Rohr *d* nur mittels Korkstopfens *m* im Kühlrohr *c* befestigt. Einfülltrichter *e* ist nicht im Kolben *b*, sondern in Rohr *a* eingeschmolzen, um die Teile zur Reinigung bequem zugänglich zu machen. — Zu beziehen vom Verein chem.-metallurg.-metallograph. Labb. Berlin NW. 7. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 296. 15/6. Schaffhausen.)

BLOCH.

L. Sheard, Verbesserter Apparat zur Extraktion von Gerbmaterien für die Analyse. Beschreibung eines einfachen, selbsttätig wirkenden App., der keiner Aufmerksamkeit und Wartung bedarf. (Collegium 1908. 275—76. 25/7. [4/7.] Leeds. Lederind.-Lab. d. Univ.)

RÜHLE.

Frank T. Shutt und A. T. Charron, Notiz über Dyers Methode zur Bestimmung von Pflanzennährstoffen in Böden. Vf. haben den Einfluß geprüft, den Digestionsdauer und Volumen des Lösungsmittels bei DYERS Methode zur Best. der assimilierbaren Pflanzennährstoffe durch Digerieren mit 1%iger Citronensäure (Journ. Chem. Soc. London 65. 115; C. 95. I. 445) auf die Resultate ausüben. Die Vers. haben gezeigt, daß bei Herabsetzung der Digestionsdauer von 7 Tagen auf 5 Stdn. die gelöste Menge Phosphorsäure bedeutend erniedrigt wird. Die in Lsg. gehende Menge K_2O ist bei beiden Zeitperioden praktisch die gleiche, und auch der Kalkgehalt der Lsg. ist bei der kürzeren Digestionsdauer nur unwesentlich geringer. Einen weit größeren Einfluß übt das Volumen des Lösungsmittels auf die Resultate aus. Es gehen bei gleicher Digestionsdauer bedeutend geringere Mengen P_2O_5 und K_2O und nur halb soviel CaO in Lsg., wenn statt 1000 nur 500 ccm des Lösungsmittels verwendet werden. Vf. empfehlen deshalb, daß zur Erzielung vergleichbarer Resultate die Übereinkunft getroffen werde, daß die ursprünglichen Angaben DYERS genau eingehalten werden müssen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1020 bis 1023. Juni. Ottawa, Canada. Dominion Exp. Stat.)

ALEXANDER.

George O. Adams und Alfred W. Kimball, Studien über direkte Neblerisierung von Kjeldahldigestaten bei der Abwasseranalyse. Aus vergleichenden Unterss. ziehen Vf. den Schluß, daß die direkte Neblerisierung von KJELDAHL'schen Digestaten bei der Abwasseranalyse angebracht ist, wenn es sich nur um vereinzelte Bestst. handelt, daß diese Methode aber die Destillationsmethode in einem Laboratorium nicht zu ersetzen vermag, das sich speziell mit der Abwasserprüfung befaßt, weil 1. eine größere Menge umfangreicher und empfindlicher Apparatur notwendig ist, 2. große Mengen N-freien W. gebraucht werden, 3. die Wahrscheinlichkeit für Versuchsfehler größer ist, 4. die Notwendigkeit, den Alkaliüberschuß in engen Grenzen zu halten, es praktisch erforderlich macht, bei jeder Best. eine Roh Titration vorzunehmen, u. 5. die Best. mehr Zeit erfordert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1034—37. Juni. Lawrence, Mass. Exp. Stat.)

ALEXANDER.

S. Wachsmuth, Über den Einfluß der Konzentrationen auf den Verlauf chemi-

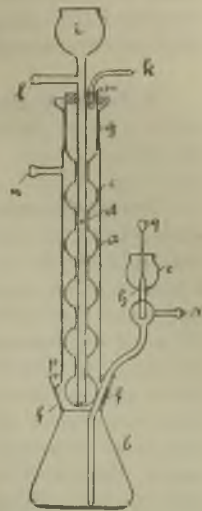


Fig. 22.

scher Reaktionen. Eine Lsg. von Chinin und Ferrophosphat in überschüssiger Phosphorsäure, gemischt mit Zuckersirup, läßt sich in verd. Zustand mit verd. KOH scharf neutralisieren, während in dem konz., stark sauren Sirup schon der erste Tropfen KOH einen Nd. von Chinin in Ferrohydroxyd erzeugt; die Lsg. bleibt stark sauer. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 484—85. 1/8. Genf.) HÖHN.

N. Schoorl, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse. III. Die Gruppe der sauren Sulfide (Arsen, Antimon, Zinn).* (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 367—89. Juli. — C. 1907. II. 1267.) DITTRICH.

George Borrowman, *Einige Beobachtungen über die Feinheitsprobe bei Telluriden.* Über den Einfluß, den die Ggw. von Tellur auf die Best. des Feinheitsgrades von Goldtellurid und Silbererzen ausübt, widersprechen sich die Angaben in der Literatur, doch scheint übereinstimmend die Meinung vorhanden zu sein, daß die Gegenwart von Tellur ernstliche Unregelmäßigkeiten veranlasse. Nach Unters. des Vf. wird der störende Einfluß des Tellurs bei der Schmelzprobe überschätzt. In der Schlacke verbleiben keine größeren Mengen Gold, als bei den gewöhnlichen Golderzen, vielmehr geht das Gold ohne erheblichen Verlust in den Bleikern. Die Ggw. von Tellur im Korn braucht nicht unbedingt einen Goldverlust beim Abtreiben zu bedeuten, doch ist bei der Best. von Silber ein mattes Korn nicht zulässig. Bei der Best. von Ag in hochgradigen Telluriden empfiehlt Vf. eine vorausgehende Behandlung mit HNO₃ mit folgender Fällung des Silbers als Chlorid, das nach dem Trocknen, zusammen mit den Rückständen der Säurebehandlung, den Flußmitteln im Tiegel zugesetzt wird. Nach Ansicht des Vf. werden bei hochgradigen Telluriden mehr durch mangelhafte Homogenität, als durch das Tellur Unregelmäßigkeiten veranlaßt. Bei manchen Erzen, bei denen das Verhältnis Gold: Tellur bedeutend kleiner ist, als bei den vom Vf. untersuchten Erzen könnte event. der prozentuale Verlust größer sein. In solchen Fällen würde durch Beseitigung des Tellurs durch vorausgehende Behandlung mit HNO₃ die Schwierigkeit behoben werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1023—27. Juni. Lincoln. Univ. of Nebraska.) ALEXANDER.

S. Kohn, *Zur Phosphorsäuretitration in Superphosphatlösungen.* Vf. bespricht das SCHUCHT'sche Oxalatverf. (Ztschr. f. angew. Ch. 18. 1020 u. 19. 184 u. 1708; C. 1905. II. 512 u. 1906. II. 1582) u. die Einwendungen MOELLEBS (S. 444) gegen sein Verf. (Chem.-Ztg. 32. 718—19. 29/7. Kasnau.) RÜHLE.

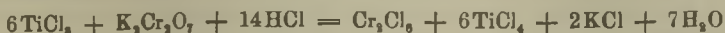
L. Schucht, *Zur Phosphorsäuretitration in Superphosphatlösungen.* Bemerkungen zu den Ausführungen KOHNs (vgl. vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. 32. 719. 29/7. [11/7.] Vienenburg.) RÜHLE.

Rudolf Woy, *Zur Handelsanalyse des Natriumsulfats.* Richtigstellung eines Rechenfehlers zu Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 30; C. 1908. I. 988. Es muß S. 988 Zeile 7 von oben statt % SO₃-Rest $\times 1,7757$ (log 24936) = % Na₂SO₄ richtig % SO₃-Rest $\times 0,8878$ (log 94833) = % Na₂SO₄ heißen, d. h. es ergibt sich aus dem SO₃-Rest nur halb soviel Na₂SO₄, als ursprünglich angegeben. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 279—80. 30/7. Breslau.) BLOCH.

C. Blacher und J. Jacoby, *Die maßanalytische Bestimmung der Erdalkalisalze durch Kaliumstearat und Phenolphthalein.* Das Verf. beruht darauf, daß in einer neutralen und CO₂-freien Lsg. von Erdalkalisalzen der Überschuß der Stearinseife sich infolge Hydrolyse durch Rotfärbung des Phenolphthaleins zu erkennen gibt.

Vf. haben hierauf ein Verf. zur *Best. der Härte von Gebrauchswässern* begründet. (Chem.-Ztg. 32. 744—45. 5/8. Riga.) RÜHLE.

S. B. Jatar, *Volumetrische Bestimmung von Eisen und Chrom mit Titansesquichlorid*. Kaliumdichromat wird in Ggw. von HCl durch Titansesquichlorid im Sinne der Gleichung:



reduziert. Läßt man nun zu einer Chromsäurelg. in Ggw. von HCl eine eingestellte Lsg. von Titansesquichlorid (KNECHT, HIBBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3819; C. 1907. II. 1709) fließen, so geht die Farbe der Lsg. über Gelb und Grün in Violett über. Unmittelbar nach dem Verschwinden des Grüns setzt man einen Tropfen der Lsg. zu einem Tropfen einer reinen Ferrosulfatlg., der etwas Rhodankalium zugesetzt ist; die auftretende Rotfärbung zeigt noch vorhandene Chromsäure an, während überschüssiges TiCl_3 einen Tropfen einer Ferrirhodanidlg. entfärbt. Als Chromisalz vorliegendes Cr wird durch Ammoniumpersulfat in Ggw. von verd. H_2SO_4 oxydiert, worauf man das überschüssige Oxydationsmittel durch Kochen zerstört. Die Ausführung der Titration kann auch so erfolgen, daß man zur Chromsäurelg. überschüssiges Ferroammoniumsals hinzufügt und das nun entstandene Ferrisalz in Ggw. von Rhodansalz titriert, oder daß man nur eine kleine Menge Ferrosalz hinzufügt, mit TiCl_3 bis zum Erscheinen des Violetts titriert und dann in Ggw. von Rhodansalz das Ferrisalz weiter titriert. Zur *gleichzeitigen Best. von Cr und Fe* in Ferrochrom oder *Chrom Eisenstein* etc. schließt man durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd und Natriumperoxyd im Silbertiegel auf, kocht die Schmelze mit W., säuert an und kocht wieder. In einem Teil der auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllten Lsg. bestimmt man Cr und Fe gemeinsam durch Titration mit TiCl_3 , zu einem anderen Teil setzt man Wasserstoffperoxyd, dessen Überschuß weggekocht wird, und titriert nun Fe allein; die Menge des Cr ergibt sich aus der Differenz. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 673—74. 15/7. [1/6.*] Manchester. Municipal School of Techn.) FRANZ.

C. Svensson, *Die Bestimmung von Wolfram, Chrom, Nickel, Molybdän und Vanadin in einem Stahle, wo diese Elemente gleichzeitig vorhanden sind*. 1. Best. von Wo, Cr und Ni. 2 g Späne werden in 50 ccm konz. HCl, ohne zu kochen, bis zur Zers. erhitzt, dann auf Zusatz von 5—10 ccm konz. HNO_3 gekocht. Darauf wird eingedampft, mit HCl (1:5) verd., gekocht, filtriert. Die gebildete Wolframsäure wird in bekannter Weise bestimmt. Aus dem konz., mit HCl angesäuertem Filtrat wird Eisen und Molybdän durch Behandeln mit Ä. nach ROTHE ausgezogen. Der Ä. wird verdampft, etwas HCl und KClO_3 hinzugesetzt, auf 250 ccm mit W. verd. und mit NH_3 in kochender Lsg. nach Zusatz von 10 g NH_4Cl gefällt. Im Filtrat wird Ni titrimetrisch bestimmt. Der Nd. wird noch einmal, um das Vanadin zu beseitigen, in HCl gel., mit W. auf 150—200 ccm verd., mit NH_4 -Phosphat versetzt, zum Kochen erhitzt u. durch NH_3 gefällt, mit h. W. gewaschen. Das Filtrat wird beseitigt. Der Nd. wird in H_2SO_4 (1:6) gel., gekocht, mit KMnO_4 oxydiert. Die Lsg. wird in einem 500 ccm-Meßkolben mit W. verd., durch ein trocknes Filter filtriert. Zum Filtrat setzt man titrierte Ferrosulfatlg. im Überschuß, titriert mit KMnO_4 bis zur dauernden Rotfärbung u. berechnet den Chromgehalt wie gewöhnlich. In der Chromlg. sind gewöhnlich kleine Vanadinmengen enthalten. Das Ni wird nach der bekannten Methode durch Titrieren mit Cyankalium in dem mit NH_4_2SO_4 versetzten, mit NH_3 neutralisierten und 20 ccm Doppelnormalammoniak enthaltenden Filtrat vom Chromd. bestimmt.

2. Best. von Vd und Mo. 4 g Späne werden, wie oben, von Mo befreit.

Das Filtrat wird mit NaOH neutralisiert, bis es nur schwach sauer ist, und die h. Lsg. mit 10 g NaOH und 200 ccm W. allmählich versetzt. Man verd. genau auf 500 ccm und filtriert. Das Filtrat enthält das ganze Vd und Mo. 250 ccm des Filtrats erhitzt man zum Kochen, säuert mit HCl an, neutralisiert mit NH_3 , setzt 20 g NH_4Cl hinzu und fällt, wenn die Lsg. weiß geworden ist, mit nicht zuviel MnCl_2 , die Vanadinsäure. Man läßt über Nacht stehen, filtriert und wäscht mit warmem W. Das Filtrat wird für die Best. des Mo verwendet. Der Nd. im Tiegel bei niedriger Temp. verascht, in wenig h. HCl gel., die HCl durch H_2SO_4 durch Abrauchen verdrängt, die Lsg. mit W. verd. u. mit SO_2 -W., dann gekocht, bis sie nicht mehr nach SO_2 riecht und mit KMnO_4 h. titriert, bis dauernde Rotfärbung entsteht. Eisentiter $\cdot 0,915 =$ Vanadintiter. Das Filtrat wird mit überschüssiger HCl versetzt, gekocht, dann mit NH_3 neutralisiert, bis die Lsg. schwach sauer ist, und mit Bleiacetat in kochender Lsg. gefällt, nachdem 50 ccm konz. Ammoniumacetatlsg. hinzugesetzt worden sind. Der Nd. wird mit h. W. ausgewaschen, bei niedriger Temp. verascht u. besteht aus Bleimolybdat. (Stahl u. Eisen 28. 853 bis bis 855. 10/6. Völklingen.)
MEUSSER.

F. Willy Hinrichsen und L. Wolter, *Über die Bestimmung von Wolfram und Chrom im Stahl.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 183—97. — C. 1907. II. 1659.)
BLOCH.

Emm. Pozzi-Escot, *Beitrag zur analytischen Chemie von Kobalt und Nickel.* (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 1078—85. Juni. École nationale d'agriculture et de médecine vétérinaire du Perou. — C. 1908. II. 98.)
MEISENHEIMER.

J. Peset, *Beitrag zur elektrolytischen Bestimmung des Wismuts.* Die elektrolytische Best. des Wismuts läßt sich nach Verss. des Vfs. quantitativ durchführen, wenn man das abgeschiedene Bi mit einer darüber abgeschiedenen Schicht Cadmium von genau bekanntem Gewicht überzieht (Bedeckungsverf.). Vf. unterwirft 0,04 bis 0,08 g Bi-Salz + 3 ccm konz. H_2SO_4 + 140 ccm Wasser der Elektrolyse bei 50° mit 0,002—0,01 Amp. und 2 Volt während 18—24 Stunden gibt, wenn Ausfällung erfolgt ist [$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Probe], 0,08—0,15 g Cadmiumsulfat (genau gewogen) in 10 ccm W. hinzu und läßt einen Strom von 2,5—3,5 Volt u. 0,2—0,7 Amp. 8 Stdn. durchgehen. Das so niedergeschlagene Cd erhöht die Adhäsion und verhindert die Oxydation des Bi nach dem Trocknen. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 401. Juli. Valencia. Spanien.)
DITTRICH.

A. B. Lyons, *Tabelle zur Herstellung alkoholischer Flüssigkeiten.* Die durch Mischung von A. mit W. im Verhältnis 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1 erhaltenen Fl., welche gewöhnlich als 25-, $33\frac{1}{3}$ -, 50-, $66\frac{2}{3}$ -, 75% ig. bezeichnet werden, sind in Wirklichkeit 25,4-, 34,0-, 51,4-, 68,3-, $76,5\%$ ig. Vf. gibt nun eine Tabelle, aus der sich das zur Herst. von 100 Volumenteilen (bei $15,6^\circ$) von Mischungen mit bestimmtem Alkoholgehalt nötige Volumen irgendeiner alkoh. Fl., deren Stärke durch den Alkoholometer bestimmt ist, ersehen läßt. Die Menge des W. kann man dann leicht mit Hilfe einer D.-Tabelle des A. berechnen, wie Vf. an einem Beispiel zeigt. (Pharmaceut. Review 26. 161—66. Juni.)
HEIDUSCHKA.

A. Blondeau, *Gewichtsalkoholometrie. Tabelle des Gehalts in Gewichtsprozenten von Alkohol-Wassermischungen nach den Anzeigen des Alkoholometers von Gay-Lussac.* Vf. veröffentlicht eine Tabelle, welche zwischen 0 und 30° von Grad zu Grad für alle Anzeigen des Alkoholometers von Gay-Lussac angibt, wieviel kg reiner A. in 100 kg Alkohol-Wassermischung enthalten sind. Es wird hervorgehoben, daß neben der Best. des A. nach Gewichtsprozenten auch die nach

Volumprozenten in gewissen Fällen immer von Vorteil sein wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 1032—45. Juni.) MEISENHEIMER.

Fernand Repiton, *Nachweis freier Säuren in organischen Flüssigkeiten*. Setzt man zu *Fehlingscher Lösung* (5 ccm) ganz geringe Mengen freie SS. (Mineral- oder organische S.), so wird sie reduziert; ein Tropfen einer $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. Milch-, Ameisen-, Citronen-, Essig- oder Schwefelsäure gibt eine starke Rk. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 269—70. 15/7.) DITTRICH.

Georg Th. Matthaopoulos, *Feststellung des Äquivalentgewichts des Caseins und eine neue Methode zur Bestimmung desselben*. Setzt man zu Milch sehr verd. S., so fällt das Casein aus, während Albumin Salze bildet und in Lsg. bleibt. Natronlauge bei Ggw. von Phenolphthalein neutralisiert in diesem Gemenge das Casein und alle anderen sauer reagierenden Stoffe; wenn man jedoch vorher das Casein abfiltriert, werden nur die letzteren Stoffe neutralisiert. Die Differenz beider Bestst. wird für das Casein verbraucht. Weiß man, wieviel Casein jedem ccm Lauge entspricht, so läßt sich dadurch der Caseingehalt berechnen. Vf. fand, daß 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH im Mittel = 0,11315 g Casein entspricht; das Äquivalentgewicht des Caseins in reinen Salzen mit Basen ist demnach 1131,5, also fast genau so, wie es LAQUEUR und SACKUR (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 3. 193; C. 1903. I. 39) gefunden hatten (1135). Die Best. des Caseingehalts, der zwischen engeren Grenzen (1,94—4,65%) als das Fett (1,48—6,47%) in Kuhmilch schwankt, dürfte sich daher auch zur Feststellung der *Reinheit von Milch* empfehlen. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 492—501. Aug. Athen. Lab. d. path.-anatom. Inst. d. Nationalen Univ.) DITTRICH.

Emm. Pozzi-Escot, *Reaktion zum qualitativen Nachweis der Saccharose*. Unterschichtet man eine Saccharoselsg. vorsichtig mit konz. H_2SO_4 , so entsteht an der Berührungsfläche ein rosagefärbter, oben hellgelber Ring. Die Rk. zeigt noch 0,00005 g Saccharose an, tritt aber auch mit anderen Kohlehydraten (Stärke, Dextrin, Mannit, Milchzucker) ein. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 1078. Juni. Lima, Peru.) MEISENHEIMER.

J. F. Liverseege, *Die Berechnung von Milchverfälschungen*. Vf. legt der Berechnung folgende Durchschnittswerte zugrunde, für:

	Fettfreie Trockensubstanz	Fett
bei Vollmilch	8,5%	3,5%
bei Zentrifugmilch.	9,0%	0,2%
bei abgerahmter Milch.	8,9%	1,0%

Es lag eine Milch vor, die 5,9% fettfreie Trockensubstanz u. 0,7% Fett besaß; zur Berechnung der Teile (in %) Vollmilch (m), Zentrifugmilch (s) und W. (w), aus denen sie bestand, können die Gleichungen:

1. $0,085 m + 0,09 s = 5,9$ — 2. $0,035 m + 0,002 s = 0,7$ — 3. $m + s + w = 100$ dienen. Zur Umgehung dieser weitläufigen Rechnung gibt Vf. ein graphisches Verf. an, das unter Zugrundelegung obiger Durchschnittswerte aus dem Verhältnis fettfreie Trockensubstanz: Fett schnell erkennen läßt, aus wieviel Teilen Vollmilch, Zentrifugmilch (oder abgerahmter Milch) und W. die verfälschte Milchprobe besteht. Für Gemische aus Vollmilch und Zentrifugmilch oder Vollmilch und abgerahmter Milch steigt dies Verhältnis von 2,43 (8,5 : 3,5) auf 45,00 (9,0 : 0,2), bzw. von 2,43 auf 8,90 (8,9 : 1,0). (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 604—5. 30/6. [12/3.*])

RÜHLE.

L. Vandam, *Verfahren zur Bestimmung von Essenzen in Likören*. Man bringt

100 ccm des zu untersuchenden Likörs in einen 200 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, fügt Bimssteinpulver hinzu, verbindet mit einem Kühler und destilliert 70 ccm in ein graduiertes Glasgefäß von 100 ccm Inhalt ab. Man bestimmt den Alkoholgehalt T des Destillats, fügt $\frac{5000-70 T}{94}$ ccm A. von 94° G.-L. hinzu und füllt mit W. auf 100 ccm auf. Von der so hergestellten Lsg. nimmt man 25 ccm und fügt vorsichtig so lange W. hinzu, bis eben Trübung entsteht; mittels einer für diesen Zweck aufgestellten Tabelle kann man alsdann aus der zugefügten Wassermenge berechnen, wie viel Essenz in dem untersuchten Likör enthalten war. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 295-98. Juli.) HENLE.

J. Boes, Über die Grenzwerte der Samosweine. Samosnaturweine sind nicht so konzentriert wie die Tokayerweine und werden aus Most von meist nur kurze Zeit an der Sonne getrockneten Trauben hergestellt. Die Gärung wird durch Zusatz von A. unterbrochen. 100 ccm Samoswein enthalten:

Alkohol 11,27—12,19 g Gesamtsäure 0,32— 0,33 g Asche 0,26— 0,33 g	}	Phosphorsäure (als Anhydrid ber.) 0,023—0,03 g Extrakt 22,42—22,96 g Invertzucker 19,26—19,45 g
---	---	---

(Apoth.-Ztg. 23. 539. 25/7.)

HÖHN.

C. J. Reichardt, Arzneimittelharne und Goldlösung. Es gaben von der Norm abweichende Färbungen (Ausführung vgl. Pharmaz. Ztg. 53. 58; C. 1908. I. 681): 1. Beim Kochen: Reine Salicylsäureverb. 2. Nach längerem Kochen: Salicylsäureverb., bzgl. Mischungen daraus mit reduzierenden Arzneimitteln. 3. Nach dem Erkalten: Auftretende gefärbte Ndd.: Antifebrin, Antipyridin, Phenacetin. Aus einer beigegebenen Tabelle ist das Weitere ersichtlich. Es geht aus ihr hervor, daß Goldlsg. als Orientierungs- und Vergleichsprobe in der *Harnanalyse* Verwendung finden kann. Erwähnt sei noch, daß Fieberharne im Gegensatz zur FEHLINGschen Lsg. die Goldlsg. nicht reduzieren. (Pharmaz. Ztg. 53. 582. 22/7. Rußdorf.) HEIDUSCHKA.

E. Schell, Über einen Fehler, der den beiden internationalen Analysenmethoden, der alten Filtermethode und der neuen Schüttelmethode, gemeinsam anhaftet. Vf. weist darauf hin, daß infolge der verschiedenen Art u. Dauer der Filtration durch Wasserverdunstung eine Konzentration der Lsgg. stattfindet, die je nach den Bedingungen des einzelnen Vers. verschieden weit geht u. somit Fehler bei der Best. des Gehalts an Gesamtlöslichem oder Unl. von wechselnder Höhe bedingt. Bei einer Nachprüfung dieser Wahrnehmungen fand PAESSLER, nach Angaben des Vf., nach Filtration einer klaren Lsg. eines sulfithaltigen Extraktes während $\frac{1}{2}$, (a), 3 (b) u. $5\frac{1}{2}$ (c) Stdn. den Gehalt der Lsg. an Gesamtlöslichem zu 45,7% (a), 46,4% (b) u. 47,3% (c). (Collegium 1908. 272—75. 25/7. [30/6.] Havre.) RÜHLE.

F. W. Richardson und J. Leonard Bowen, Die Analyse von Terpentinöl. Zur Prüfung von Terpentinöl auf Verfälschung mit leichten Grenzkohlenwasserstoffen (Petroleum) ist die polarimetrische Unters. ohne Wert, dagegen leistet die Best. des Brechungsvermögens u. der D. wertvolle Hilfe zur Erkennung eines solchen Zusatzes, dessen Höhe durch gebrochene Dest. annähernd festgestellt werden kann. Das Verf. von VÈZES (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 896; Journ. Soc. Chem. Ind. 22. 1106; C. 1903. II. 916) befriedigte nicht. Die Benutzung von Lösungsmitteln, wie Eg. u. A., gibt keine zuverlässigen Anhalts-

punkte, bei ersterem ist der Einfluß der Temp. von großem Einfluß auf die Löslichkeit. Die Jodzahl ist zusammen mit den physikalischen Werten von großer Bedeutung für die Unters. In Übereinstimmung mit MC GILL (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 847; C. 1907. II. 1124) ziehen Vff. das Verf. nach HÜBL dem nach HANUŠ vor. Da Br außer auf Terpentiniöl auch auf Petroleum unter Wärmeentw. einwirkt, so benutzen Vff. das SbCl_3 , das nur mit Terpentiniöl, aber nicht mit Petroleum und den hierin vorkommenden Olefinen, unter Wärmeentwicklung reagiert, zum Nachweise einer Verfälschung mit Petroleum. Es wird 1 g feingepulvertes SbCl_3 in einem starken Reagensglase mittels eines am unteren Ende geschlossenen Platinröhrchens an den unteren Teilen des Reagensglases in dünner Schicht ausgebreitet. Im Innern des Platinröhrchens befindet sich Hg, in das ein empfindliches Thermometer eintaucht. Dann werden schnell 2 ccm des zu untersuchenden Terpentiniöls von derselben Temp., wie sie im Reagensglas herrscht, hinzugefügt, und die Steigerung der Temp. festgestellt; der hierfür gefundene Wert ist der „Antimontrichloridwert“. Die ganze Vorrichtung ist während des Vers. in ein mit schlechten Wärmeleitern angefülltes Becherglas einzusetzen. Während reines Terpentiniöl einen „Antimontrichloridwert“ von 47,4° gab, gaben Gemische, von denen 100 Teile 25, 50 u. 75 Teile Petroleum enthielten, solche von entsprechend 32,5°, 18,8° und 10,0°. Es entspricht einer Zunahme der Temp. um 1° oberhalb 15,5° eine Abnahme des Brechungsexponenten im ABBESchen Refraktometer um 0,00048 für Terpentiniöl, um 0,00043 für Petroleum und um 0,00045 für Gemische gleicher Teile beider. Ein anderes Terpentiniöl gab indes nur einen „Antimontrichloridwert“ von 22,8, während seine Jodzahl derjenigen eines Terpentiniöls mit einem „ SbCl_3 -Wert“ von 47,2 entsprach. Die Polymerisierung durch Behandlung mit konz. H_2SO_4 führt zu keinen brauchbaren Werten; Vff. können sich hierbei den Ergebnissen von MC CANDLESS (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 981; C. 1904. II. 1074) nicht anschließen. An einigen Beispielen wird die Brauchbarkeit der genannten Konstanten in Verb. mit gebrochener Dest. zur Erkennung von Verfälschungen des Terpentiniöls mit Petroleum dargetan. Hinsichtlich weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 613—16. 30/6. [20/1.*]) RÜHLE.

J. H. Coste. Die Prüfung von Terpentiniöl und Terpentiniölersatzmitteln. Nach wenigen einleitenden Worten über die Herkunft einiger Terpentini- und Kienöle erörtert Vf. die Methoden zu ihrer Prüfung. Als solche haben sich für Terpentiniöl bewährt: Die Best. 1. des spez. Gewichtes (D_{15}^{15} 0,860—0,871; Temperaturkorrektur für je $\pm 1^\circ = \mp 0,00066$); 2. des Brechungsindex ($n_D^{20} = 1,4690$ — $1,4720$; Temperaturkorrektur für je $\pm 1^\circ = \mp 0,00037$); 3. des optischen Drehungsvermögens (dieses gibt wohl Anhalt über die Herkunft des Untersuchungsobjektes, ist sonst aber nur in Gemeinschaft mit anderen Daten verwertbar; meist ist es jetzt bei Terpentiniöl geringer als früher); und 4. die fraktionierte Dest. von 100 ccm Öl aus einem LADENBURGsehen Fraktionierkolben (Fassungsraum 180 ccm) unter Verwendung eines abgekürzten Thermometers nach ANSCHÜTZ. Dabei sind die unter 155° sd. Anteile gesondert aufzufangen, und ein etwaiges wss. Destillat ist auf Ameisen- und Essigsäure (von altem Öl herrührend) zu prüfen und das ölige auf optisches Drehungsvermögen u. Brechungsindex und dadurch auf Petrol-KW-stoffe zu untersuchen; gutes amerikanisches Terpentiniöl soll keine niedriger als 155° sd. Bestandteile enthalten, zu 70% zwischen 155 und 160° und zu rund 95% zwischen 155 und 180° übergehen. Den Gehalt des Öles an freier S. bestimmt man in 10 ccm nach Verdünnung mit A. mittels $\frac{1}{10}$ -n. Alkali bei Ggw. von Phenolphthalein; er beläuft sich im Durchschnitt auf etwa 0,3% (als Abietinsäure berechnet), entsprechend 0,8—1,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Zur Abtrennung von Petrol-KW-stoffen bedient man sich vorteilhaft des Verf. von ARMSTRONG, als qualitative Probe auf

Holzterpentinöl ist die von CONRADSON und anderen angegebene Rk. mit wss. schwefeliger S. zu empfehlen. Auf Papier gebracht, soll Terpentinöl, ohne Flecken zu hinterlassen, verdunsten. Vergleichende Proben bezüglich Flüchtigkeit stellt man in der Weise an, daß man 0,5—1,0 g in flachen, gleichgestalteten Gefäßen an der Luft stehen läßt und von Zeit zu Zeit den Gewichtsverlust durch Wägung ermittelt; die verschiedenen Ersatzmittel zeigen schnellere Abnahme der Flüchtigkeit als Terpentinöl.

Mit Hilfe dieser Prüfungsmethoden läßt sich jedoch nach Ansicht des Vfs. nur feststellen 1. ob ein Terpentinöl mit Petroleum oder anderen KW-stoffen als Terpenen u. deren Verwandten verfälscht ist; 2. ob es frisch u. von guter Beschaffenheit, oder ob es alt und schlecht aufbewahrt worden ist; 3. ob seine allgemeinen Eigenschaften derartige sind, daß behauptet werden kann, es sei frisch destilliertes amerikanisches (oder französisches) Terpentinöl oder ein zweitklassiges, aber ähnliches Prod.; 4. ob es russisches Terpentinöl ist oder ein ähnliches Gemisch von Terpenen; und 5. ob, abgesehen von seiner sonstigen Beschaffenheit, seine Flüchtigkeit derart ist, daß es sich als Verdünnungsmittel für Farben und Firnisse gut eignet.

Von den in den Handel gebrachten *Terpentinölersatzmitteln* können die besseren, die in Flüchtigkeit dem Terpentinöl ähneln und keinen allzu durchdringenden Geruch haben, an dessen Stelle wohl verwendet werden; eine ganze Anzahl von ihnen erniedrigt jedoch beim Mischen mit Terpentinöl dessen D. und Brechungsindex. Ein vor kurzem vom Vf. geprüftes „synthetisches Terpentinöl“ schien ein Abfallprod. von der Darst. künstlichen Camphers zu sein. Vf. teilt die an einer Reihe von untersuchten Terpentinölen und Ersatzmitteln von ihm beobachteten Werte mit. (The Analyst **33**. 219—30. Juni. [6/5.*] Chemical Department. London County Council.)

HELLE.

Technische Chemie.

H. T. Barnes, *Temperaturmessung in der Technik*. Vortrag über technische *Pyrometer*. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 661—62. 15/7. [28/2.*] Montreal. Canadian Section.)

FRANZ.

P. M. Pritchard, *Notizen über Dampferzeugung*. Vortrag über technische Dampferzeugung. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 663—66. 15/7. [8/4.*] Liverpool.)

FRANZ.

D. Crispo, *Neue Reaktion zur Erzeugung von Natriumcarbonat*. Entgegen den herrschenden Anschauungen findet zwischen Kreide und Natriummetasilicat Umsetzung statt unter B. von Calciumsilicat u. Soda; eine Rk., die sich höchst wahrscheinlich für eine technische Darst. von „*Silicatsoda*“ verwerten läßt. Natriummetasilicat läßt sich durch Erhitzen von Na-Sulfat mit Sand u. Kohle auf dunkle Rotglut gewinnen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 292—95. Juli. Antwerpen.)

HENLE.

Gustav E. Hartmann, *Der Kalkofen und seine Kontrolle*. Zur Kontrolle der *Kalköfen* empfiehlt Vf. die chemische Analyse der Abzugsgase, welche die ganzen sich im Ofen abspielenden Prozesse zu übersehen gestattet. Nur Systeme, welche mit belgischer Feuerung eingerichtet sind, eignen sich zum Breunen des Kalksteins; die vorteilhafteste Anlage eines Kalkofens wird ausführlich auseinandergesetzt. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **37**. 387—414. Mährisch-Neustadt.)

MEISENHEIMER.

Donald M. Levy, *Eisen, Kohlenstoff und Schwefel*. Der Vf. stellt eine Reihe

von Schmelzen her, welche praktisch nur Fe und C (2,73%) und durch Zusatz von reinem Schwefeleisen S-Gehalte bis zu 5% enthielten. Bei Chargen mit einem S-Gehalt über 1% ist die Oberfläche der Schmelze mit einer krystallinischen Sulfidkruste bedeckt, die ihren krystallinischen Charakter auch dem oberen Teil des Metallbades mitteilt u. das zuerst erstarrte Material bildet. Die S-freien Schmelzen waren grau, diejenigen, welche bis zu 0,081% S enthielten, meliert, bei allen S-reicheren war der Bruch weiß u. krystallinisch. Der S ist bis zu einem Gehalt von etwa 0,9% gleichförmig verteilt, oberhalb dieses Prozentsatzes wächst der S-Gehalt nach dem oberen Teile hin, er betrug aber in keinem Falle mehr als 1,4%. Der Rest wurde in der Kruste an der Oberfläche gefunden. Die Sättigungsgrenze an S für 2,73% C haltiges Fe beträgt ungefähr 0,9%. Alle, auch die S-freien Legierungen, waren äußerst spröde; nur Schmelzen, die über 1% S enthielten, zeigten beim Sieben im S-Gehalt der erlangten Prodd. bemerkenswerte Unterschiede. — Die Abkühlungskurve des *Schwefeleisens* zeigt einen deutlichen Haltepunkt bei 1207° (bei Wiedererhitzen 1187°) und einen kleineren bei 977 (972°).

Im übrigen faßt der Vf. seine Schlußfolgerungen dahin zusammen, daß Eisen-Kohlenstoff-Legierungen im wesentlichen eine Eisen-Carbidreihe darstellen, u. das graphithaltige System sich nicht direkt als solches abscheide, sondern aus dem Zerfall des ausgeschiedenen oder ausscheidenden Carbids entsteht. Letzteres ist stabil in Lsg.; frei zerfällt es jedoch schnell, besonders bei hohen Temp. C kommt im Fe gelöst nur als Carbid vor und scheidet sich als solches aus. — In Si- und Mn-freiem Roheisen kommt der S als FeS vor. S erniedrigt den Schmelzpunkt von Roheisen, d. h. die Temp. des zuerst erstarrenden S-freien Gefügebestandteils (Eisen mit ca. 1,5% C in fester Lsg.—Austenit). Er konz. sich in der Mutterlange, scheidet sich bei 1130° zusammen und als Bestandteil des Austenit-Cementit-Eutektikums aus unter B. eines ternären Austenit-Cementit-Sulfideutektikums. Die Temp., bei welcher dieses Eutektikum erstarrt, liegt um so niedriger, je mehr der S-Gehalt sich dem Betrage von 0,8% S nähert. — Bei genügend langer Abkühlung pflegen die Komponenten des Eutektikums zusammenzufießen; in S-freiem Fe verläuft dieser Vorgang sehr schnell bei ungefähr 1130°, der entstandene massive Cementit zerfällt bei diesen Temp., und das Resultat ist graues Eisen. Die Ggw. von Schwefeleisen im Eutektikum ruft zwischenliegende Schichten hervor, die zwar zusammenfließen können, die aber zwischen den Cementitkrystallen Sulfidhäutchen zurücklassen; sie verhindern die Vereinigung und somit den Zerfall des Carbids. — Der Vf. findet keinen Beweis für die Ansicht, daß die chemische Verb. zwischen Fe, C und S die Ursache ist, weshalb S die Lösungsfähigkeit des Fe für C vergrößert, sondern schreibt dies der rein physikalischen oder eher mechanischen Wirkg. des Sulfids zu. (Metallurgie 5. 327—29. 8/6.)

BLOCH.

G. D. Bengough und O. F. Hudson, *Die Heißbearbeitung von Münzmetall*. II. Teil. (Teil I: Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 43; C. 1908. I. 994.) In Fortsetzung ihrer Verss. haben Vf. den Einfluß des verschieden langen Abkühlens auf die Eigenschaften des Münzmetalles festgestellt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 654—58. 15/7. [7/5.*] Birmingham u. Nottingham Section.)

FRANZ.

H. Stockmeier, *Chemische Metallbearbeitung und verwandte Zweige*. Bericht über Fortschritte. (Chem.-Ztg. 32. 743—44. 5/8. 756—58. 5/8. Nürnberg.)

BLOCH.

G. Fouquet, *Die Kolloide und die Zuckerfabrikation*. Allgemeine Angaben über die Eigenschaften der Kolloide, ihre Rolle in der Zuckerfabrikation und die möglichen Methoden ihrer Entfernung. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 1046—57. Juni.)

MEISENHEIMER.

Joh. Pokorný, *Wie lange muß sich der Saft in der Verdampfstation aufhalten, um auf die gewünschte Konzentration eingedickt werden zu können?* Die Zuckerverluste beim Kochen der Säfte sind um so geringer, je kürzere Zeit sie der Kochtemp. ausgesetzt werden. Vf. berechnet die *Aufenthaltsdauer des Saftes auf der Verdampfstation* an verschiedenen praktischen Beispielen. Dieselbe ist nicht nur von der Konstruktion der Verdampfkörper, sondern auch von den Verhältnisse des Safttraumes zur Heizfläche abhängig. Ein längerer Aufenthalt des Saftes im Verdampfraum wird durch zu hohen Saftstand u. durch den unnötig großen Raum, welcher unter dem unteren Rohrboden bei der vertikalen und zwischen den Rohren bei den liegenden Verdampfapp. vorhanden ist, veranlaßt. Doch ist es modernen Konstruktionen gelungen, diese Mißstände zu beseitigen u. dadurch den Aufenthalt der Säfte in der Verdampfstation u. sonst auch die *Zuckerverluste* auf ein Minimum zu reduzieren. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **37**. 359—80.)

MEISENHEIMER.

Georg Bornemann, *Fettindustrie, Seifen- und Kerzenfabrikation*. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete im Jahre 1907. (Chem.-Ztg. **32**. 741—43. 5/8. 755 bis 756. 8/8.)

BLOCH.

Charles F. Mabery und **J. Howard Mathews**, *Über Viscosität und Schmierfähigkeit*. Vf. berichten zunächst über Bestst. der *Viscosität reiner KW-stoffe* nach der von OSTWALD (OSTWALD-LUTHER, Physiko-Chemische Messungen S. 20) angegebenen Methode. Die nach dieser Methode bei verschiedenen Temp. ermittelten „spezifischen Viscositäten“ (Verhältnis der Viscosität der geprüften Fl. zur Viscosität des W.) sind nicht vergleichbar. Um die bei verschiedenen Temp. erhaltenen Resultate untereinander vergleichen zu können, müssen sie in absolute Werte umgewandelt werden. Dies geschieht durch Multiplikation mit den bekannten Werten für die Viscosität des W. bei der angewandten Temp. Die Messungen der Vf. wurden bei 20 u. bei 60° ausgeführt. Durch Interpolation und Extrapolation des von THORPE u. RODGER (Ztschr. f. physik. Ch. **14**. 361; C. **94**. I. 810) angegebenen Wertes wurden die Werte $\eta = 0,01007$ bei 20° u. $\eta = 0,004625$ bei 60° ermittelt, wo η den Viscositätskoeffizienten in absoluten Einheiten, d. h. Dynen pro qcm bezeichnet. Es wurden gefunden:

KW-stoff	Kp.	D.	Spez. Viscosität	KW-stoff	Kp.	D.	Spez. Viscosität
C_7H_{14}	98—100°	0,724	0,51	$C_{12}H_{26}$	212—214°	0,769	1,49
C_8H_{18}	125°	0,735	0,60	Kp_{10}			
$C_{10}H_{22}^1)$	172—173°	0,747	0,96	$C_{16}H_{34}$	158—159°	0,793	2,79
$C_{10}H_{22}$	174—175°	0,753	0,95	$C_{16}H_{32}^1)$	155—158°	0,796	2,75
$C_{10}H_{22}$	163°	0,745	0,89	$C_{18}H_{38}$	174—175°	0,799	3,35
$C_{12}H_{26}^1)$	209—210°	0,762	1,25	$C_{18}H_{38}$	199—200°	0,813	5,97

¹⁾ annähernde Zus.

Wie die Zahlen zeigen, steigt die Viscosität in unregelmäßiger Weise für die jedesmalige Zunahme um CH_2 . Die Änderung ist größer bei steigendem Mol.-Gew. Daß das Verhältnis C:H die Viscosität wesentlich beeinflusst, zeigte sich noch deutlicher beim Vergleich der Werte von bei gleicher Temp. sd. KW-stoffen verschiedener Reihen. Ein KW-stoff der Reihe C_nH_{2n+2} (Kp_{60} 294—296°, D. 0,781) hatte (bei 60°) die spez. Viscosität 10,88, während ein KW-stoff der Reihe C_nH_{2n-2} (Kp_{60} 294—296°, D. 0,841) die spez. Viscosität 21,23 aufwies. Ein anderer KW-stoff der Reihe C_nH_{2n+2} (Kp_{60} 274—276°, D. 0,775) hatte bei 60° die spez. Viscosität 8,51, ein KW-stoff der Reihe C_nH_{2n} (Kp_{60} 274—276°, D. 0,835) dagegen die spez.

Viscosität 15,63. Sowohl Viscosität als D. steigen demnach mit fallendem H-Gehalt. Es muß angenommen werden, daß bei den Paraffin-KW-stoffen C_nH_{2n+2} , die eine offene Kette besitzen, der Druck der inneren Kräfte, von denen die Viscosität abhängt, ein anderer ist, als bei den Gliedern der anderen Reihen, in denen eine cyclische Struktur, und zwar entweder kondensierte Benzol- oder kondensierte Methylenringe angenommen werden müssen. Dem entspricht, daß die Paraffin-KW-stoffe nur geringen Wert als Schmiermittel besitzen. Mischt man KW-stoffe verschiedener Reihen, miteinander, so zeigt sich, daß durch den Paraffin-KW-stoff bei unmerklicher Veränderung der D. die Viscosität wesentlich verringert wird.

Die für die Bewertung von Schmiermitteln vorgeschlagenen Normen beruhen auf den physikalischen Eigenschaften, und zwar besonders auf D. und Viscosität. Sowohl D., als auch Viscosität sind jedoch nur maßgebend, wenn Herkunft u. Zus. des Öles bekannt sind, und die Viscosität eingehender durch Reibungsproben an Lagern unter solchen Bedingungen erprobt wird, daß der Verhalten des Öles beim Gebrauch erkennbar ist. Haltbarkeitsproben, die von den Vf. mit Hilfe einer für diesen Zweck konstruierten Reibungsmaschine ausgeführt worden sind, zeigen, daß reine Mineralöle eine größere Schmierfähigkeit besitzen, als die als Zylinderöle gebräuchlichen Gemische aus Mineral- und vegetabilischen Ölen. Von den verschiedenen KW-stoffen des Petroleums, aus denen Schmieröle dargestellt werden, haben, wie schon erwähnt, die der Reihe C_nH_{2n+2} nur geringen Wert als Schmiermittel. Schmieröle aus Pennsylvania-Petroleum bestehen zum größten Teil aus KW-stoffen der Reihen C_nH_{2n} u. C_nH_{2n-2} . Die dickeren Öle enthalten hauptsächlich KW-stoffe der Reihen C_nH_{2n-2} u. C_nH_{2n-4} . (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 992—1001. Juni. Cleveland. Ohio. Chem. Lab. of Case School of Applied Science.) ALEXANDER.

Chauvin, Joulin und Canu, *Die Zusammensetzung einiger Fruchtsäfte und alkoholischer Fruchtextrakte, die zur Herstellung von Konfitüren, Sirupen und Likören verwendet werden.* Durch eingehende Unters. von Fruchtsäften, die auf die übliche Weise gewonnen waren, und von alkoh. Fruchtextrakten versuchten Vf. Normen aufzustellen, mit deren Hilfe Fälschungen nachweisbar sind. Die alkoh. Extrakte wurden durch 2monatliche Maceration von 0,5 kg Frucht mit 1 l 85%igem A. erhalten. Es wurden nachstehende Früchte untersucht: schwarze, rote und weiße Johannisbeeren, Kirschen, Reine-Clauden, Mirabellen, Quitten, Erdbeeren, Himbeeren, Pflaumen, Birnen u. Äpfel. Die Unterss. erstreckten sich auf D., Alkoholgehalt, Extraktgehalt, Farbe, flüchtige Fettsäuren (auf Essigsäure berechnet). Aldehydgehalt, Furfurol. Ä. (als Essigäther berechnet). Höhere Alkohole (als Isobutylalkohol berechnet). Es wurden ferner bestimmt: Gesamtacidität, Aschengehalt, P_2O_5 -Gehalt. Die polarimetrische Ablenkung, der Rohrzucker-, Traubenzucker- und Invertzuckergehalt.

Vf. konnten feststellen, daß die polarimetrischen Ablenkungen immer negativ sind, mit Ausnahme des alkoh. Extraktes von Sauerkirschen und des Saftes von Reine-Clauden und Aprikosen. Die Jodabsorptionsfähigkeit bietet keine guten Anhaltspunkte. Nach dem Verdampfen der alkoh. Extrakte und Aufnahme des Rückstandes in W. bewirkt Bleieisig eine Fällung, deren Farbe der Natur der Frucht entspricht. Das Filtrat ist immer gelbbraun, wie verd. Eisenchloridslg. gefärbt. Mit Ausnahme der Johannisbeeren, Reine-Clauden, Mirabellen, Pflaumen, Birnen und Äpfel, welche Citronensäure enthalten, besteht in den Früchten die S. aus Weinsäure. Invertzucker herrscht von den Zuckern vor. Glucose ist in den Fruchtsäften nicht enthalten, nur Spuren von reduzierendem Zucker sind in den alkoh. Extrakten vorhanden. Der Aschengehalt, die l. Asche, der P_2O_5 -Gehalt bieten wichtige Anhaltspunkte. Auch die Best. der Farbstoffe bietet Handhaben, um

Fälschungen zu entdecken. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Moniteur scient. [4] 22. II. 449—53. Juli. Städtisches Chem. Lab.) BRAHM.

George F. Jaubert, *Photographie in Farben*. Bericht über die Lösung dieses Problems. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 265—72. 12/7. 275—84. 27/7.) BLOCH.

Lüppo-Cramer, *Über die einfachste Herstellungsmethode der Carey Leaschen Photohaloide*. Da die CAREY LEAschen Photosalze mit kolloidem Silber „angefärbte“ Normalhaloide (cf. Vf., Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 2. 103; C. 1908. I. 93) sind, lassen sie sich am einfachsten synthetisch aus den Komponenten herstellen. — Silberhaloidgel wird mit kolloidem Ag erwärmt und der Ag-Überschuß mit HNO_3 entfernt. — Überschüssiges AgNO_3 enthaltendes Halogensilber wird mit einem, das Haloid nicht angreifenden Reduktionsmittel (z. B. Citrate und Tartrate des Fe; Tannin, Gallussäure, Formaldehyd bei Ggw. von Soda; Natriumhypophosphit) behandelt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 2. 360—61. Juni Frankfurt a. M. Wissensch. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER A.-G.) GROSCHUFF.

Karl Schinzel, *Methoden der Katachromie*. Vf. erläutert das von ihm (beschrieben 1905 in seiner österreichischen Patentbeschreibung) in der *Farbenphotographie* zuerst zur Anwendung gebrachte Prinzip der Katachromie, nach welchem die Lichtstrahlen durch (über-, neben- oder neben- und übergeordnete) Teilchen von Halogensilber, welche durch Anfärben mit drei verschiedenen Farben (Gelb, Blaugrün, Purpur), resp. durch entsprechende Färbung des das einzelne Teilchen umgebenden Mediums für Blauviolett, Orange, bezw. Grün empfindlich gemacht worden sind, analysiert werden u. das farbige (Negativ-)Bild unter Benutzung der bereits in der Aufnahmeplatte enthaltenen Farbstoffsubstanz entwickelt wird (z. B. durch Behandeln mit Dichromat wird die ausgeschiedenen Silberteilchen umgebende Gelatine gegerbt u. dadurch auch der in derselben vorhandene Farbstoff unl.). Interessenten müssen bezüglich der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. (Chem.-Ztg. 32. 665—68. 11/7.) GROSCHUFF.

Paul Jeancard und Conrad Satie, *Riechstoffe*. Bericht über den Stand im Jahre 1907. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 174—81. 17/5.) BLOCH.

S. W. Parr und W. F. Wheeler, *Die Verschlechterung von Kohlen*. Vf. berichten über Unterss., aus denen hervorgeht, daß Kohlen Verschlechterungen erleiden können, die nicht auf Verwitterungsprozesse, sondern lediglich auf den Umstand zurückzuführen sind, daß das Material den Einflüssen entzogen wird, die im Flöz vorhanden sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1027—33. Juni. Urbana. Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

L. E. Andés, *Lederappreturen*. Zur Darst. von Lederappreturen dient vor allem Schellack, meist Rubinschellack A.C., unter Zusatz von Seife, arabischem Gummi, Leim, Gelatine, Zucker, Sirup, Glycerin; diese Stoffe sollen teils den Glanz erhöhen, teils der Appretur besondere Eigenschaften geben. Diese Zusätze dürfen weder den Schellack ausscheiden, noch von ihm oder von dem zur Lsg. verwendeten Alkalisalz ausgechieden werden. Die beste Lederappretur ist immer die reine Schellacklsg. Bei der Bereitung der Appreturen ist zu achten: a) auf die vollständige Beseitigung des im Schellack enthaltenen Wachses; b) auf die Art des verwendeten Alkalis (Alkalien, Carbonate, Borax) u. c) auf den Farbstoff, das Nigrosin, das unbedingt alkalibeständig sein muß. Vf. bespricht diese einzelnen Punkte, doch

muß diesbezüglich auf das Original verwiesen werden. Die besondere Güte gewisser Lederappreturen ist nach Vf. nicht auf besondere Zusätze zu diesen, sondern lediglich auf das als Lösungsmittel für den Schellack verwendete Ätzkali zurückzuführen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 192—93. August.) ROTH Cöthen.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 200931 vom 11/10. 1907. [3/8. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 186630 vom 24/2. 1906; vgl. früheres Zus.-Pat. 192156; C. 1908. I. 315.)

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Aluminatsilicaten oder künstlichen Zeolithen. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß man beim Schmelzprozeß des Verf. des Hauptpatents das Alkalicarbonat, bezw. die Soda vorteilhaft durch ein Gemisch von Natriumsulfat und Kohle ersetzen kann. Während des Schmelzens findet dann zunächst B. von Schwefelnatrium statt, das sich weiter mit der Kieselsäure zu Natriumsilicat umsetzt. Die Verwendung des genannten Gemisches bietet neben der Verringerung der Gesteungskosten noch den Vorteil einer geringeren Abnutzung der Wandungen der für den Schmelzprozeß benutzten Gefäße.

Kl. 12m. Nr. 200987 vom 19/12. 1907. [4/8. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158950 vom 31/5. 1903; vgl. C. 1905. I 907.)

Gebr. Siemens & Co., Lichtenberg, Verfahren zur Herstellung von porösem Bariumoxyd. Um bei dem Verf. des Hauptpatents unter Umständen erfolgende Explosionen zu verhindern, wird dasselbe nun in der Weise ausgeführt, daß das durch ein Bindemittel plastisch gemachte und in Stäbe oder Stränge gepreßte Gemenge von Bariumoxyd oder Bariumcarbonat mit Bariumnitrat allmählich in den Reaktionsraum eingeführt wird; hierdurch wird ein fortlaufender Betrieb ermöglicht, u. die Menge der jeweilig in Bk. zu bringenden M. kann genau reguliert werden. Statt die M. in Gestalt eines fortlaufenden zusammenhängenden Stabes oder Stranges in den Reaktionsraum einzuführen, kann der Strang auch in einzelne Stücke zerlegt werden, die aneinandergereiht einen Strang bilden und die kontinuierlich nacheinander in den Reaktionsraum hineingeschoben werden. Durch die Unterteilung des Stranges erhält die in den Reaktionsraum eingeführte Masse größere Beweglichkeit, da die einzelnen Glieder des Stranges im Reaktionsraum sich leicht von den nachfolgenden Gliedern trennen u. zu einem Haufen schichten.

Kl. 12o. Nr. 200593 vom 29/9. 1906. [22/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 200200 vom 14/8. 1906; früheres Zus.-Pat. 200428; vgl. S. 656.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthen. Bei dem Verf. der Patente 200200 u. 200428 werden Methylthiosalicylsäure, deren Salze oder Ester unter der Einw. gewisser alkal. Kondensationsmittel bei höherer Temp. in 3-Oxy(1)thionaphthen (Thioindoxyl) übergeführt. Neuere Verss. haben nun gezeigt, daß die Oxythionaphthenbildung in Ggw. von Alkalimetallen ganz besonders glatt verläuft. Da indessen die Einw. der freien Alkalimetalle auf die Methylthiosalicylsäure, bezw. deren Derivate derart heftig verläuft, daß teilweise Zerstörung des organischen Materials eintritt, so empfiehlt es sich, Verdünnungsmittel hinzuzufügen, z. B. kaustische Alkalien, und

die *Alkalimetalle* in Form von Legierungen, z. B. Bleinatrium oder Amalgamen zur Anwendung zu bringen.

Kl. 12o. Nr. 200915 vom 12/12. 1905. [31/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193177 vom 19/3. 1905; vgl. C. 1908. I. 686.)

Albert Hesse, Wilmersdorf bei Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer Magnesiumverbindung von Pinenchlorhydrat*. Die weitere Bearbeitung des durch das Hauptpatent geschützten Verfahrens hat ergeben, daß man das *Pinenchlorhydrat* mit dem *Magnesium* auch in der Weise zur Rk. bringen kann, daß man die Lsg. irgendeines Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenids zu einer Mischung von Magnesium mit einer Lsg. des *Pinenchlorhydrats* hinzugibt. Als solche Magnesiumverbb. haben sich bewährt: Bromäthylmagnesium, Jodäthylmagnesium, Benzylchloridmagnesium, Jodmethylmagnesium, Bornyljodidmagnesium etc. Die erwähnte Bornyljodidmagnesiumverbb. entsteht anscheinend auch, wenn man größere Mengen Jod (etwa 10 bis 15% vom Gewicht des *Pinenchlorhydrats*) zu einer ätherischen Lsg. von *Pinenchlorhydrat* in Ggw. von Magnesium gibt und die entstehende Mischung erhitzt. Man kann deshalb auch so verfahren, daß man einen Teil der Lsg. des mit dem Magnesium in Rk. zu bringenden *Pinenchlorhydrats* mit relativ großen Mengen Jod versetzt und erhitzt, dann den Rest der Lsg. des *Pinenchlorhydrats* hinzugefügt u. das gesamte Gemisch eventuell zur Vollendung der Rk. erhitzt. Mit Zusatz geringer Mengen Jod zur gesamten Reaktionsmischung kommt man nicht zum Ziel; das *Pinenchlorhydrat* wird dann fast unverändert zurückgewonnen.

Kl. 12o. Nr. 201058 vom 24/12. 1905. [6/8. 1908].

Metzner & Otto, Leipzig, *Verfahren zur Darstellung von Veilchenriechstoffen*. Das Verf. zur Darst. von *Veilchenriechstoffen* ist dadurch gekennzeichnet, daß man Halogenaceton oder Homologe und *Citral* oder Homologe oder *Citronellal* bei Ggw. von Magnesium, Zink, Calcium, Barium oder Strontium und von dissociierenden Agenzien aufeinander einwirken läßt, das Reaktionsprod. mit sauren Mitteln behandelt und die gebildeten Riechstoffe durch Fraktionieren im Vakuum isoliert. Nach einem in der Patentschrift angegebenen Beispiel gewinnt man aus *Citral* und *Chloraceton* ein Prod. vom Kp_{15} 160°, das bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure einen Veilchenriechstoff vom Kp_{10} 135—155° liefert.

Kl. 12o. Nr. 200916 vom 3/12. 1905. [31/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163316 vom 4/9. 1901; vgl. C. 1905. II. 1301.)

Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz, *Verfahren zur Acetylierung von Cellulose*. Nach dem Verf. des Hauptpat. behandelt man die *Cellulose* zunächst mit schwefelsäurehaltigem Eg. und läßt alsdann Essigsäureanhydrid einwirken. Man erhält hierbei essigsäure Lsgg. von *Acetylcellulose*, aus welchen die Reaktionsprodd. erst abgeschieden werden müssen. Man kann dies umgehen und die Acetate sofort in fester Form erhalten, wenn man den erwähnten Acetylierungsprozeß in Ggw. von *Tetrachlorkohlenstoff* ausführt, der im Gegensatz zu Essigsäure, Chloroform und Tetrachloräthan die *Acetylcellulose* nicht auflöst. Nach beendeter Einw. wird die acetylierte *Cellulose*, welche die Struktur des Ausgangsmaterials besitzt, durch Pressen oder Schleudern von der flüssigen Masse getrennt und in bekannter Weise entsäuert.

Kl. 17c. Nr. 201145 vom 11/2. 1908. [10/8. 1908].

Richard Stetefeld, Pankow b. Berlin, *Verfahren zur Erzeugung homogener, fester Kältemischungen*. Das Verf. bezweckt die Herst. homogener, fester Kältemischungen, d. h. also, ein *Eis* durch Ausfrieren von Lsgg. zu erzeugen,

welches beim Wiederauftauen eine Kälte bei Temp. unter 0° und bei praktisch bedeutungslosen Temperaturschwankungen, wodurch die Konservierung von Nahrungsmitteln bedingt ist, abgibt und eine genügend trockene Kühlluft erzeugt. Zu diesem Zweck zwingt man die zu verwendende Lsg. (von Salzen, von Spiritus, von Glycerin usw. in W.), innerhalb derjenigen Temperaturgrenzen völlig auszufrieren, welche für die spätere praktische Verwendung zu Kühlzwecken als erwiesen brauchbar gelten; hierzu werden die Lsgg. in Gefäßen, welche pro Volumeneinheit des Inhaltes 40 oder mehr Kühlflächeneinheiten besitzen, bei um mindestens 5° unter dem Gefrierpunkt der Lsg. liegenden Generatortemp. ausgefrozen.

Kl. 17g. Nr. 201066 vom 23/10. 1907. [7/8. 1908].

Hugo Erdmann, Charlottenburg, *Verfahren zur Abscheidung des Stickstoffs aus Gasgemischen*. Diese Trennung des Stickstoffs besonders vom Sauerstoff beruht auf der Tatsache, daß Stickstoff verhältnismäßig leicht fest wird u. erst bei -210° wieder schmilzt, während fl. Sauerstoff noch bei -233° fl. bleibt; dabei ist die Krystallisationskraft des Stickstoffs eine ganz außerordentliche; bei Abkühlung des fl. Stickstoffs auf unter -214° bilden sich prachtvolle Krystalle, von denen sich die Mutterlauge sehr leicht durch Abgießen trennen läßt u. die beim Schmelzen u. Wiedervergasen ein Stickgas von absoluter Reinheit liefern. Die Temperaturerniedrigung des fl. Stickstoffs erreicht man dabei bequem z. B. dadurch, daß man verflüssigte Luft in ein Vakuum von etwa 10 mm Quecksilber bringt; durch Verdunstungskälte erniedrigt sich die Temp. der Fl. bald auf etwa -220° , und nun beginnt die Krystallisation des Stickstoffs. Noch größer wird die Ausbeute an krystallisiertem Stickstoff, wenn man von stickstoffreicherem Gasrohmaterial ausgeht, als es die gewöhnliche atmosphärische Luft ist, z. B. von den Abgasen der gebräuchlichen Luftverflüssigungsmaschinen oder von den Abgasen des WELDONschen Prozesses.

Kl. 18a. Nr. 201178 vom 3/5. 1905. [12/8. 1908].

Otto Thiel, Landstuhl, Rheinpf., *Verfahren zur Gewinnung von Eisen im Herdofen durch Reduktion von flüssigen, auf einem gleichfalls flüssigen Eisenbade schwimmenden Erzen mittels festen Kohlenstoffs*. Dieses Verf. besteht darin, daß der zur Reduktion dienende feste Kohlenstoff (Koks, Anthracit u. dergl.) in die auf einem fl. Eisenbade schwimmende, aus dem Eisenerz u. Kalk erschmolzene Schlacke allmählich und in der Weise eingeführt wird, daß eine Kohleng des reduzierten, in das Eisenbad aufgenommenen Eisens möglichst vermieden wird, und zwar so lange, bis die Schlacke nur noch wenig Eisen enthält, da die Reduktion anderer Verb., wie SiO_2 , P_2O_5 etc. so lange nicht eintritt, als noch Eisenoxyde vorhanden sind. Vorteilhaft bedient man sich dabei eines Kippofens, welcher seitliche Öffnungen oder Behälter zur Einführung des Kokspulvers etc. besitzt; durch letztere, bezw. aus letzteren wird, bei geeigneter Stellung des Ofens, der feste Kohlenstoff so in die fl. Schlacke eingeführt, daß er nicht mit dem fl. Eisenbade in Berührung kommt. Das ausgefällte (reduzierte) Eisen wird dann sofort von dem darunter befindlichen, fl. Eisenbade aufgenommen.

Kl. 21b. Nr. 201180 vom 6/2. 1906. [6/8. 1908].

Anson Gardner Betts, Troy, V. St. A., *Elektrischer Ofen mit Zirkulation des vom Strom durchflossenen, flüssigen Heizwiderstandes*. Bei diesem elektrischen Ofen wird die Zirkulation des fl. Heizleiters durch ein magnetisches Feld, wie dies z. B. in elektrolytischen App. für die Zirkulation der fl. Elektrode bekannt ist, bewirkt, welches zum Heizstrom nicht in diesen bedingender Beziehung steht. Hierdurch wird eine besonders gleichförmige Zirkulation erzielt und gleichzeitig die Möglichkeit geboten, die Geschwindigkeit der Bewegung jeden Augenblick zu ändern, indem

man den elektrischen Strom, durch welchen der Magnet erregt wird, und damit zugleich das wirksame magnetische Feld ändert. Dieses trägt auch noch selbst dazu bei, das Material zu erhitzen, wodurch der Nutzeffekt des Ofens sich besonders günstig stellt. Wegen der besonderen Konstruktion des Ofens vgl. die Patentschrift.

Kl. 22c. Nr. 201149 vom 22/1. 1907. [11/8. 1908].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E., *Verfahren zur Darstellung eines dem Pyrogallol entsprechenden Gallocyanins.* Zu demselben, dem Pyrogallol entsprechenden Gallocyanin wie nach Pat. 192971 (vgl. C. 1908. I. 573) gelangt man, wenn man 1 Mol. *Gallocyaninchlorhydrat*, wie es durch Einw. von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure erhalten wird, in Wasser mit $\frac{1}{10}$ bis 0,25 Mol. eines Alkalis, wie Ätznatron oder Soda, in einem Druckgefäß auf 90—120° erhitzt, bis keine weitere Drucksteigerung mehr zu konstatieren ist, d. h. die Carboxylgruppe der Gallussäure abgespalten worden ist. Unter diesen Bedingungen verliert z. B. das $\frac{1}{10}$ Mol. Gallocyaninbase, das sich gebildet hat, seine Kohlensäure, wird basischer und entzieht dem noch vorhandenen Gallocyaninchlorhydrat $\frac{1}{10}$ Mol. Salzsäure, bildet neuerdings $\frac{1}{10}$ Mol. Gallocyaninbase, das wiederum seine Kohlensäure verliert etc., so daß zur Umwandlung von 1 Mol. des gewöhnlichen Gallocyaninchlorhydrats in Pyrogallol-Gallocyanin es nicht erforderlich ist, 1 Mol. Alkali zuzusetzen. Der durch Ansalzen erhaltene Farbstoff ist in einer wss. Sodalg. unl., löst sich dagegen in Salzsäure von 20° Bé. mit rein blauer Färbung und liefert in der Druckerei etwas rötlichere Nuancen als das gewöhnliche Gallocyanin, von welchem er abgeleitet ist.

Kl. 22f. Nr. 200998 vom 3/6. 1906. [4/8. 1908].

Henry William de Stucklé, Dieuze i. E., *Verfahren, um Produkte, welche ganz oder teilweise aus gefälltem hydrattwasserhaltigen Schwefelzink bestehen, licht- und wetterbeständig zu machen.* Um durch Fällung gewonnenes, Hydrattwasser enthaltendes Schwefelzink oder Mischfarben, die aus diesem durch nachträgliches Vermischen mit anderen Pigmenten hergestellt oder durch Fällung aus alkalischen Zinklaugen erhalten sind, lichtunempfindlich zu machen, wird das Schwefelzink bis auf einen das Verhältnis von 1 Mol. Hydrattwasser zu 5 Mol. Zinksulfid nicht übersteigenden Wassergehalt entwässert, ohne jedoch das W. vollständig auszutreiben.

Kl. 22h. Nr. 200919 vom 13/7. 1907. [31/7. 1908].

Max Fehringer, Fürth i. B., *Verfahren zur Herstellung klaren Harz-Caseinlacks.* Das Verf. besteht darin, daß man *alkoholisch-ammoniakalische Harz-Caseinlösungen* einige Zeit unter 0° abkühlt und die dabei entstehende klare Flüssigkeitsschicht von der trüben Schicht trennt.

Kl. 26a. Nr. 200999 vom 9/12. 1905. [4/8. 1908.]

Karl Kugel, Werdohl i. W., *Verfahren, Generatorgas gewöhnlicher Zusammensetzung in ein Gas umzuwandeln, welches auch bei Glühhitze keine oxydierenden Wirkungen ausübt.* Beim Erhitzen von Generatorgas entstehen in demselben, durch Verb. des etwa vorhandenen Sauerstoffs mit Wasserstoff u. durch Verb. des letzteren mit CO₂ Wasserdämpfe, welche das Gas zu gewissen Zwecken, z. B. bei dem Glühofen für Eisen (Pat. 150470) untauchlich machen. Um nun *Generatorgas sozusagen glüh sicher zu machen*, wird es nun einer Glühhitze, z. B. durch die Feuerung des vorgenannten Glühofens, von annähernd der späteren Verwendungstemperatur oder von noch höheren Graden ausgesetzt und das dabei gebildete W. durch Trocknen des Gases entfernt.

Kl. 26 a. Nr. 201001 vom 21/9. 1907. [4/8. 1908.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 182084 vom 1/5. 1906, vgl. C. 1907. II. 958.)

C. Otto & Comp., G. m. b. H., Dablhausen, Ruhr., Verfahren zur Abscheidung von Cyan, Blausäure, Cyan- und Rhodanverbindungen aus Gasgemengen. Das Verf. des Hauptpatents wird dahin weiter ausgebildet, daß der alkalischen oder ammoniakalischen Waschflüssigkeit der bei der Behandlung der gesättigten Waschflüssigkeit mit verd. S. abgeschiedene, zum größten Teil aus Schwefel- und Rhodankupfer bestehende Nd. als Kupferverb. wieder zugesetzt wird, wodurch die Beschaffungskosten neuer Kupfermengen vermieden werden.

Kl. 39 b. Nr. 200952 vom 9/9. 1906. [4/8. 1908].

Benjamin Sauton, Paris, Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Massen unter Verwendung von Gelatine, Glycerin und von Formaldehyd entwickelnden festen Körpern. Das Verf. zur Herstellung dieses Kautschukersatzes besteht darin, daß man Trioxymethylen oder andere Formaldehyd abspaltende Substanzen mit pulverförmigen Oxydationsmitteln, beispielsweise Superoxyden, innig mischt und diese Mischung mit der Glyceringelatine vereinigt. Durch den Zusatz des pulverförmigen Oxydationsmittels in Verb. mit den festen Formaldehyd entwickelnden Substanzen soll die M. möglichst schnell in den wasserunlöslichen Zustand übergeführt werden.

Kl. 39 b. Nr. 201016 vom 9/8. 1907. [4/8. 1908].

Rudolf Neufeld, Wien, Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes aus Leim, Glycerin und Chromsalzen. Zur Herst. dieses Kautschukersatzes werden dem Chromleim, Bleipflaster und gegebenenfalls Tragant, Gummiharz, mittels SS. pergamentierte Cellulosefasern (Gewebe), Pflanzenbalsame, wie Storax, Tolubalsam, Copaivabalsam und Wasserglas zugesetzt, um elastische Chromleimmassen von erhöhter Zugfestigkeit, Zähigkeit und Elastizität zu erhalten.

Kl. 39 b. Nr. 201121 vom 22/3. 1907. [6/8. 1908].

Julius Fölsing, Offenbach a. M., Verfahren zum Bleichen von Rohkautschuk. Bei diesem Verf., mittels dessen eine weitergehende Bleichung als bei der bekannten Behandlung mit Chlor erzielt werden soll, wird der Rohkautschuk mit den bekannten Kautschuklösungsmitteln, z. B. Bzl., Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Chlf. u. dgl. aufgenommen und die erhaltene Lsg. mit wss. schwefliger S. oder Lsgg. von Sulfiten in W. im Vakuum so lange erhitzt, bis das Kautschuklösungsmittel verdampft ist. Der gebleichte, auf der wss. Lsg. schwimmende Kautschuk wird dann weiter verarbeitet.

Kl. 40 a. Nr. 201082 vom 15/6. 1906. [6/8. 1908].

The Castner Kellner Alkali Company limited, London, Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von in feinsten Verteilung in W. angerührten sulfidischen Mischerzen mit Chlor unter Vermittlung von Chlormetallverbindungen, die verschieden hohe Chlorstufen zu bilden vermögen. Um dieses bekannte Verf. in ununterbrochenem Betriebe ausführen zu können, findet nun bei der Laugung ein ununterbrochener Kreislauf der Lauge statt, indem diese unmittelbar nach der Einw. auf das Erz außerhalb des Behälters, z. B. in einem Berieselungsturm, durch Chlor aufgefrischt u. sofort wieder in den Behälter zu erneuter Laugung zurückgeführt wird; dabei wird der an die Oberfläche der fl. Reaktionsmasse steigende, in Freiheit gesetzte Schwefel regelmäßig entfernt, um die B. von Schwefelverb. zu verhüten. Durch die dauernde Auffrischung der Lauge mit Chlor wird eine unmittelbare Einw. des Chlors auf das Erz oder den Schwefelschaum verhindert.

Kl. 40 c. Nr. 200953 vom 3/5. 1906. [3/8. 1908].

Emil Günther und **Rudolf Franke**, Eisleben, *Verfahren zur Aufarbeitung der bei der Elektrolyse von Kupfernickelstein abfallenden faulen Laugen*. Die abgesetzten Bäderlaugen der genannten Art halten in der Hauptsache Nickelsulfat, Kupfersulfat, freie Schwefelsäure, wenig Eisensulfat u. andere Verunreinigungen; um dieselben nutzbar zu machen, werden sie nun mit den gerösteten *Anodenschlämmen* oder mit *Nickeloxydul* versetzt; man erhält die entsprechenden Vitriole, die durch fraktionierte Krystallisation und auf chemischem Wege getrennt werden unter Gewinnung von *Zementsilber* und reinem *Kupfer-* u. *Nickelvitriol*; da die Anodenschlämme zur Aufarbeitung der gesamten fallenden *faulen Laugen* nicht ausreichen, so wird an Stelle der Schlämme, nach Abscheidung des Kupfers durch Einengung u. Krystallisation und folgende Elektrolyse mit unl. Anoden, *Nickeloxydul* zur Neutralisierung der Lauge verwendet.

Kl. 40 c. Nr. 201017 vom 5/9. 1907. [4/8. 1908].

Charles Tobias Knipp, Urbana (Ill., V. St. A.), *Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Metallen mittels elektrischer Erhitzung*. Während bisher bei diesem Verf. die Verunreinigungen der Metalle verdampft wurden, wird nun durch einen zwischen zwei räumlich getrennt und isoliert voneinander gehaltenen Teilen des zu reinigenden Metalles gebildeten Lichtbogen eine Verdampfung des zu reinigenden Metalles unter Luftleere so bewirkt, daß das verdampfte Metall kondensiert werden kann.

Kl. 40 c. Nr. 201018 vom 8/9. 1907. [4/8. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194528 vom 29/7. 1906; vgl. C. 1908. I. 1123.)

Hugo Sackur, Berlin, *Abänderung der durch Pat. 194528 geschützten Elektrolysiertrommel für die anodische Behandlung fester Stoffe, insbesondere für metallurgische Zwecke*. Die durch das Hauptpat. geschützte Elektrolysiertrommel soll nun auch für die anodische Behandlung, insbesondere für metallurgische Zwecke verwendet werden; zu dem Zweck ist die den Anoden- vom Kathodenraum trennende Wand (*Diaphragma*) herausnehmbar gemacht.

Kl. 42 i. Nr. 201048 vom 4/7. 1907. [4/8. 1908].

Rudolf Garternicht, Darmstadt, und **Theodor Garternicht**, Cöthen, Anhalt, *Vorrichtung zum selbsttätigen Ansaugen von Gasgemischen und Verdrängen derselben in ein Absorptions- und Sammelgefäß*. Die Vorrichtung bezweckt, in kurzen Zeitabschnitten gleiche Mengen eines Gasgemisches selbsttätig anzusaugen und durch eine Absorptionsflüssigkeit zu drücken, in welcher ein Bestandteil des Gemisches durch Absorption zurückgehalten wird; dabei werden nun die Ventile zum Einlassen der Betriebsflüssigkeit, Einlassen des Gases und Auslassen der Betriebsflüssigkeit durch einen Schwimmer gesteuert, welcher durch einen Überlauf des Meßgefäßes in Tätigkeit gesetzt wird.

Kl. 57 b. Nr. 201168 vom 31/8. 1907. [11/8. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines in Pulverform haltbaren Kupferbromid-Verstärkers*. Das als Verstärker benutzte Kupferbromid ist zerfließlich und daher wenig handlich; ein in Pulverform haltbarer *Kupferbromid-Verstärker* wird erhalten, wenn man der 2 Mol. entsprechenden Menge pulverisierten *Bromalkalis* die mindestens ein Mol. entsprechende Menge *entwässerten* u. *gepulverten Kupfervitriols* zusetzt.

Kl. 80 b. Nr. 200828 vom 5/3. 1904. [28/7. 1908].

General Cement Company lim., London, *Verfahren zur Herstellung von*

Schlackenzement. Schlackenzement wird erhalten, wenn man „Hüttenmehl“, d. h. das Zerrieselungsprod. hochkalkiger Silicatmassen, bezw. an der Luft zerfallene Schlacke, mit *Kalk-basischer, glasiger Schlacke (wasser- oder luftgranulierter, also schnell abgekühlter glasiger Hochofenschlacke)* zu etwa 50% vermahlt. Je mehr glasige Schlacke in der Mischung enthalten ist, desto größer ist die Erhärtungsfähigkeit des gewonnenen Zements. Die Güte desselben hängt ganz wesentlich von der Feinheit der Mahlung ab. Je inniger das Hüttenmehl mit den inaktiven Schlackenarten gemischt wird, u. je feiner die Mischung gemahlen ist, desto höhere Festigkeiten werden erhalten.

Kl. 89k. Nr. 200774 vom 5/10. 1907. [30/7. 1908].

Friedrich August Volkmar Klopfer, Leubnitz bei Dresden, *Verfahren zur Gewinnung von Stärke und Kleber aus Weizenmehl.* Man hat bereits bei der Gewinnung von *Stärke, Kleber* und *Weizenmehlextrakt*, um eine vollständige Lag. des Klebers zu verhindern und um eine Lockerung des Kleberzellengewebes und eine getrennte Gewinnung von Kleberstärke u. eines die wasserlöslichen Extraktivstoffe des Weizenmehls enthaltenden Weizenmehlextrakts zu erzielen, und zwar ohne Zerstörung der Bindung des *Lecithins* an das Eiweiß und der Fermente des Weizenmehles, dem W. beim Anrühren des zum Schleudern bestimmten Mehles Chlornatrium zugesetzt; an Stelle dieser Salzwrgg. wird nun die Wrkg. eines *eivweiß-abbauenden Enzyms* angewendet. Zu diesem Zweck wird das Weizenmehl mit einem *wss. Auszug aus Grünmalz* oder mit *Malzmehl*, also diastasehaltigen Stoffen u. der erforderlichen Wassermenge verrührt u. darauf in geschlossenen Zentrifugen in bekannter Weise ausgeschleudert. Außer den im Malz oder Malzauszug enthaltenen, proteolytisch wirkenden Enzymen können auch andere eivweißabbauende Enzyme enthaltende Extrakte, wie z. B. *Papainextrakt* aus einer *Feigenart* oder andere pepsinierende Enzyme in Anwendung kommen.

Bibliographie.

- Angeli, A.**, Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Stuttgart (Samml. chem. Vortr.) 1908. gr. 8. 50 SS. Mark 2,40.
- Beckmann, E.**, Das Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig in seiner neuen Gestaltung. Leipzig 1908. Lex. 8. 83 SS. mit 2 Tafeln und 78 Abbildungen. kart. Mark 2,50.
- Berget, A.**, Le Radium et les nouvelles Radiations. 3. édit. Paris 1901. 12. av. fig. Mark 2.
- Biltz, H.**, Experimentelle Einführung in die Unorganische Chemie. 3. Auflage. Leipzig 1908. 8. Mark 3,50.
- Bruce, E. M.**, Detection of the Common Food-Adulterants. London 1907. 8. 91 pg. bd. Mark 5,30.
- Ditmar, E.**, Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze; mit Einschluß der Chemie der genannten Stoffe. Wien 1908. gr. 8. mit 46 Figuren. Mark 10.
- Dümmler, K.**, Handbuch der Ziegelfabrikation. Herstellung der gesamten keramischen Baumaterialien, wie Ziegel, Terrakotten, Röhren, feuerfeste Waren etc. 2., vermehrte Auflage. (Etwa 18 Lieferungen.) Halle 1908. 4. mit 600 Abbildungen. — Liefg. 1: pg. 1—40. Jede Liefg. Mark 2.
- Eckenstein, E.**, Développement et progrès de la fabrication du Malt pendant les 40 dernières années. Paris 1908. 4. 210 pg. av. figures. Mark 4,50.

- Ferchland, P.**, Elektrochemie (Bibl. d. gesamten Technik, 85 Bd.). Hannover. kl. 8. Mit 55 Abbildungen. VIII und 144 SS. Brosch. Mark 2,20; geb. Mark 2,60.
- Franke, E.**, Die Chemie der Küche auf Grundlage der allgemeinen Chemie. 8., vermehrte Auflage von **A. Kollmann**. Leipzig 1908. 8. 157 SS. mit Fig. Mark 1,25.
- Gmelin-Kraut**, Handbuch der Anorganischen Chemie. 7., gänzlich umgearbeitete Auflage. Herausgegeben von **C. Friedheim**. (5 Bände.) Band III. Abteilung 2. Heidelberg 1908. gr. 8. LIV und 1135 SS. Mark 44.
Inhalt: **Lucas, B.**, Radioaktive Stoffe. — **Prandtl, W.**, Vanadin, Tellur, Wismut. — **Ephraim, F.**, Mangan, Arsen, Antimon.
- Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere**. Unter Mitwirkung von **G. BREDIG, J. LOEB, R. TIGERSTEDT** u. a. herausgegeben von **C. Oppenheimer**. (4 Bände in etwa 20 Lieferungen.) Jena 1908. gr. 8. mit Figuren. — Liefg. 1: 1—160 (v. Band I). Jede Liefg. Mark 5.
Band I enthält: Chemische Bausteine der tierischen Substanz. — Bd. II: Chemie und chemische Funktion der Zelle und der Gewebe und Organe im normalen und pathologischen Zustand. — Bd. III: Drüsen u. Abscheidungen; Ernährung, Verdauung und Resorption. — Bd. IV: Stoff- und Energiewechsel.
- Heise, F.**, und **Herbst, F.**, Lehrbuch der Bergbaukunde, mit besonderer Berücksichtigung des Steinkohlenbergbaus. (2 Bände.) Band I. Berlin 1908. gr. 8. XIX und 604 SS. mit 2 farbigen Tafeln und 583 Figuren. geb. Mark 11.
- Hofmeister, F.**, Leitfaden für den praktisch-chemischen Unterricht der Mediziner. 3., vervollständigte Auflage. Braunschweig 1908. 8. 144 SS. Mark 4.
- Kayser, E.**, et **Demolon, A.**, Contribution à l'étude des produits volatils dans la Fermentation alcoolique. Nancy 1907. gr. in 8. 52 pg. Mark 2,20.
- Knoll, R.**, Das Knallquecksilber u. ähnliche Sprengstoffe. Wien 1908. 8. 192 SS. mit 1 Tafel und 30 Figuren. Mark 4.
- Lea, C.**, Kolloides Silber und die Photohaloide. In Deutscher Übersetzung mit Anmerkungen neu herausgegeben von **Lüppo-Cramer**. Dresden 1908. 8. 147 pg. mit 1 Bildnis. Mark 4.
- Lüppo-Cramer**, Kolloidchemie u. Photographie. Dresden 1908. 8. 161 SS. Mark 5.
- Parow, E.**, Lehrbuch der Stärkefabrikation. Band I: Untersuchungsmethoden; Stärke; Fabrikation der Kartoffelstärke. Berlin 1908. gr. 8. 332 SS. mit 73 Figuren. Geb. Mark 12.
- Passow, H.**, Die Hochofenschlacke in der Zementindustrie. Würzburg 1908. 4. V u. 72 SS. mit 3 Tafeln u. 8 Figuren. Leinenband. Mark 7.
- Reformatskij, A.**, Unorganische Chemie. 5. Auflage. (Russisch.) Moskau 1908. 8. 391 SS. mit 7 Bildnissen u. Figuren. Mark 6.
- Schichowsky, J.**, Unorganische Chemie. (Russisch.) St. Petersburg 1908. 8. 272 SS. mit 30 Figuren. Mark 6.
- Schmeitzner, R.**, Grundzüge der mechanischen Abwässerklärung. Leipzig 1908. Lex. 8. 64 SS. mit 2 Tafeln u. 37 Figuren. Mark 2,40.
- Sujew, M.**, Die Zuckerstoffe in der Technik und Kontrolle der Zuckerproduktion. 2 Teile. (Russisch.) Kiew 1908. 8. 421 Tabellen mit 19 pg. Text. Mark 12.
- Tarugi, A. F.**, e **Bianchi, G.**, Elementi teorico-pratici di Analisi chimica qualitativa inorganica. Firenze 1908. 8. c. figure. Mark 2,50.
- Wislicenus, H.**, Über die Grundlagen technischer und gesetzlicher Maßnahmen gegen Rauchechäden. Berlin 1908. 8. 80 SS. Mark 1,20.