

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II.

Nr. 5.

5. August.

Apparate.

L. L. de Koninck, *Schutzapparat für Trockenschränke, Wasserbäder usw.* Der App. wird von der Firma HUGERSHOFF in Leipzig geliefert u. soll das Ausbrennen von Wasserbädern und ähnlichen Einrichtungen bei Versagung der Wasserzufuhr verhindern. Zu diesem Zweck ist in die Gaszuleitung eine Hg enthaltende Birne eingeschaltet, welche derart balanciert, daß sie, sobald das Wasserbad nicht mehr mit W. gespeist wird und demgemäß an Gewicht abnimmt, infolge ihres eigenen Gewichtes sich senkt und dadurch das in ihr befindliche Hg in eine solche Lage bringt, daß die Gaszufuhr abgeschnitten u. die das Wasserbad anheizende Flamme zum Erlöschen gebracht wird. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 192—95. Juni. Lüttich.) HENLE.

W. v. Ignatowsky, *Ein neuer Spiegelkondensor.* Vf. beschreibt einen von der Firma E. LEITZ-Wetzlar nach seinen Angaben konstruierten Spiegelkondensor, der aus zwei spiegelnden Flächen, einer inneren und einer äußeren, besteht. Durch diese Anordnung wird eine bessere Strahlenvereinigung als mit nur einer sphärischen Fläche erzielt. Der Spiegelkondensor befindet sich in einer Fassung mit Zentriervorrichtung und kann an Stelle des gewöhnlichen Kondensors in das Mikroskopstativ eingefügt werden. Der Spiegelkondensor wird auch in einer einfachen Art in Form einer auf den Mikroskopstisch auflegbaren Platte hergestellt. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 64—67. 23/6. [26/4.] Gießen.) BRAHM.

Frederick Record, *Ein Apparat zur Extraktion fester Körper und gleichzeitigen Filtration der so erhaltenen Lösungen.* Der App. besteht im wesentlichen aus 2 koaxialen Glasröhren, von denen die innere die auf einer mit Filtrierpapier und Asbest bedeckten Filtrierscheibe befindliche Substanz enthält. Die Dämpfe des Extraktionsmittels gelangen aus dem Siedegefäß in die äußere Röhre, dann durch Löcher im oberen Teil der inneren, von da in den Rückflußkühler. Die kondensierte Fl. passiert auf dem Rückweg kontinuierlich die Substanz und die Filtrierschicht. (Chem. News 97. 280. 12/6. Derby. Technical College.) HÖHN.

Josef Schmidt, *Ein neues Laboratoriumsmaischwerk mit mechanischen Rührvorrichtungen.* Der App., welcher nach den Angaben des Vfs. von STEFAN BAUMANN, Wien VIII/1, Florianigasse 11, ausgeführt wird, besteht im wesentlichen aus einer als Bad dienenden länglichen Kupferwanne mit Deckel, in welchen die Maischbecher eingesetzt werden. Der Inhalt der letzteren sowohl als auch des Bades wird durch ein mechanisches Rührwerk in Bewegung gesetzt. Das Maischbad ist ferner mit Wasserzu- und -abfluß, Entleerungshahn und Heizvorrichtung ausgerüstet. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 265—67. 1/6. Wien. Hochschule für Bodenkultur.) MEISENHEIMER.

Gustav Müller, Zirkulationsbürette mit angeschmolzenem Reservoir zum Nachfüllen. Die Entleerung und Nachfüllung dieser Bürette geschieht nur durch einmaligen Wechsel der Hahnstellung, nämlich durch Drehung um 180°. Fig. 7 A zeigt die gefüllte, zum Titrieren fertige Bürette. Der Ablauf durch den unteren Hahn *e* wird dadurch ermöglicht, daß hinten an die Hahnhülse ein kleines Loch gebohrt ist, welches durch eine schmale Rinne mit dem Büretteninnern, und zwar an der Ansatzstelle der Hahnhülse, in Verbindung steht u. die zur Entleerung der Bürette nötige Luft hinzutreten läßt. Bei dieser Hahnstellung ist die Verbindung des Büretteninhalts mit dem Inhalt des Reservoirs *b* abgeschlossen. Fig. 7 B zeigt die Hahnstellung, bei welcher die Bürette aus dem Reservoir nachgefüllt wird; es muß der Hahnschlüssel von *d* nur um 180° gedreht werden. Die Titrierflüssigkeit beginnt schnell in die Bürette einzulaufen, wobei die Luft in letzterer sich einen Weg durch *c* bahnt. Ist alle Luft in *c* übergeführt, so läuft der Rest der Fl. in *c* zugleich mit der im Reservoir *b* befindlichen in die Bürette. (Chem.-Ztg. 32. 532. 30/5. Ilmenau i. Th.)

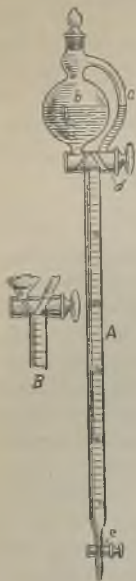


Fig. 7.

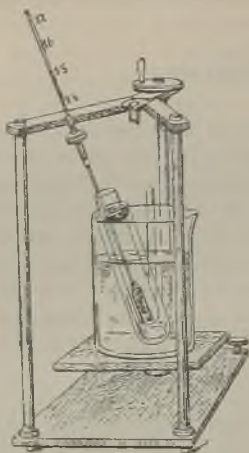


Fig. 8.

B. Lespieau, Gestell für kryoskopische Messungen in den chemischen Laboratorien. Vf. zieht dem von CHABAUD u. THURNEYSSSEN konstruierten Modell des RAOULTSchen App. das in Fig. 8 wiedergegebene, robustere vor, bei welchem das Entfernen u. Einsetzen des Thermometers im Augenblick geschehen ist. Das Thermometer ist ein für allemal in der Achse einer Kupferröhre von 10 mm Durchmesser u. diese wieder in der Achse einer leichten, hölzernen Rolle von 3 cm Durchmesser u. 1 cm Dicke befestigt; die Kupferröhre überragt die Rolle um 2 cm nach oben und 3 cm nach unten. Im horizontalen Y-förmigen Teil des Gestelles befindet sich im Schnittpunkte der 3 Arme eine zylindrische Öffnung, welche nach unten durch eine 2 cm lange Kupferröhre verlängert ist. In dieser Röhre dreht sich die kupferne Thermometerröhre; ein Einschnitt in der zylindrischen Öffnung u. dem anschließenden Kupferrohr, welcher das gläserne Thermometer, nicht aber die kupferne Thermometerröhre passieren läßt, ermöglicht ein rasches Einsetzen u. Entfernen des Thermometers. Die kleine Holzrolle verbindet man zur gegebenen Zeit durch einen kleinen Riemen mit der Drehscheibe. Eine bewegliche Plattform gestattet, das Kühlgefäß bis zu einem gewissen Grade zu heben u. zu senken. Die Arbeitsweise ist bei Verwendung von Eg. als Lösungsmittel eine sehr einfache; die Best. nimmt nur etwa eine Viertelstunde in Anspruch. Bei Benutzung sehr flüchtiger oder stark hygroskopischer Lösungsmittel verschließt man das Reagenrohr durch eine mit einem Thermometerdurchlaß versehene Glasglocke, die in einer mit Hg gefüllten Rinne steht. Diese Rinne besteht aus einem Stück eines Flaschenhalses, welches mit Hilfe eines Gummiringes an dem Reagenrohr befestigt ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 613—17. 5/6.)

DÜSTERBEHN.

Sir William Crookes, *Über die Verwendung von Iridiumtiegeln bei chemischen Operationen*. Tiegel aus reinem Iridium, wie sie von JOHNSON u. MATTHEY Ltd., London, hergestellt werden, haben vor den gewöhnlich verwendeten Platintiegeln sehr große Vorteile. Daz Iridium ist hart wie Stahl, und die Tiegel werden daher durch Stöße etc. kaum beschädigt. Das glänzend polierte Iridium oxydiert sich beim Erhitzen zur Rotglut oberflächlich und bedeckt sich mit einer dünnen bläulichen Oxydschicht, die aber beim weiteren Erhitzen wieder verschwindet, ohne daß eine Gewichts Differenz nachweisbar wäre. Der Kohlenstoff der nichtleuchtenden Bunsenflamme, der Schwefel des Leuchtgases, stundenlanges Erhitzen von Phosphorsäure oder von Magnesiumpyrophosphat und Kohle in dem Tiegel greifen denselben durchaus nicht an. SiO_2 oder Silicate können in dem Iridiumtiegel erhitzt, Blei, Zink, Nickel, Gold, Eisen können in dem Tiegel geschmolzen u. stundenlang erhitzt, resp. gekocht werden, ohne daß nach dem Auswaschen mit Säuren ein Angriff oder der kleinste Gewichtsverlust des Tiegels nachweisbar wäre.

Ein Iridiumtiegel wurde stundenlang mit immer neuen Mengen Königswasser gekocht, ohne daß sich der geringste Gewichtsverlust nachweisen ließ. Wird Zink mit etwas Zinkchlorid (Lötflüssigkeit) länger in dem Tiegel erhitzt, so wird die Oberfläche des Iridiums etwas angegriffen, und das Gewicht um einige Milligramme geringer. Kaliumhydroxyd im Iridiumtiegel geschmolzen, greift ihn etwas an, aber nicht so stark wie ein Platintiegel durch derartige Behandlung angegriffen würde. Schmelzen von Kupfer in dem Tiegel macht ihn etwas spröde, aber wenn das Kupfer bei hoher Temp. gut weggebrannt wird, nimmt das Iridium wieder seine früheren Eigenschaften an.

Auf Veranlassung des Vf. verfertigt die obengenannte Firma nunmehr auch Rhodiumtiegel, die sich in eingehenden Verss. als ebenso widerstandsfähig wie Iridiumtiegel erwiesen und den Vorteil haben, daß sie wegen der weit geringeren Dichte des Rhodiums (11 zu 22) viel leichter sind; auch der Preis von Rhodiumtiegeln ist niedriger als der von Ir-Tiegeln. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 80. 535—36. 10/6. [30/4.*])
BRILL.

Joel Hildebrand, *Das Königsche Spektralphotometer in neuer Anordnung und seine Verwendung zur Bestimmung chemischer Gleichgewichte*. Das KÖNIGSche Spektralphotometer verwendet nur eine einzige Lichtquelle; der eine Teil der Strahlen geht durch das absorbierende Medium, der andere nicht; das Licht der beiden Gesichtsfelder ist senkrecht polarisiert, so daß man durch Drehen eines Nichols gleiche Helligkeit einstellen kann. Auf Vorschlag von NERNST benutzt der Vf. 2 Lichtquellen, und zwar 2 hintereinander geschaltete Glühlampen, die durch Regulierwiderstand und Ampèremeter auf konstanter Stromstärke gehalten werden. Zur Prüfung des Instrumentes, das ähnlich wie das Wannerypyrometer eine sehr genaue Ablesung erlaubt, wurden Absorptionsmessungen mit wss. Lsgg. von Kupfersulfat und Kobaltsulfat angestellt, zur Prüfung seiner Anwendbarkeit bei der Unters. chemischer Gleichgewichte wurde die Dissoziationskonstante des Phenolphthaleins

$k = \frac{[\text{H}^+][\text{Ph}^-]}{[\text{HPh}]}$ bestimmt. Die Konzentration der H^+ -Ionen, die man beim Vermischen von Lsgg. von Chlorammonium und Ammoniak erhält, ist bekannt, die Konzentration der Ionen $[\text{Ph}^-]$ wird durch die Absorptionsmessungen gegeben, und die Konzentration der ungespaltenen Molekeln aus der Gesamtkonzentration des Farbstoffs berechnet. Für diese Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ist es gleichgültig, ob man bei der Ionenspaltung des Phenolphthaleins eine intramolekulare Umwandlung annimmt oder nicht. Zu beachten ist, daß der Zusatz von relativ wenig A. die Farbe der Lsg. bedeutend abschwächt. Die Messungen ergaben, daß die Dissoziationskonstante k des Phenolphthaleins bei Dissoziationen von etwa 5

bis 65% sehr gut konstant ist, und zwar etwa gleich $1,7 \cdot 10^{-10}$ (SALM hatte den abweichenden, offenbar weniger richtigen Wert $8 \cdot 10^{-10}$ gefunden [Ztschr. f. physik. Ch. 57. 471; C. 1907. I. 502]). Für geringere Dissoziationen nimmt k aus bisher unbekanntem Gründen stark ab. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 349—54. 26/6. [27/5.] Berlin. Physik.-chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. J. T. Hanssen, *Reform chemischer und physikalischer Berechnungen*. Der Vf. bezieht sich auf ein 1897 von ihm veröffentlichtes Buch gleichen Titels, das von OSTWALD scharf kritisiert worden ist. Der Vf. führt aus, daß die weiteren Forschungen ihm Recht gegeben haben. Die alten *Atomgewichtsbest.* haben sich als unrichtig erwiesen, und es zeigt sich, daß immer mehr Elemente sich in ganzzahligen Äquivalentgewichten miteinander verbinden. Auch H : O muß genau 1 : 16 sein, wie bei früheren Verss. gefunden ist. Die At.-Geww. der reinen Elemente sind Multipla von $\frac{1}{8}$ H (d. i. von HINRICHS Pantogen). Unter $41^{\circ}10'$ geographischer Breite wiegt ein Kubikmeter Sauerstoff bei Normalbedingungen genau $\frac{10}{7}$ kg, und gleiche Volumina der anderen Gase haben entsprechend andere einfache Gewichte. Auf diese Breite sollen alle Gewichte umgerechnet werden; dann hat man in Physik und Chemie mit einfachen Zahlen zu rechnen. (Chem. News 97. 301. 26/6. [Mai] Kopenhagen.) W. A. ROTH-Greifswald.

Daniel J. Rankin, *Die Potentialenergie der Elemente*. Vf. nimmt an, daß die Energie in einem Element in zwei Formen vorhanden ist: als statische Energie, die durch äußere Energiezufuhr nicht beeinflußt werden kann u. sich in der Radioaktivität manifestiert, und potentiale Energie. Vf. bringt in einer Tabelle für fast alle Elemente die Werte ihrer Potentialenergien, verschweigt aber völlig, wie diese Zahlen berechnet sind. — Vereinigen sich zwei Elemente zu einer Verb., so hat dieselbe eine Potentialenergie gleich der Summe der Potentialenergien der Bestandteile minus der *Wärmetönung* bei der B. der Verb. Da nun nach der Ansicht des Vf. das *spezifische Volumen* abhängig ist von dem Energieinhalt des Elementes, resp. der Verb., so soll die Potentialenergie der Verb. sich zu der Summe der Potentialenergien der Bestandteile verhalten, so wie das spezifische Molekularvolumen einer Verb. zu der Summe der Atomvolumina der Komponenten. Daß das der Fall ist, versucht der Vf. an einigen Beispielen zu beweisen. (Chem. News 97. 302—3. 26/6.) BRILL.

N. Andrejew, *Über die Anwendung der optischen Eigenschaften der Flüssigkeiten zur Untersuchung ihrer Polymerisation und analoger Molekularerscheinungen*. Das Auftreten der Erscheinungen anomaler Rotationsdispersion ohne Absorption in Lsgg. mancher Stoffe wird seit BIOT darauf zurückgeführt, daß diese Stoffe in den Lsgg. wenigstens in zwei entgegengesetzt drehende Molekülarten zerfallen. Vf. versucht nun, ein mathematisches Kriterium zur Best. der Zahl dieser verschiedenen Molekülarten festzustellen, u. kommt zu folgendem Ergebnis: Bedeuten $q_1, q_2, q_3, \dots, q_n$ die spezifischen Rotationen der verschiedenen Molekülarten, $-q_1', q_2'', \dots, q_1''', q_2'', q_3''', \dots, q_n''$ dieselben Größen für die Temperaturen $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$ und bildet man die Determinanten $\delta_1, \delta_2, \dots$:

$$\delta_n = \begin{vmatrix} q_1'' - q_1' & q_1''' - q_1' & q_1'''' - q_1' & \dots & q_1^{n+1} - q_1' \\ q_2'' - q_2' & q_2''' - q_2' & q_2'''' - q_2' & \dots & q_2^{n+1} - q_2' \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ q_n'' - q_n' & q_n''' - q_n' & q_n'''' - q_n' & \dots & q_n^{n+1} - q_n' \end{vmatrix} = 3$$

so zerfällt der fragliche Stoff in der Lsg. in n verschiedene Molekülararten, falls die erste verschwindende Determinante δ_n ist. Für $n = 1$ wird $q'' - q' = 0$, für $n = 2$ wird $\frac{q_1'' - q_1'}{q_1'' - q_1} = \frac{q_2'' - q_2'}{q_2'' - q_2} = \dots$, d. h. unabhängig von der Wellenlänge λ . Diese letzte Beziehung ergibt sich nach den Berechnungen des Vf. für wss. Lsgg. der Weinsäure, des Dimethyltartrats, Diäthyltartrats u. Dipropyltartrats. (Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 40. Phys. Teil. 191—202. 10/6. Moskau.) V. ZAWIDZKI.

A. Hantzsch, *Über den Zustand der Stoffe in absoluter Schwefelsäure. Berichtigung der Arbeit von Oddo und Scandola* (vgl. S. 278). Die Unveränderlichkeit aller vom Vf. untersuchten Stoffe in schwefelsaurer Lsg. war stets konstatiert worden. Pyridin und Chinolin sind wegen ihrer Hygroskopizität besonders ungeeignet und gerade deshalb vom Vf. nicht untersucht worden. Es ist merkwürdig, eine Base (Pyridin, Chinolin) mittels einer S. zu „trocknen“. Die über Kali getrockneten Fll. Pyridin und Chinolin verhalten sich genau wie alle anderen Basen (und damit wie W. und die analogen Sauerstoffverb.), namentlich wie Acridin. Nach den Verss. des Vfs. zeigte *Pyridin* 59—64%, *Chinolin* 55—56% des berechneten Mol.-Gew., ganz trockenes Chinolin (durch Durchleiten eines über P_2O_5 getrockneten Luftstromes bei etwa 100° erhalten) aber 57—64%, wie alle anderen Basen, *Acridin* 56—70%. Das *Ammoniumsulfat* gab bei einer erneuten Unters. etwas höhere Werte: 57—60%, die Werte von ODDO sind unrichtig. Die vom Vf. gefundene kryoskopische Konstante 70 für H_2SO_4 ist genauer als die von ODDO und SCANDOLA (68,1), weil sie von dem aus KNIETSCHS Bestat. der Schmelzwärme abgeleiteten Werte nur um weniger als $\frac{1}{3}\%$ abweicht. — Die Ergebnisse des Vfs. bleiben in vollem Umfange bestehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 626—30. 28/4.)

BLOCH.

Gaston Gaillard, *Beobachtungen über die von einigen Körpern zur Lösung gebrauchte Zeit*. (Vgl. über die Zeit der Ausfällung von Körpern C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 652; C. 1905. I. 1112.) Der Vf. hat bekannte Gewichtsmengen eines Salzes bei einer bekannten Temp. in bestimmte Mengen Lösungsmittel geworfen, die Lsg. durch einen von einer Turbine angetriebenen Rührer von bestimmter Umlaufgeschwindigkeit geschüttelt und die Zeit beobachtet, bis zu welcher das Salz vollständig verschwunden war. Für manche der untersuchten Körper (wss. Lsgg. von *Natriumthiosulfat*, *Natriumsulfat*, *Saccharose*, *Natriumchlorid*, $CaSO_4$, Gemische von K_2SO_4 und K_2CrO_4 , von KNO_3 und NH_4NO_3 , von $NaCl$ und KNO_3) zeigen die erhaltenen Werte Beziehungen zur Natur der S. oder zum Gewicht des Metalls des Salzes. Bei wachsenden Mengen der gel. Substanz ist das Verhältnis der Dauer zur erhaltenen Konzentration zuerst merklich konstant, um dann zu steigen. Zwischen dem Wert der Löslichkeit und dem der gebrauchten Zeit besteht eine Beziehung; bei manchen Salzen nimmt, wenn man die Temp. variiert, die Kurve der Zeiten einen der Kurve der Löslichkeit gleichenden Verlauf, Salze von ähnlichen Koeffizienten können aber auch sehr verschiedene Zeiten brauchen, und die Änderung der Zeit mit der Temp. entspricht nicht immer der der Löslichkeit (besonders bei Na_2SO_4 und $CaSO_4$). Bei Gemischen ändert sich die Zeit im Sinne der Löslichkeit, aber die Änderungen sind wenig bemerkbar. Fügt man nach und nach dieselbe Menge eines Körpers zu, wenn die vorhergehende verschwunden ist, so vergrößert sich bei wachsender Konzentration die zur Lösung nötige Zeit.

Der Vf. diskutiert auf Grund der Verss. über die Ausfällung und die Auflösung von Körpern die Frage, ob es nicht für jeden Körper einen fundamentalen Zeitwert gibt, und ob es nicht angebracht wäre, für jede Substanz den Begriff einer „Chemiochronizität“ zu schaffen und das Verhalten jedes Elements in dieser Hinsicht zu prüfen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1020—22. [18/5.*]) BLOCH.

H. W. Woudstra, *Über die innere Reibung kolloidaler Lösungen. I. Kolloidale Silberlösungen.* Die Klebrigkeit des Ag-Soles hat keine konstanten Werte, und es folgt aus den Versuchsergebnissen, daß die langsame Koagulation die innere Reibung abnehmen läßt. Da aber Koagulation auch Vereinigung kleinster Ag-Teilchen zu größeren Komplexen bedeutet, so besteht demnach eine Beziehung zwischen innerer Reibung und Größe der Ag-Teilchen, die Reibung wird kleiner mit Größerwerden der Ag-Teilchen. Auch bei Ggw. eines Salzes in dem Ag-Sol nimmt die Viscosität ab, und nur Bariumnitrat und Kupfersulfat zeigen insofern ein fremdes Verhalten, als die Viscosität bei ihrer Ggw. zwar bemerkbar vermindert ist gegenüber einem Sol ohne Salz, daß aber die Werte der inneren Reibung mit der Zeit etwas zunehmen. Die Salze mehrwertiger Metalle wirken bei viel stärkerer Verdünnung ebenso stark wie die Salze einwertiger Metalle. Das Alter des Sols hat auf die Ergebnisse der Verss. keinen Einfluß. Mit abnehmendem Ag-Gehalt des Sols nimmt seine innere Reibung regelmäßig ab.

Wie bekannt, nimmt bei den Gelatine- und Kieselsäuresolen die Viscosität mit der Zeit zu, und DUNSTAN (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 370; C. 1906. II. 1231 und frühere Arbeiten) hat ganz allgemein für diese Erscheinung Erklärungen zu geben versucht. In Übereinstimmung mit den Erklärungen DUNSTANS stellt Vf. für das Ag-Sol die Möglichkeit auf, daß die größeren Ag-Teilchen infolge der Schwerkraft schneller nach unten gehen und dabei die umringenden Wasserteilchen mitführen. (Chemisch Weekblad 5. 303—12. 2/5. [3/4.] Zalt-Bommel.) LEIMBACH.

Leonor Michaelis, *Über binäre Elektroden und elektrochemische Adsorption.* Neben dem Lösungsdruck eines l. Stoffes ist bei Elektrolyten noch der Lösungsdruck der beiden Ionenarten zu unterscheiden. Steht z. B. eine S. HS im Gleichgewicht mit ihrer gesättigten Lsg., so gehen im Zeitmoment so viel H⁻- und S⁻-Ionen in Lsg., wie sich ungespaltene Molekeln SH wieder ausscheiden. Haben die beiden Ionengattungen verschiedene Beweglichkeit, so stellt sich nach der NERNSTschen Theorie zwischen Bodenkörper und Lsg. eine Potentialdifferenz ein. Da Wasserstoffionen eine sehr große Beweglichkeit besitzen, so wird in der gesättigten Lsg. von *Mastix* — Mastix ist eine ziemlich starke S. — diese Potentialdifferenz fast ausschließlich von dem Gehalt der Lsg. an H⁻-Ionen abhängen. Durch Zusatz von H⁻-Ionen wird diese Potentialdifferenz verringert, die Oberflächenspannung entsprechend vergrößert, und es tritt Ausflockung der Mastixsuspension ein, ohne daß eine merkliche Adsorption zu beobachten wäre. Diese Anschauung steht im Gegensatz zu der besonders von FREUNDLICH vertretenen mechanischen Adsorptionstheorie, bei der die Oberflächenspannung der ausgeflockten Stoffe durch Adsorption verringert wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 353—55. 26/5.) SACKUB.

C. E. Guye und A. Bron, *Potentialdifferenz und Stabilität des Wechselstrombogens zwischen Metallen.* Das Phänomen des Wechselstrombogens ist kompliziert, namentlich bei langen und wenig intensiven Bogen ist es schwer, die Stabilitätsbedingungen zu fixieren. Die Verschiedenheit der Resultate rührt dabei mehr von der Auslöschperiode als der Entzündungsperiode her. Jede Größe, die die Stabilität erniedrigt, verursacht eine Erhöhung der gemessenen Potentialdifferenz. Um die Auslöschperiode möglichst zu verringern, arbeiten die Vff. mit großer Überspannung (20000 Volt gegenüber der nötigen Spannung von ca. 500 Volt). Ferner werden die Elektroden sehr heiß gehalten. Die Apparatur wird eingehend beschrieben. Die Elektroden, deren Entfernung mittels einer Teilmaschine sehr genau bestimmt wird, befinden sich in einem evakuierbaren Glasgefäß. Die Spannung an den Elektroden ist abhängig von der Intensität, der Dauer des Verss. (bei oxydablen Elektroden), dem Gasdruck in der Umgebung, der Temperatur u. der Überspannung. Zeichnet

man die Spannungen als Funktionen des Gasdruckes, so haben die Kurven bei niederen Drucken einen Knickpunkt, bei dem die Spannung ein Minimum ist. Dieser Knick findet sich bei allen Metallen; dabei ändert sich das Aussehen des Bogens. Der Knick liegt stets bei einem Druck von 4—8 cm Quecksilber. Ist der Druck größer, so muß man eine höhere Potentialdifferenz anlegen, um die für den Bogen nötige Ionisation zu erhalten. Hat man ganz stabile Bogen, so nimmt die erforderliche Potentialdifferenz streng linear mit dem Druck ab.

Die Elektrodentemperatur ist von großer Wichtigkeit für die Stabilität des Bogens. Je höher die Temperatur, um so höher die Stabilität u. um so niedriger die Potentialdifferenz; letztere strebt mit steigender Temperatur einem Grenzwert zu. An Pt-Elektroden werden eingehende Studien gemacht, wobei sich herausstellt, daß die Ausdehnung der Elektrodenträger, die sehr heiß werden, die Resultate leicht fälschen kann. Die Spannung an den Elektroden steigt linear mit der Entfernung der Elektroden. Geht man mit der Temperatur bis in die Nähe des F., so findet man unabhängig vom Elektrodenmaterial für die wenig flüchtigen Metalle fast denselben Grenzwert für die Potentialdifferenz; für die flüchtigen Metalle ist die Potentialdifferenz erheblich niedriger. Beide Tatsachen sind leicht erklärlich, da im ersten Falle stets das gleiche Medium, die Luft, die Ionen liefert, im zweiten noch Metaldämpfe als Ionenquelle hinzukommen, die die Ionisierung erleichtern, aber individuelle Faktoren einführen. In Stickstoff ist für Pt eine etwas kleinere Potentialdifferenz nötig, um einen stabileren Bogen zu erzeugen als in Luft; sonst liegen dieselben Verhältnisse vor. In Luft von 40 cm Druck, bei einem Strom von 0,1 Amp. und einer Elektrodenentfernung von 3 mm (Bedingungen der größten Stabilität des Bogens) finden die Vf. folgende Werte für die Potentialdifferenz: Pt 472, Au 473, Pd 468, Ag 477, Cu 479 (aus dem Wert für eine Stickstoffatmosphäre abgeleitet), Ni 472—485, Fe 477 Volt. Für leichter flüchtige Metalle ergeben sich unter denselben Bedingungen die Werte: Al 455—500, Cd 340—360, Zn 285—295, Mg 242 Volt. Die letzten 3 Werte stehen mit Verss. an Funken in Übereinstimmung, daß sich nämlich die Metaldämpfe um so rascher bewegen (ca. 500 m pro Sekunde), je kleiner das At.-Gew. des Elektrodenmaterials ist. Bei früheren Verss. ist gefunden worden, daß die Potentialdifferenz für den Bogen mit dem At.-Gew. des Elektrodenmaterials steigt; damals fälschte die Auslöschperiode die Werte. Wegen der geringeren spezifischen Wärme kühlen sich die Elektroden mit höherem At.-Gew. leichter ab, die Auslöschperiode wird größer, und die Potentialdifferenz, die zum Wiederzünden nötig ist, steigt stärker. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 25. 453—73. 15/5. 549—76. 15/6.; C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1090—93. 25/5. Genf. Phys. Lab. Univ.)

W. A. ROTHE-Greifswald.

Günther Schulze, *Über die elektrolytische Ventilwirkung der Metalle Zink, Cadmium, Silber und Kupfer*. Da nach den früheren Unterss. des Vfs. (Ann. der Physik [4] 25. 775; C. 1908. I. 1598 u. frühere Arbeiten) sich chemisch ähnliche Stoffe auch in bezug auf ihre elektrolytische Ventilwirkung vergleichbar verhalten, so lag es nahe, anzunehmen, daß Zink und Cadmium ebenso wie Magnesium Ventilwirkung zeigen. Tatsächlich wurde dieselbe auch in konzentrierteren Lsgg. von Kaliumcarbonat gefunden. Mit zunehmender Konzentration der Lsg. nimmt die Maximalspannung, bis zu der die Abdrosselung erfolgt, stark ab; für Zink liegt sie bei gleicher Konzentration erheblich höher als für Cadmium. Die Temperaturempfindlichkeit ist nicht groß, bei 100° zeigen beide Metalle noch beträchtliche Ventilwirkung. Zur Gleichrichtung von Wechselstrom erweisen sich beide Metalle nicht geeignet, da der Spannungsverlust in beiden Richtungen nur wenige Volt beträgt. Wird dagegen dem Zn oder Cd eine andere Elektrode aus Al entgegengestellt, welche die der Formierung schädliche Stromrichtung abdrosselt, so läßt eine

derartige Zelle nach einiger Zeit überhaupt keinen Strom mehr hindurch, sondern verhält sich wie ein Kondensator.

Metalle scheinen also stets elektrolytische Ventilwirkung zu zeigen, wenn auf ihnen anodisch eine zusammenhängende, nichtleitende Schicht und gleichzeitig ein Gas gebildet wird. Daher war anzunehmen, daß auch Silber in den Lsgg. von Halogensalzen und Kupfer in Fluorwasserstoff Ventilwirkung zeigen. Diese Vermutung wurde bestätigt, doch scheint in diesen Fällen die Ventilwirkung nicht wie bei den anderen Metallen durch eine Gasschicht, sondern durch eine feste Schicht verursacht zu sein. Denn bei der Formierung zeigt sich keine Gasentw., eine durchschlagene Zelle bleibt zunächst undicht, und eine Maximalspannung ist nicht zu beobachten. Das Verhältnis von Dicke zu DE. ist etwa 100 mal größer als beim Al. (Ann. der Physik [4] 26. 372—92. 9/6. [30/4.] Physik.-technische Reichsanstalt.)

SACKUB.

Günther Schulze, *Über die elektrolytische Gleichrichtung von Wechselstrom.* Bei einer ersten Gruppe von Gleichrichtern wird die Umformung durch mechanische Bewegung erzielt, bei einer zweiten Gruppe dagegen dadurch, daß von 2 Elektroden nur die eine imstande ist, bei geringem Spannungsgefälle negative Elektronen auszusenden, die andere dagegen nicht. Zu dieser Gruppe gehören nach den Unterss. des Vfs. die elektrolytischen Gleichrichter. An der Anode bildet sich zwischen Metall und der schlechtleitenden Schicht eine dünne Gaschicht aus, durch die die negativen Elektronen des Metalls leicht, die negativen Ionen des Elektrolyten dagegen nicht hindurchgehen können (vgl. vorst. Ref.). Die vorliegende Abhandlung bringt eine große Zahl von Verss., die die praktische Verwertbarkeit der verschiedenen Metalle und Lsgg. zur Gleichrichtung von Wechselstrom entscheiden soll. Die durch die Zelle hindurchgehenden Ströme werden mit einem Oszillographen aufgenommen und die Versuchsbedingungen eingehend variiert und diskutiert. Von einer vollständigen Wiedergabe des gesamten Tatsachenmaterials muß im Referat Abstand genommen werden. Es ergab sich, daß diesen elektrolytischen Gleichrichtern wohl keine große praktische Bedeutung zuzuschreiben ist, weil trotz guter Wirksamkeit die Gefahr eines spontanen Versagens nicht auszuschließen ist. Dagegen dürfte ihre Verwendung als Kondensatoren mit großer Kapazität zu empfehlen sein. In einem Gefäß von 40 ccm Inhalt und Verwendung von Al-Elektroden läßt sich eine Kapazität von 5000 Mikrofarad bequem erzielen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 333—47. 19/6. [21/5.] Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.)

SACKUB.

Ch. M. Van Deventer und H. Van Lummel, *Aluminium und die Spannungsreihe.* Antwort an Herrn J. J. Van Laar. Vf. suchen das von ihnen (Chemisch Weekblad 4. 771; C. 1908. I. 194) aufgestellte Prinzip der halbdurchlässigen Isolatoren gegen VAN LAAR (Chemisch Weekblad 5. 124; C. 1908. I. 1021) zu verteidigen. (Chemisch Weekblad 5. 359—63. 23/5. [23/3.] Weltevreden.)

LEIMBACH.

J. J. Van Laar, *Aluminium und die Spannungsreihe* (Antwort an Ch. M. Van Deventer und H. Van Lummel). Siehe vorst. Ref. 1. Nicht nur Pt u. Pd, sondern auch Au, Ni, Cu, Sn, Pb u. Hg besitzen die Eigenschaft, H_2 zu absorbieren und diesen elektromotorisch wirksam zu machen. 2. Das Oxydhäutchen kann wie z. B. bei den GROVESchen Gasketten die Werte der H_2 -Elektrode ändern und selbst einen ganz selbständigen Potentialunterschied entstehen lassen. 3. Die Angreifbarkeit von Zn erfordert ein besonderes Studium u. hat mit der umstrittenen Frage wenig zu tun. 4. Auch die ionologische ist eine elektromechanische Erklärung und hat

nur die älteren elektromechanischen Erklärungen, wie die der halbdurchlässigen Isolatoren, verdrängt. (Chemisch Weekblad 5. 388—90. 30/5. [25/5.] Hilversum.)

LEIMBACH.

Ch. M. Van Deventer und H. Van Lummel, *Über galvanische Selbstveredelung von Metallen*. Schon früher (Chemisch Weekblad 4. 771; C. 1908. I. 194) haben Vf. die normale Stromrichtung zwischen Zink und Magnesium in verd. H_2SO_4 umgekehrt, indem sie zwischen das Mg und die S. eine Lage Äthyl- oder Propylalkohol als sogenannten halbdurchlässigen Isolator brachten. Heute können sie darauf hinweisen, daß zwischen ein u. demselben Metall ein Strom zustande kommt, d. h. Selbstveredelung eintritt, wenn die eine Elektrode in verd. S. (norm. HCl oder H_2SO_4) taucht und die andere in Alkohol. Bei einer Kette: Metall I — Säure — Alkohol — Metall II ging der Strom im Schlußdraht von II nach I und zeigte damit an, daß das π des Metalls niedriger als das der Säure war, wenn als Metall beiderseits (Zn, Hg), Zn, Cd, (Sn, Hg), Sn, (Pb, Hg), Pb, Ni, Cu zur Verwendung kam. Ag und Pt lieferten keinen Strom. Einzelheiten müssen im Original aufgesucht werden.

Auch eine Veredelung des *Kupfers* gegenüber dem Nickel gelang, wenn man das Cu der Kette Cu—Säure—Ni mit Propylalkohol abspülte, über die Säure Propylalkohol schichtete und das Cu in die Alkoholschicht eintauchte. Für die von NEUMANN und später von WILSMORE aufgestellte und von der modernen Elektrochemie angenommene Spannungsreihe glauben Vf. annehmen zu dürfen, daß das Kupfer dicht unter dem Nullpunkt liegt, d. h. dem Punkt, wo das π der Metalle dem der Fl. am nächsten kommt. (Chemisch Weekblad 5. 349—56. 23/5. 1908. [März 1907.] Weltevreden.)

LEIMBACH.

M. Le Blanc, *Gilt das Massenwirkungsgesetz bei der stillen elektrischen Entladung?* (Nach Verss. von J. H. Davis.) LE BLANC und NÜRANEN haben gezeigt, daß bei der thermischen B. von NO in der Hochspannungsflamme das Massenwirkungsgesetz gilt (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 297; C. 1907. II. 282). Es wird nun die Frage aufgeworfen, ob das Gleiche auch bei den durch stille elektrische Entladung hervorgerufenen Umsetzungen zutrifft. Die Verss. wurden mit *Ammoniak* ausgeführt, das in Mischungen mit Stickstoff und Wasserstoff in einem Ozonisator der dunklen Entladung ausgesetzt wurde. Der Verlauf der Rk. wurde durch die Messung der Druckänderung verfolgt. Die Ergebnisse sind die folgenden: Bei konstanter Stromstärke und Temp. verläuft die Zers. des NH_3 anfänglich wie eine Rk. erster Ordnung, wie auch schon POHL gefunden hatte (Ann. der Physik [4] 21. 879; C. 1906. I. 834). Bei Erhöhung der Stromstärke um ein Drittel verdoppelt sich die Konstante, dagegen ist der Temperatureinfluß gering; die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt sich erst bei Erwärmung um 100°. Bei Überschuß von Wasserstoff nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich ab, bei Überschuß von Stickstoff nimmt sie zu. Zusatz von Stickstoff verändert auch die Lichterscheinung; er verstärkt das Leuchten und verwandelt den fahlen Schein in ein lebhaftes Violett. Das Gleichgewicht selbst, das sich bei verschiedenen Anfangskonzentrationen der Komponenten einstellt, entspricht keineswegs dem Massenwirkungsgesetz. Es ist bemerkenswerterweise auch wenig empfindlich gegen eine Veränderung der Stromstärke und des Potentialabfalls. Offenbar wird die Wrkg. der Elektronenstöße und das dadurch bedingte Gleichgewicht durch die Änderung der Konzentration in einer Weise beeinflusst, die durch das Massenwirkungsgesetz nicht zum Ausdruck kommt. Die Bildungsgeschwindigkeit des NH_3 aus den Elementen steigt mit zunehmender Stromstärke ziemlich rasch, doch dürfte eine technische Verwertung ausgeschlossen erscheinen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 361—66. 3/7. Leipzig. Physik.-chem. Inst. der Univ.)

SACKUR.

Arnold Eucken, *Zur Theorie der elektrischen Nervenreizung durch Kondensator-entladung.* (Cf. S. 4; NERNST.) Das Gesetz des elektrischen Schwellenreizes bei Kondensatorentladungen hat, wie NERNST vermutete, die Gestalt: Spannung \times Wurzel aus der Kondensatorkapazität = Konst. Die genauen Formeln für die durch Kondensatorentladungen hervorgerufenen maximalen Konzentrationsänderungen im Nerven werden mitgeteilt. Bei langsamen und bei sehr raschen Entladungen treten zu den durch den Stromstoß verursachten Konzentrationsänderungen noch sekundäre Erscheinungen hinzu, bei langsamen Entladungen die Akkommodation des Nerven. Sind diese nach Möglichkeit rechnerisch eliminiert, so tritt das Grundgesetz, die Konstanz der Erregungskonzentration, deutlicher hervor. Bei sehr raschen Entladungen treten wahrscheinlich physikalische Störungen (Deformation der Stromkurve) auf, die die einfachen Erscheinungen verschleiern. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 128. 454—62. 30/6.) W. A. ROTH-Greifswald.

Max Planck, *Über die kanonische Zustandsgleichung einatomiger Gase. Erste Mitteilung.* Der Vf. resumiert seine mathematisch-physikalischen Ausführungen folgendermaßen. Als „kanonische“ Zustandsgleichung wird diejenige Relation bezeichnet, welche die Entropie als Funktion der Energie u. des Volumens darstellt. Diese Gleichung, welche das gesamte thermodynamische Verhalten der Substanz charakterisiert, läßt sich auf Grund der BOLTZMANNschen Definition der Entropie durch die Wahrscheinlichkeit des Zustandes direkt ableiten u. ergibt für ein Gas, dessen Atome als starre Kugeln vorausgesetzt werden, eine Beziehung zwischen Druck, Volumen u. Temperatur, welche mit der bekannten VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung im wesentlichen übereinstimmt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 633—47. 25/6.)* W. A. ROTH-Greifswald.

Devaux-Charbonnel, *Die Photographie des Wortes.* Die beim Sprechen erzeugten Mikrofonströme werden photographiert, indem ein Oszillograph in den Stromkreis mit einer Batterie und dem Mikrofon geschaltet wird. Wird statt einer photographischen Platte ein bewegter Film verwendet; so lassen sich nicht nur einzelne Vokale, sondern ganze Worte „photographieren“. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, daß für einen einzigen Vokal periodische Kurven mit etwa 10 Maxima erhalten werden. Die Kurven werden vom Standpunkt der Akustik aus näher studiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1258—60. 15/6.)* BRILL.

H. Dember, *Über lichtelektrische Kanalstrahlen.* Die Abhandlung bringt den Nachweis, daß bei der Bestrahlung von negativ geladenen Metallplatten nicht nur negative Elektronen, sondern auch positiv geladene Teilchen nach Art der Kanalstrahlen abgegeben werden. Einer negativ geladenen durchlochten Metallplatte wurde einerseits ein geerdeter Platinring als Anode, auf der anderen Seite ein mit dem Quadrantelektrometer verbundener FARADAYScher Zylinder zur Aufnahme der positiven Elektrizität entgegengestellt. Das ganze System war vollständig evakuiert und wurde mit einer Quecksilberbogenlampe aus Quarzglas beleuchtet. Unter den gewählten Bedingungen betrug der negative Strom $3-6 \cdot 10^{-10}$ Amp., der positive etwa $4 \cdot 10^{-14}$ Amp. (Ann. der Physik [4] 26. 403—8. 9/6. [6/5.] Dresden. Physik. Inst. der Techn. Hochschule.) SACKUB.

H. Greinacher, *Über die Strahlenverteilung an radioaktiven Körpern.* Eine Urankathode zerstäubt nicht merklich. Mit LUMIÈRESchen Platten (Marke blau) erhält man mit U schon nach wenig Stunden eine deutliche Schwärzung; man entwickelt am besten mit einem Rapidentwickler. Setzt man ein kantiges, glattgeschmirgeltes Stück U auf eine Platte, so strahlen die Seiten erheblich aus, die

Ecken hingegen nicht; je spitzer der Winkel ist, desto weniger strahlt die Ecke aus, während bei eckigen Körpern mit radioaktivem Überzug die Ecken besonders stark ausstrahlen. Alsdann wirken nur die α -Strahlen, während hier auch die aus der Tiefe kommenden (β - und γ -) Strahlen in Betracht kommen. Man könnte die Unwirksamkeit der Ecken durch Totalreflexion der Strahlen im Inneren des U zu erklären versuchen, doch sprechen besondere Verss. dagegen. Die Wrkg. verschwindet, wenn die Strahlen statt in Luft in Hg austreten. Auch Deflexion erklärt die Tatsache nicht. Aus Uranoxyd und Gips stellt der Vf. strahlende Prismen von beliebiger Gestalt her, die dieselben Erscheinungen zeigen wie Uranprismen. Verss., die magnetische Ablenkung zu bestimmen, zeigen, daß der Flächeneffekt von β -Strahlen herrührt. Setzt man der Uranoxyd-Gipsmischung Mennige zu, die die β -Strahlen stark absorbiert u. viel Sekundärstrahlen emittiert, so besteht der Effekt unvermindert fort, ein Beweis dafür, daß hauptsächlich Sekundärstrahlen in Frage kommen. Dasselbe folgt aus einem Vers., bei dem ein Röhrchen mit Ra in einen Bleiklotz gesteckt wird. Nimmt man an, daß alle Sekundärstrahlen hauptsächlich in der Richtung des Primärstrahles weitergehen, so kann man den Flächeneffekt erklären. (Physikal. Ztschr. 9. 385—92. 15/6. [Mai.] Zürich. Phys. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

A. S. EVE, *Die Veränderungen der Geschwindigkeit der α -, β - und Sekundärstrahlen radioaktiver Stoffe in einem elektrischen Felde.* Der Vf. hatte früher angenommen, daß die durch β - und γ -Strahlen erzeugten Sekundärstrahlen homogen sind. (Philos. Magazine [6] 8. 669; C. 1905. I. 141.) Neuere Unterss. haben jedoch diese Ansicht als falsch erwiesen. Vielmehr ergab sich, daß die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen gerade so variiert, wie die der primären β -Strahlen, und daß sie von der Natur des Sekundärstrahlers abhängt. (Vgl. ALLEN, Phys. Review, August 1906.) Die leichteren Stoffe entsenden weniger und leichter absorbierbare Sekundärstrahlen als die dichteren.

Ferner wurde gezeigt, daß die Geschwindigkeit von α -, β - u. Sekundärstrahlen durch ein elektrisches Feld beeinflußt wird, falls die Kraftlinien in der Richtung der Strahlen verlaufen. Als Strahlenquelle für α -Strahlen diente Thorium C, für β -Strahlen eine mit einer Al-Schicht bedeckte Menge Ra. Entsprechend der Geschwindigkeitsänderung wurde auch für α -Strahlen eine kleine Zu- oder Abnahme des Wirkungsbereiches konstatiert, je nach der Richtung des elektrischen Feldes. Bei β -Strahlen wurde eine entsprechende Zu- oder Abnahme des Ionisationsvermögens beobachtet. (Philos. Magazine [6] 15. 720—37. Juni. [Februar.] MC. GILL University. Montreal.)

SACKUR.

Ed. Sarasin und Th. Tommasina, *Über die wahre Ursache der Verdoppelung der Entaktivierungskurve von Leitern, die mit einer dielektrischen Schicht bedeckt und aktiviert werden.* Weitere Verss. ergeben die Erklärung für die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 420; C. 1907. II. 1380) beschriebene Erscheinung. Die radioaktive Strahlung wird nämlich zum Teil durch die dielektrische Schicht (Kautschuk) absorbiert, indem der Kautschuk ionisiert wird. Die frühere Beobachtung, daß die Aktivierung und die Entaktivierung viel langsamer erfolgen, wenn die Ladung eine positive, als wenn sie eine negative ist, wird bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1205—8. 9/6.*)

BRILL.

E. Grüneisen, *Zusammenhang zwischen Kompressibilität, thermischer Ausdehnung, Atomvolumen und Atomwärme der Metalle.* RICHARDS und seine Mitarbeiter haben festgestellt, daß die Kompressibilitäten ähnlich wie andere physikalische Eigenschaften periodische Funktionen der At.-Gew. sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 77 ff.; C. 1907. II. 1470.) Hierfür läßt sich im Anschluß an MIE (Ann. der Physik.

[4] 11. 657.) für einatomige metallische Elemente eine theoretische Beziehung aufstellen, die zu folgendem Resultat führt: Das Produkt aus Spannungskoeffizient u. Atomvolumen einatomiger Körper ist eine lineare Funktion ihrer Atomwärme, oder mit anderen Worten: Alle einatomigen festen u. fl. Körper erleiden bei gleicher adiabatischer Kompression die gleiche Temperatursteigerung. Diese Beziehung ist, wie eine tabellarische Zusammenstellung zeigt, wenigstens mit einiger Annäherung erfüllt. Es läßt sich ferner ableiten, daß *Iridium*, dessen Kompressibilität nicht bekannt ist, am wenigsten kompressibel von allen Metallen ist. Gleichzeitig besitzt es auch große Härte. Auch für nicht metallische Elemente, wie fl. *Chlor* u. *Silicium* ist der Spannungskoeffizient ungefähr das gleiche Multiplum der Atomzahl in der Volumeneinheit wie für Metalle. (Ann. der Physik [4] 26. 393—402. 9/6. [8/5.] Charlottenburg. Physik. Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

H. Droop Richmond, *Studien über Wasserdampfdestillation*. I. Theoretisches. Es werden mit Hilfe der üblichen Überlegungen bezüglich der Dest. gesättigter Lsgg. Gleichungen abgeleitet, die die Geschwindigkeit der Dest. einer Substanz aus ihrer wss. Lsg. wiedergeben sollen. Die Anwendung auf die Wasserdampfdest. einer Lsg. in einem nichtflüchtigen Lösungsmittel gibt unter gewissen Bedingungen und Vereinfachungen für die Abhängigkeit der Anzahl Moleküle Substanz y die in Lsg. bleiben von der Anzahl x der Moleküle W. die Formel: $\log y = \frac{ac}{s+c} x$ (a und c Konstanten, s das Volumen des Lösungsmittels). Diese Gleichung soll für den Fall gelten, daß das Volumen des W. durch die Kondensation des eintretenden Dampfes eben konstant gehalten wird.

II. Die Wiedergewinnung des Amylalkohols aus den sauren Flüssigkeiten, die man nach Durchführung der Gerberschen Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes von Milch erhält. Durch Wasserdampfdest. läßt sich der größte Teil des bei dieser Methode verwendeten Amylalkohols wieder zurückgewinnen. Der rohe, mit W. gemischte Amylalkohol wird umdestilliert und kann dann zu einer neuen Versuchsreihe verwendet werden. Nach der obigen Gleichung soll bei einer derartigen Wasserdampfdest. das Verhältnis $\log y/x$ konstant sein. Tatsächlich erhält Vf. bei einer Versuchsreihe, in der x und y gemessen werden, für das obige Verhältnis annähernd konstante Zahlen. (The Analyst 33. 209—17. Juni. [1/4.]) BRILL

William M. Dehn, *Einfache Demonstrationen der Gasgesetze*. Die Apparate sollen dazu dienen, den Studierenden im Praktikum die Gasgesetze verständlich zu machen. Als Indicator für die Volumenänderungen dient ein Quecksilbertropfen in einer geteilten, engen Röhre, an die eine Kugel von bekanntem Volumen angeschmolzen ist. Die Kugel wird in Wasserbäder von verschiedener Temperatur gebracht, oder der Druck wird durch Einblasen von Luft erhöht und die Druckzunahme an einem einfachen, angesetzten Manometer mit Hahn abgelesen. Die Wrkg. des Wasserdampfes oder der Partialdrucke anderer Gase auf Gasvolumina ist schon früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1052; C. 1907. II. 1369) behandelt worden. Es wird ein einfacher Vers. beschrieben, um die Wrkg. von Druck, Temperatur und Wasserdampf zusammen zu demonstrieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 578—82. April. [31/1.] Washington. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Rebenstorff, *Voltametrische Messungen*. Von Vorteil ist die Verwendung eines Knallgasvoltameters, dessen Elektrodenröhre in bekannter Weise zweien, den Schliffstopfen durchsetzenden, mit Hg gefüllten Glasröhren eingeschmolzen sind. Der Stromschluß durch Einsenken der Drähte in das Hg und ebenso das Abstellen

des Stromes erfolgt sehr bequem gleichzeitig mit dem Auslösen der Stechuhr. Einzelheiten im Original. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 181—82. Mai. Dresden.)

LEIMBACH.

Berthold König, *Zur Phosphorwasserstoffherzeugung aus Calciumphosphür* hat Vf. von der Glasapparatenfabrik PAUL HAACK, Wien, kleine Fläschchen aus schwerem Glas für 3—4 g Phosphür herstellen lassen, die im Wasser stabil bleiben. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 185—86. Mai. Göding.)

LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Léon Rotinjanz, *Die Zähigkeitsänderung des flüssigen Schwefels*. Der Vf. hat eine Reihe von Zähigkeitskurven des reinen, aus CS_2 kristallisierten Schwefels, sowie des mit NH_3 , resp. J verunreinigten Schwefels konstruiert, die sich über ein Temperaturgebiet von 120—448° erstrecken. Er bediente sich dazu der Methode und des App. von R. PRIBRAM (Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien, Juni 1878). Genaueres über die Ausführung ist im Original nachzusehen. Er fand dabei die Zähigkeit des Olivenöles, auf W. von 17° als Einheit bezogen, zu 80,8, für W. das Prod. aus Druck und Auslaufzeit = 0,0198. Die mit S enthaltenen Resultate (bei 120° Zähigkeit η 11, 150° 8, 170° 30 000, 187° 52 000, 220° 24 000, 250° 9600, 300° 2200, 380° 230, 420° 105, 440° 80, 448° 74) beweisen, daß die Vorerwärmung einen wesentlichen, gewissen Gesetzen gehorchenden Einfluß auf den Verlauf der Zähigkeitskurven bei steigender und fallender Temp. ausübt. Beimengungen ändern die Werte der Zähigkeiten und verschieben auch die Maxima zu anderen Temp. Gewöhnlicher S hat ein Zähigkeitsmaximum bei 187°, mit NH_3 bearbeiteter bei 180°, 0,02% J enthaltender bei 225° und 0,77% J enthaltender bei 265°. Zum erstenmal erhitzter S hat die höchste Zähigkeitskurve. Die Anwesenheit von amorphem, unl. S ist nicht als Grund der Zähigkeitsänderungen anzusprechen. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 609—21. 28/4. 1908. [Mai 1907.] Physik.-chem. Lab. des Polytechnik. St. Petersburg)

BLOCH.

Francis L. Usher, *Über die Löslichkeit von Stickoxyd in wässrigen Lösungen von Ferrosulfat, Nickelsulfat, Kobaltsulfat und Manganochlorid*. (Vgl. MANCHOT, ZECHENTMAYER, LIEBIGS Ann. 350. 368; HÜFNER, Ztschr. f. physik. Ch. 59. 416; C. 1907. I. 608; II. 516.) Der Vf. suchte die Natur der Verb. von FeSO_4 mit NO durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung von FeSO_4 -Lsgg. verschiedener Konzentration, die mit NO unter verschiedenem Druck gesättigt sind, sicherzustellen. Es gelang ihm aber nicht, genaue Resultate zu erhalten, da NO durch FeSO_4 -Lsgg. teilweise zu N_2O und N reduziert wird (vgl. auch W. GRAY, Inaug.-Diss., Bonn 1907). NiSO_4 , CoSO_4 und MnCl_2 verhalten sich wie vollständig indifferenten Salze und vermindern im Gegensatz zu den Beobachtungen HÜFNERS die Löslichkeit von NO im W., wirken also wie andere Salze aussalzend. — Was die Darstellung von Stickoxyd anbelangt, so liefert die L. W. WINKLERSche Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1408; C. 1901. II. 4) das reinste, gleichmäßigste Gas. Die Löslichkeit in den obigen Salzlsgg. ist im Original in Tabellen angegeben. Durch KOH wird, was der Vf. bestätigte, NO teilweise zu N_2O und N zers., daher gibt mit konz. H_2SO_4 gewaschenes NO einen kleineren Absorptionskoeffizienten als das mit KOH gewaschene. Die Absorption einer $\frac{1}{10}$ -n. FeSO_4 -Lsg. beträgt etwa 36,2 cem NO. (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 622—25. 28/4. Physik.-chem. Inst. der deutschen Univ. Prag.)

BLOCH.

E. Berger, *Über das Phosphoroxobromid*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 721—24. 20/6. — C. 1908. I. 1446.)

DÜSTEBEHN.

Geo Woodiwiss, *Einige der nichtmetallischen Elemente in bezug auf Valenz und Dichte* (cf. Chem. News 97. 122; C. 1908. I. 1356). Wie Vf. abgeleitet hat, ist der Quotient von Dichte durch Quadratwurzel aus der Valenz für die nichtmetallischen Elemente annähernd proportional dem Atomgewicht. Für die inaktiven Gase *Argon*, *Krypton* u. *Xenon* gilt diese Beziehung nur, wenn man denselben eine Valenz gleich 0,5 zuschreibt. Vf. zögert denn auch nicht, das zu tun, indem er meint, daß man auf Grund des periodischen Systems dieser Gruppe eine Valenz kleiner als 1 zuschreiben muß, und daß der Wert 0,5 ebenso gut als die übliche Annahme des Valenzwertes 0, der Inaktivität dieser Gase Rechnung trägt. Denn, so schließt er, gibt es irgend ein Element, das die Valenz 0,5 hat und dabei chemisch aktiv ist? (Chem. News 97. 265. 5/6.)

BRILL.

Franz Fischer und Otto Hähnel, *Über die Zerstäubung der Kathoden in verdünnten Gasen.* (Vorläufige Mitteilung) Die Vff. sind bei ihren Verss. zu anderen Ergebnissen gelangt als KOHLSCHÜTTER u. GOLDSCHMIDT. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 221; C. 1908. I. 1872.) Um wirklich vergleichbare Werte zu erhalten, haben sie nicht wie jene Forscher den durch die Zerstäubungsröhre gehenden Strom gemessen, sondern stets 2 Entladungsröhren, die miteinander verglichen werden sollten, hintereinander geschaltet. Waren die Röhren mit gleichen Gasen gefüllt und enthielten sie Kathoden aus dem gleichen Metall, so trat auch in heiden die gleiche Zerstäubung ein. Die Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Bei gleichem Gasdruck und gleicher Stromdichte ist die Zerstäubung in *Wasserstoff* und *Argon* für alle untersuchten Metalle die gleiche; sie wächst annähernd proportional mit der Wurzel aus der Stromstärke u. umgekehrt proportional mit dem Gasdruck. Ggw. von Luft verringert die Zerstäubung, besonders in einer Atmosphäre von *Argon*. Dem Betrage der Zerstäubung nach ordnen sich die Metalle in die Reihe Al, Fe, Ni, Cu, Pt, Ag. Die Reihenfolge der Gase, nach der diese die Zerstäubung der Metalle begünstigen, ist nicht die ihrer Atomgewichte. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 366—67. 3/7. [Juni] Berlin. Chem. Institut Univ.)

SACKUE.

A. Bogorodski, *Über spezifische elektrolytische Leitfähigkeit des geschmolzenen Kalium- und Natriumnitrats.* Die von H. T. KALMUS (Dissert., Zürich 1906) gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten des geschmolzenen KNO_3 und NaNO_3 sind ca. 3% größer als die entsprechenden Werte des Vf. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 703; C. 1905. II. 955). Diesen bedeutenden Unterschied versucht Vf. dadurch zu erklären, daß KALMUS die Temp. seiner Schmelzen 8—9° zu niedrig bestimmt hatte. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 192—97. 10/6. Kasan. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

Hugo Erdmann und Theodor Nieszytka, *Naphthalinsulfosaure Salze des Cers.* *Naphthalin- α -sulfosaure*, F. 67,5—68°. — $\text{Ce}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$. Weiße, blätterige Krystalle aus W. Die Lsg. reagiert sauer und gibt mit Benzidinlsg. in Eg. einen Nd. von feinen Nadeln. *Naphthalin-1,8-oxysulfosaures Ammonium* gibt blauroten, schleimigen Nd., beim Kochen ein schweres, blaues Pulver. Das Cer läßt sich aus der Lsg. als Oxyd etc. fällen. — *Naphthalin- β -sulfosaure*, $\text{Ce}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$. Große, weiße Blättchen, die sich fettig anfühlen. Verliert im Exsiccator schnell $\frac{2}{3}$ seines Krystallwassers, allmählich auch den Rest. Gibt dieselben Fällungen, wie das α -sulfosaure Salz, außerdem auch mit Anilin u. o-Toluidin. Die Fällungen des Cers als Oxyd etc. werden durch Weinsäure verhindert. — *Naphthalin-1,5-disulfosaure*, $\text{Ce}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3)_2]_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Krystalle, die das Krystallwasser bei 180° verlieren. — *Naphthalin-2,7-disulfosaure*, $\text{Ce}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3)_2]_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Die Krystalle verlieren schon bei längerem Stehen an der Luft das Krystallwasser. — *Naphthalin-2,6-disulfosaure*, $\text{Ce}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3)_2]_3 + \text{H}_2\text{O}$. Hält beim Erhitzen $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-

wasser zurück. — *Naphthalin-1,6-disulfosäure*, $\text{Ce}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3)_2]_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Verliert das Krystallwasser leicht. — *Naphthalin-1,3,5-trisulfosäure*, $\text{CeC}_{10}\text{H}_4(\text{SO}_3)_3 + \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$. Weiße Schuppen. Verwittert schon an der Luft. — *Naphthalin-1,3,6-trisulfosäure*, $\text{Ce}[\text{C}_{10}\text{H}_3(\text{SO}_3)_3] + \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$. Gelbliche, undurchsichtige Schuppen. Verliert das Krystallwasser an der Luft allmählich. — *Naphthalin-1,3,7-trisulfosäure*, $\text{Ce}[\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3)_3] + \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$. Derbe Krusten. Verliert das Krystallwasser an der Luft.

Naphthalin-1,8-oxysulfosäure, $\text{Ce}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OHSO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Durch doppelte Umsetzung aus dem Ammoniumsulfat der S. blaubrauner, amorpher Nd., der sich rasch beim Kochen, langsam beim Stehen dunkelblau färbt. Aus der freien S. und Cer-carbonat entsteht ein blaues Pulver von der Zus. $\text{Ce}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OSO}_3)_3$. — *1,8-Dioxy-naphthalin-3,6-disulfosäure (Chromotropsäure)*, $\text{Ce}_2[\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_3)_2]_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Aus dem Na-Salz u. Cernitrat. Krystalle aus W. — *Anthrachinonsulfosäure*, $\text{Ce}[\text{C}_8\text{H}_4(\text{CO})_2 : \text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3]_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Hellgelbgrüne Blätter.

Löslichkeit der Cersalze der:	in 100 Tln. Wasser von 15°	in 100 Tln. Wasser von 100°	in 100 Tln. Methylalko- hol von 15°	in 100 Tln. Alkohol von 15°
Naphthalin- β -sulfosäure + H_2O	0,97	19,60	0,48	0,17
Naphthalin- α -sulfosäure . . .	1,36	27,58	0,71	0,23
Naphthalin-1,5-disulfosäure . . .	0,51	3,88	0,04	0,01
Naphthalin-2,7-disulfosäure . . .	4,00	22,50	0,20	0,18
Naphthalin-2,6-disulfosäure . . .	7,41	24,88	1,86	0,90
Naphthalin-1,6-disulfosäure . . .	31,48	126,60	19,44	9,84
Naphthalin-1,3,5-trisulfosäure . . .	16,41	42,58	0,17	0,03
Naphthalin-1,3,6-trisulfosäure . . .	19,69	58,94	0,22	0,05
Naphthalin-1,3,7-trisulfosäure . . .	26,76	165,42	0,22	0,10
Naphthalin- β -sulfosäure + $2\text{H}_2\text{O}$	24,60	411,50	1,36	0,51
Naphthalin-1,8 oxysulfosäure . . .	0,09	Zers.	0,01	0,02
Chromotropsäure	54,11	531,10	3,34	0,62
Anthrachinonsulfosäure	0,17	40,68	0,10	0,02

(LIEBIGS Ann. 361. 166—89. 19/6. [8/3.] Berlin. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hoch-
schule.) POSNER.

Hugo Erdmann und Fritz Wirth, *Beiträge zur Kenntnis seltener Erden*. Vff. untersuchen eine Reihe von organischen Salzen der seltenen Erden. Zur Erkennung u. Scheidung der seltenen Erden scheinen außer den Oxalaten die Malonate brauchbar zu sein. Die Malonate der Cererden sind isomorph und mikrokristallinisch, die der Yttererden krystallisieren in langen Spießen.

Die Cererden wurden in folgender Weise aufgearbeitet. Durch fraktionierte Krystallisation der Magnesiumdoppelnitrate wurde *Praseodym* und *Lanthan* einerseits von *Neodym*, *Samarium* und den Yttererden getrennt. *Lanthan* wurde von *Praseodym* durch Krystallisation der Ammoniumdoppelnitrate unter Zusatz von Cerammoniumnitrat getrennt. *Samarium* u. *Gadolinium* wurden mit Hilfe von Kaliumsulfat, mit dem Samariumsulfat als $2\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ausfällt, getrennt.

Salze der Malonsäure mit den seltenen Erden. *Malonsäure* gibt im Gegensatz zur Oxalsäure in wss. Lsg. keine Ndd. mit den Salzen der Erden. Die Malonate wurden daher aus den Hydroxyden dargestellt. Die Salze fallen erst beim Erhitzen oder bei längerem Stehen aus. Die Salze sind ll. in Mineralsäuren, wl. in Eg., unl. in A. Lanthansalz, $\text{La}_2[\text{CH}_2(\text{COO})_2]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Weißer, krystallinischer Nd. — Cersalz, $\text{Ce}_2[\text{CH}_2(\text{COO})_2]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Weißer, krystallinischer Nd. Verliert bei 104° 2 Mol., bei 180° alles W. — Praseodymsalz, $\text{Pr}_2[\text{CH}_2(\text{COO})_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Grünes, krystallinisches Pulver. Verwittert an der Luft. — Neodymsalz, $\text{Nd}_2[\text{CH}_2(\text{COO})_2]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Schwachroter, krystallinischer Nd. — Samariumsalz, $\text{Sa}_2[\text{CH}_2(\text{COO})_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Weißes, körniges Pulver. — Gadoliniumsalz, $Gd_2[CH_2(COO)_2]_3 \cdot 8H_2O$. Krystallinischer Nd. Feine Nadelchen. — Yttriumsalz, $Y_2[CH_2(COO)_2]_3 \cdot 5H_2O$. Weiße, Nadeln. — Erbiumsalz, $Er_2[CH_2(COO)_2]_3 \cdot 10H_2O$ (?). Schwach rosa gefärbte, lange Nadelchen. Die Malonate der Cergruppe sind prismatische, tafelförmige Krystalle, anscheinend rhombisch und stark doppelbrechend. Die Malonate der Yttererden sind langprismatische Nadeln; sie gehören dem rhombischen System an. 100 g W. von 18° lösen 0,0455 g Lanthanmalonat, 0,0141 g Cermalonat, 0,0179 g Praseodymalonat, 0,0354 g Neodymmalonat, 0,0397 g Samariummalonat, 0,0616 g Gadoliniummalonat, 0,1076 g Yttriummalonat, 0,1300 g Erbiummalonat.

Salze der seltenen Erden mit der 1,8-Oxynaphthalinsulfosäure. Die Salze wurden aus den Carbonaten und der freien 1,8-Oxynaphthalinsulfosäure dargestellt. — Lanthansalz, $La_2(C_{10}H_6OSO_3)_3$. Weißes, schweres Pulver, l. in SS. mit blauerter Farbe. — Praseodymsalz, $Pr_2(C_{10}H_6OSO_3)_3$. Schweres, grünes Pulver, l. in SS. mit blauerter Farbe. — Neodymsalz, $Nd_2(C_{10}H_6OSO_3)_3$. Graues, schweres Pulver, l. in SS. mit gelbroter Farbe. — Samariumsalz, $Sa_2(C_{10}H_6OSO_3)_3$. Weißes, Pulver. — Gadoliniumsalz, $Gd_2(C_{10}H_6OSO_3)_3$. Weißer Nd., l. in SS. mit blauerter Farbe. — Yttriumsalz, $Y_2(C_{10}H_6OSO_3)_3$. Weißes Pulver, ll. in SS. mit blauerter Farbe. — Erbiumsalz, $Er_2(C_{10}H_6OSO_3)_3$. Weiß. Konnte nicht ganz rein gewonnen werden. 100 g W. von 14° lösen 0,0926—0,0987 g Lanthansalz, 0,0901 g Cersalz, 0,0709—0,0818 g Praseodymsalz, 0,0171—0,0211 g Neodymsalz, 0,0496—0,0573 g Samariumsalz, 0,117 g Gadoliniumsalz, 0,0951 g Yttriumsalz u. 0,0339 g Erbiumsalz.

Durch Erhitzen der Sulfate im trockenen H_2S -Strom wurden dargestellt: *Samariumsulfid*, Sa_2S_3 . Gelbes Pulver. Entzündet sich nicht an der Luft. Wird durch W. erst beim Kochen langsam zers. — *Gadoliniumsulfid*, Gd_2S_3 . Gelbes, hygroskopisches Pulver von ähnlichen Eigenschaften. Beide Sulfide lösen sich leicht in Säuren unter H_2S -Entw. (LIEBIGS Ann. 361. 190—217. 19/6. [8/3.] Berlin. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)
 POSNER.

Sir William Crookes, Über Scandium. Eine sehr große Anzahl von Mineralien wurden daraufhin untersucht, ob sie Scandium enthalten. Die Unters. wird dadurch erleichtert, daß dem Scandium eine äußerst charakteristische Gruppe von Linien zwischen den Wellenlängen 3535,864 und 3651,983 zukommt, wobei die stärkste dieser Linien bei 3613,984 liegt. Nur in den folgenden Mineralien wurde mehr als 0,01% Scandium gefunden: Auerlit, Cerit, Keilhautit, Mosandrit, Orangit, Orthit, Pyrochlor, Thorianit, Thorit u. Wiikit. Das einzige Mineral, in dem Scandium in einigermaßen erheblicher Menge enthalten ist, ist der *Wiikit*, ein schwarzes, amorphes Mineral von der D. 4,85 u. der Härte 6, unsmelzbar vor dem Gebläse, unangreifbar durch SS., aber aufschließbar durch Kaliumbisulfat. Beim Erhitzen zur Rotglut gibt der Wiikit mit großer Heftigkeit 5,82% seines Gewichtes an Wasser- und Säuredämpfen ab, und gleichzeitig wird ca. 0,01% Helium, ferner ein wenig Wasserstoff, CO_2 , H_2S und eine Spur Neon abgegeben. Die vollständige Analyse des Wiikits ist: Tantalensäure u. Niobsäure 15,91%, TiO_2 + ZrO_2 23,36%, Erden der Cergruppe 2,55%, Yttererden 7,64%, Scandiumoxyd 1,17%, Thorerde 5,51%, Eisenoxydul 15,52%, Uranoxyd 3,51%, SiO_2 16,98%, Wasser u. Gase 5,83%, ferner Ca, Mg, Sn, S zusammen 1,97%.

Die aus dem Mineral abgeschiedenen seltenen Erden wurden nach einem Verf., das später beschrieben werden soll, fraktioniert, um aus den Roherden das Scandium rein zu gewinnen. Besonders schwierig ist die Trennung des Scandiums vom *Ytterbium*; sie gelang aber, da sich die stärkste Ytterbiumlinie 3694,344 in der Nähe der Scandiumlinien befindet, ohne sich mit diesen zu decken, u. da das At.-Gew. 44,1 des Scandiums durch eine geringe Beimengung von Ytterbium schon stark erhöht würde. Aus der rein hergestellten Scandiumerde hat Vf. die folgenden

Verbb. des Scandiums dargestellt: *Scandiumhydroxyd*, $\text{Sc}(\text{OH})_3$, *Scandiumcarbonat*, $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, *Scandiumchloridhydrate*, $\text{Sc}_2\text{Cl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Sc}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, *Scandiumbromidhydrate*, $\text{Sc}_2\text{Br}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Sc}_2\text{Br}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, *Scandiumchlorat*, *Scandiumperchlorat*, *Scandiumbromat*, *Scandiumsulfate*, $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *wasserfreies Scandiumsulfat*, $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$, u. ein *basisches Scandiumsulfat*, $\text{Sc}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$. Ferner *Scandiumkaliumdoppelsulfat*, $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$, *Scandiumselenate*, $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, und $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Scandiumnitrate*, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, $\text{ScOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sc}_2\text{O}(\text{NO}_3)_4$, *ameisensaures Scandium*, $(\text{HCOO})_3\text{ScOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Scandiumacetat*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{ScOH}$, *Scandiumbutyrat*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COO})_3\text{ScOH}$, *Scandiumoxalate*, $\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Scandiumpykrate* (mit 5 u. mit 14 Krystallwassermol.), *Scandiumpyromellitat*, *Scandiumcamphorat*, *Scandiumpropionat*, *Scandiumisobutyryl* u. *Scandiumisovalerianat*. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 516—18. 10/6. [30/4.*])

BRILL.

Ch. M. Van Deventer, *Über amalgamiertes Zink*. Daß amalgamiertes im Gegensatz zu nicht amalgamiertem Zink von verd. H_2SO_4 fast gar nicht angegriffen wird, während amalgamiertes Aluminium eine lebhaftere H_2 -Entw. zeigt, schreibt Vf. der größeren „chemischen Aktivität“ des Al zu, die die B. einer gleichmäßigen Gashaut über dem Metall ausschließt. (Chemisch Weekblad 5. 356—59. 23/5. [März.] Weltevreden)

LEIMBACH.

Sidney Russ, *Über die elektrische Ladung des aktiven Beschlages von Aktinium*. In einer vorhergehenden Abhandlung war mitgeteilt worden, daß das Verhältnis, in welchem sich der aktive Beschlag von Aktinium zwischen einem positiv und negativ geladenen Drahte verteilt, von dem Abstand der Elektrode u. der Emanationsquelle abhängt. (Philos. Magazine [6] 15. 601; C. 1908. I. 2012.) Es ergab sich nun, daß bei sehr kleinem Abstände der aktive Betrag fast ausschließlich zum negativen Pol geht u. sich um so mehr zum anderen wendet, je größer dieser Abstand wird. Diese relative Verteilung stellt sich sowohl bei geringen wie bei größeren Drucken ein. Ob die Teilchen des aktiven Beschlages schon im Augenblick ihres Entstehens geladen sind oder die Ladung erst durch den Zusammenstoß mit Gasmolekeln erhalten, bleibt noch eine ungelöste Frage. (Philos. Magazine [6] 15. 737—45. Juni. Manchester. Univ.)

SACKUR.

N. Tananajew, *Über die elektrolytische Darstellung des chemisch sehr reaktionsfähigen Silbers*. Vf. verfährt folgendermaßen: Eine wss. Lsg., enthaltend 1,5% AgNO_3 + ca. 1% HNO_3 wird auf 40° vorgewärmt, in die Lsg. zwei Platinelektroden, die Kathode mit einem porösen Tonzylinder umgeben, eingetaucht und ein Strom von vier Akkumulatoren durchgeleitet. Das Silber wird dabei in Form einer schwammigen, amorphen M. niedergeschlagen, die sehr reaktionsfähig ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 197—203. 10/6. Dorpat. Univ.-Lab.)

v. ZAWIDZKI.

Prafulla Chandra Ray, *Molekularvolumen der Nitrite des Silbers, Quecksilbers und der Alkalimetalle*. Vf. bestimmte DD. einiger Nitrite pyknometrisch in trockenem Paraffinöl und berechnete aus den gefundenen Durchschnittswerten die Molekularvolumina (M. V.), bezogen auf die verdoppelten Mol.-Geww. Sie erhielt bei 21 — 31° für: *Lithiumnitrit*: D. 1,671, M. V. 63,44; *Natriumnitrit*: D. 2,157, M. V. 63,98; *Kaliumnitrit*: D. 1,915, M. V. 88,88; *Silbernitrit*: D. 4,453, M. V. 69,16; *Mercuronitrit*: D. 5,925, M. V. 83,04. (Proceedings Chem. Soc. 24. 75. 30/3.; Journ. Chem. Soc. London 93. 997—1000. Juni. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.)

FRANZ.

F. Schmiedt, *Beiträge zur elektrolytischen Oxydation des Kupfers*. Die Arbeit von E. MÜLLER und SPITZER (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 25; C. 1907. I. 619) über elektrolytische B. von Kupferperoxyd wird nachgeprüft, wobei etwas andere Versuchs- u. Analysenbedingungen innegehalten werden. Neben Kupferoxyd u. Superoxyden bildet sich primär wahrscheinlich auch Oxydul, das sich mit dem ebenfalls gebildeten H_2O_2 umsetzt. Die größte Menge des Superoxyds bildet sich im Anfang der Elektrolyse, wo die Temperatur noch niedrig ist. Eine Entscheidung über die Wertigkeit des Cu in der Verb. ist nicht sicher möglich. (Elektrochem. Ztschr. 15. 53—56. Juni. Berlin. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. Bädeker und E. Pauli, *Das elektrische Leitvermögen von festem Kupferjodür*. BÄDEKER fand (Ann. der Physik [4] 22. 749; C. 1907. I. 1567) für festes *Cuprojodid* den spezifischen Widerstand 4.5×10^{-2} Ohm, einen für einen durchsichtigen Körper sehr kleinen Wert. Der Widerstand wächst im Lauf von Tagen zum vielfachen Betrag des ursprünglichen Wertes an. Die Vff untersuchen das Leitvermögen sofort nach der Herst. des Spiegels und finden bei 18° einen spezifischen Widerstand von ca. 0,010. Hält man den Spiegel dauernd in gesättigtem Joddampf, so ist keine Alterung zu bemerken, sie tritt sofort ein, wenn sich der Spiegel in einer Luft- oder Wasserstoffatmosphäre befindet. Der Vorgang ist reversibel. (Physikal. Ztschr. 9. 431. 1/7. Jena. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. Bädeker, *Über eine eigentümliche Form elektrischen Leitvermögens*. S. vorst. Arbeit (s. vorst. Ref.). Eine CuJ-Schicht, die einige Tage alt ist, zeigt im Dunkeln eine Elektrizitätsleitung von ca. 0,1 reziprokem Ohm. In gesättigtem Joddampf oder einer gesättigten Jodlösung steigt der Wert auf ca. 1×10^3 reziproke Ohm, und zwar findet ca. $\frac{4}{5}$ der Gesamtzunahme in der ersten Minute statt. In einem Gleich- u. Wechselstrom erhält man dieselben Werte, auch wenn der Widerstand den hohen Wert hat, vorausgesetzt, daß jede Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, u. kein zu starker Strom angewendet wird, der das Präparat schm. Festes CuJ leitet also metallisch. Bei der Berührung mit Jod tritt Gewichtsvermehrung und Farbänderung ein, die durch Erwärmung im Vakuum bei Ggw. von festem KOH rückgängig zu machen ist. Es scheint sich eine feste Lsg. von Jod in CuJ (1 g CuJ + 0,00333 g J) zu bilden. Mit ungesättigtem Joddampf oder ungesättigter Lsg. ist die Aufnahme von Jod u. die Widerstandsänderung geringer. Doch sind schon minimale Jodkonzentrationen wirksam. Belichtung erhöht die Leitfähigkeit von CuJ. Augenscheinlich steigt die Elektronenzahl in der Volumeneinheit durch die Jodaufnahme beträchtlich. (Physikal. Ztschr. 9. 431—33. 1/7. [12/5.] Jena. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Gustave Gain, *Untersuchungen über die Hypovanadinsäure und einige ihrer Verbindungen*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. I. 398. 620; II. 381. 580; 1908. I. 1449). Nachzutragen ist folgendes. Eine letzte Reinigung des *Ammoniumvanadats*, $V_2O_5(NH_4)_2O$, besteht darin, eine sd. 6 $^{\circ}$ / $_{10}$ ig. Lsg. des Salzes nach Zusatz einiger ccm NH_3 in einen Kolben zu filtrieren, in dem sich so viel NH_4Cl befindet, als zur B. einer k. gesättigten Lsg. erforderlich ist. Das Ammoniumvanadat ist in der NH_4Cl -Lsg. unl. u. fällt aus. — Eigenschaften des Hypovanadinsäurehydrats: Das Hydrat, $V_2O_4 \cdot 2H_2O$, ist swl. in W., ll. in allen SS., ebenso, wenn auch weniger leicht, in allen Alkalien; es oxydiert sich beim Erhitzen und bei der Einw. von HNO_3 zu Vanadinsäure. — Isomerisation des Hypovanadinsäurehydrats: Dampft man die Lsgg. der beiden isomeren Hypovanadinsäurehydrate in n. H_2SO_4 zur Trockne, so erhält man aus dem rosafarbenen Hydrat ein malachitgrünes, aus dem olivgrünen Hydrat ein grünlich-braunes Sulfat von gleicher Zus. Das erstere Sulfat verwandelt sich in Berührung

mit W. in ein hellblaues Pulver, welches sich innerhalb einiger Minuten mit dunkelblauer Farbe löst, während das letztere Sulfat sich auf Zusatz von W. in ein hellblaues, schillerndes Krystallpulver verwandelt, welches sogleich mit grüner Farbe in Lsg. geht. Neutralisiert man die blaue Sulfatlsg. mit KOH, so tritt zuerst ein Farbenumschlag über Grünlichblau in Bräunlichgrün ein, sodann scheidet sich rotbraunes Hydrat ab, welches schließlich mit roter Farbe nahezu völlig wieder in Lsg. geht. Ein Überschuß von KOH ruft völlige Lsg. und darauf eine allmähliche Abscheidung von braunem, krystallinischem $2V_2O_4 \cdot K_2O \cdot 4H_2O$ hervor, die endlich nach mehreren Tagen einer vollständigen, farblosen Lsg. Platz macht. Die grüne Sulfatlsg. färbt sich beim Neutralisieren durch KOH anfangs gelb, dann wieder grün u. schließlich von neuem gelb unter vorübergehender Abscheidung eines gelben, flockigen Nd.; auf Zusatz von überschüssigem KOH wird die Lsg. allmählich farblos. In den beiden farblosen Lsgg. ist derselbe Endzustand erreicht.

Einwirkung der Hypovanadinsäure auf die Halogenwasserstoffsäuren: Durch Auflösen des Hydrats in verd. HCl und Eindampfen der Lsg. bei $50-60^\circ$ erhält man aus dem rosafarbenen Hydrat ein blaues, aus dem olivgrünen Hydrat ein dunkelgrünes Chlorid von der Zus. $VO_2Cl_2 \cdot 8H_2O$, etwas zerfließliche Krystalle, ll. in W., schwerer in HCl. Versetzt man die blaue Chloridlsg. mit überschüssiger HCl, so färbt sie sich rotbraun (B. eines Chlorhydrates) und beim darauffolgenden Verdünnen mit W. wieder blau, während die grüne Chloridlsg. unter den gleichen Bedingungen vorübergehend rot wird. — Mit HBr bildet das grüne Hydrat große, rechtwinklige, nickelgrüne Tafeln von der Zus. $VO_2Br_2 \cdot 5H_2O$, die sich mit intensiv roter Farbe in W. lösen; auf Zusatz von überschüssiger HBr wird diese Lsg. dunkelblau. — Ein festes Jodid ließ sich in reiner Form nicht darstellen; die Lsg. des Hydrats in verd. HJ ist rot u. wird auf Zusatz von überschüssiger HJ grünlichblau.

Einwirkung der Hypovanadinsäure auf die Sauerstoffsäuren.

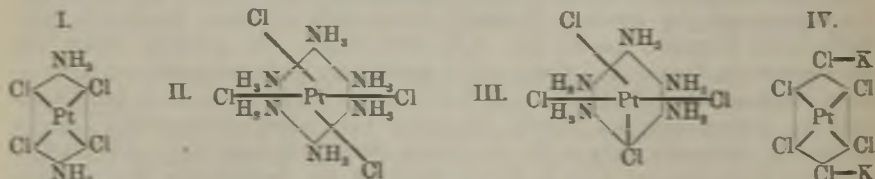
I. Mineralsäuren. 1. Schweflige Säure: Versetzt man die C. 1907. I. 398 genannte azurblaue, Krystalle des Sulfit $2V_2O_4 \cdot 3SO_2 \cdot 10H_2O$, enthaltende Reaktionsflüssigkeit mit etwas W. und leitet bei Wasserbadtemperatur SO_2 in die Fl., so löst sich das genannte Sulfit wieder auf; beim Eindampfen der Lsg. im Vakuum erhält man dunkelblaue Krystallkrusten von der Zus. $V_2O_4 \cdot 2SO_2 \cdot 6H_2O$. Dunstet man die ursprüngliche blaue Fl. über H_2SO_4 u. KOH vollends ein, so erhält man eine dunkelgrüne, zerreibliche, in k. W. wl., in h. W. sl. M. von der Formel $V_2O_4 \cdot SO_2 \cdot 4,5H_2O$, während die Fl. beim Eindunsten über H_2SO_4 allein in einem gewissen Augenblick himmelblaue, kleine Krystalle von der Zus. $V_2O_4 \cdot 2SO_2 \cdot 16H_2O$ abscheidet. Die Mutterlauge der letzteren Krystalle liefert beim weiteren Eindunsten über H_2SO_4 blaue Krystalle von der Zus. $V_2O_4 \cdot 2SO_2 \cdot 8H_2O$. Die gleichen Sulfiten von der allgemeinen Formel $V_2O_4 \cdot 2SO_2 \cdot nH_2O$ erhält man auch durch Sättigen einer h. konz. SO_2 -Lsg. mit $V_2O_4 \cdot 2H_2O$. — 2. Selenige S.: $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ ist in einer SeO_3 -Lsg. zll.; beim Eindunsten lieferte die blaue Lsg. neben gummiartigen Massen kleine, mkr. Krystalle eines in W. mit blauer Farbe l. Selenits $V_2O_4 \cdot 2SeO_3 \cdot 4H_2O$. — 3. Schwefelsäure: Löst man $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ in der äquivalenten Menge H_2SO_4 und dampft die Lsg. langsam bei $50-60^\circ$ ein, so erhält man dunkelblaue, zerfließliche Prismen von der Formel $V_2O_4 \cdot SO_3 \cdot 3H_2O$, u. in analoger Weise das Disulfat $V_2O_4 \cdot 2SO_3 \cdot 5H_2O$ als hellblaues, mikrokrystallinisches Pulver. — 5. Salpetersäure: Nitrate der Hypovanadinsäure ließen sich nicht darstellen. — 6. Salpetrige Säure: Die durch Auflösen von $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ in w. Alkalinitritlsgg. und Eindunsten der Lsgg. über CaO erhältlichen Doppelnitrite sind farblos oder schwach gelblich gefärbt und in W. farblos l.; beim Ansäuern färben sich die Lsgg. unter Entw. roter Dämpfe blau. $(N_2O_3 \cdot K_2O)(N_2O_3 \cdot V_2O_4) \cdot 4H_2O$, hexagonale, relativ beständige Prismen. $[N_2O_3 \cdot (NH_4)_2O](N_2O_3 \cdot V_2O_4) \cdot 6H_2O$, etwas gelbliche, sehr unbeständige

Prismen. Das Na-Doppelnitrit ist außerordentlich unbeständig und schwer in kristallinischer Form zu erhalten. — II. Einwirkung einiger organischer Säuren auf Hypovanadinsäure: Durch Auflösen des Hydrats in den betreffenden SS. wurden erhalten: das *Formiat*, $(\text{HCOO})_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mkr., azurblaue Krystalle, II in W., weniger in A., das *Acetat*, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, grünlichblaues Krystallpulver, II in verd. Essigsäure, fast unl. in Eg., swl. in W., u. das *Oxalat*, $(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, grünlichblaue Prismen. Außerdem verbindet sich das $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Malonsäure, Bernsteinsäure, Salicylsäure etc.

Untersuchung einiger Doppelsalze. Alkalidoppelsulfite: Durch Auflösen von $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in den betreffenden Alkalidiazulfidlagg. unter Einleiten von SO_2 und Eindampfen der resultierenden Lsgg. wurden noch folgende Doppelsulfite dargestellt: $3(\text{SO}_2\text{V}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{SO}_2\text{K}_2\text{O}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, hellblaue Krystalle. $2(\text{SO}_2\text{V}_2\text{O}_4)(\text{SO}_2\text{K}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dunkelblaue Krystalle. $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{SO}_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, grünlichblaue Krystalle. $2(\text{SO}_2\text{V}_2\text{O}_4)(\text{SO}_2\text{Bh}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, azurblaue Krystalle. $(\text{SO}_2\text{V}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{SO}_2\text{Ti}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, smaragdgrüne Blättchen. $2(\text{SO}_2\text{V}_2\text{O}_4)(\text{SO}_2\text{Na}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, hellgrüne Krystalle. Durch Behandeln von Ammoniumhypovanadat mit h. W. und SO_2 -Gas und Eindampfen der resultierenden Lsg. erhält man endlich grünlichblaue, sich rasch bräunende Krystalle von der Zus. $5(\text{SO}_2\text{V}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{SO}_2(\text{NH}_4)_2\text{O}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. (Ann. Chim. et Phys. [8] 14. 224—88. Juni.)

DÜSTERBRHN.

John Albert Newton Friend, *Eine Kritik der Wernerschen Theorie und die Konstitution der komplexen Salze*. Man kennt zwei Verbb. der Zus. $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$, welche in wss. Lsg. keine merkliche Dissoziation zeigen. WERNER nimmt nun an, daß die beiden Verbb. stereoisomer sind und die Cl durch Hauptvalenzen, die beiden NH_3 durch Nebenvalenzen direkt an Pt gebunden erhalten, so daß man also zu 4-wertigem N u. 6-wertigem Pt kommen würde. Hiergegen ließe sich vor allem einwenden, daß die Nebenvalenzen, wie in vielen anderen Verbb., auch den Cl oder H zukommen könnten, und daß die direkte Bindung von Cl an Pt kein Ausdruck für die fehlende Dissoziation sein kann, da z. B. KCl stark dissoziiert ist. Letzteres Bedenken bliebe auch bestehen, wenn man zur Bindung der NH_3 die Neutralaffinitäten von SPIEGEL (Ztschr. f. anorg. Ch. 29. 365; C. 1902. I. 699) annehmen würde. Nach den kürzlich entwickelten Anschauungen des Vf. (Journ. Chem. Soc. London 93. 260; C. 1908. I. 1355) über freie und latente Valenzen läßt sich nun für $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$ ein Schema (I) konstruieren, das deutlich erkennen



läßt, daß ohne Sprengung des Komplexes keine Dissoziation möglich ist. Zu einem solchen Sechsering lassen sich nun auch in anderen komplexen Pt-Verbb. die nicht dissoziierenden Teile der Molekel zusammenfügen. So bildet in $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ das 4-wertige, in dem Sechsering liegende Pt mit diesem zusammen das eine Ion, während die 4 direkt mit Pt verbundenen, aber nicht im Ring stehenden Cl ebenfalls dissozierbar sind. Analog wird durch III. ausgedrückt, daß in $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 3 Cl ionisierbar sind; IV. zeigt ein entsprechendes Bild des Kaliumchloroplatinats. (Proceedings Chem. Soc. 24. 122. 185.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1006 bis 1010. Juni.)

FRANZ.

M. Vézes, *Über die Darstellung der Alkalichloroiridite*. Vf. weist darauf hin, daß die kürzlich (S. 291) von DELÉPINE angegebene Darstellungsweise der Alkalichloroiridite durch Reduktion der Chloroiridate keineswegs neu ist u. beim Kaliumchloroplatinat bereits vor 10 Jahren, beim Chloroiridat vor 7 Jahren angewandt worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1392—93. [29.6.*]) DÜSTERBEHN.

W. Guertler, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und ihren Temperaturkoeffizienten. Erwiderung an Herrn E. Rudolf*. (Cf. Physikal. Ztschr. 9. 198; C. 1908. I. 1573.) Der Vf. hat sich mit den Theorien von LIEBENOW mehrfach auseinandergesetzt u. hat die Ausnahmen von MATTHIESSENS Gesetz berücksichtigt. Alle Angriffe von RUDOLFI werden zurückgewiesen. (Physikal. Ztschr. 9. 404—405. 15/6. [April] Berlin. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Organische Chemie.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Einwirkung der Metalloxyde auf die primären Alkohole*. Vf. haben eine große Anzahl von Metalloxyden hinsichtlich ihrer Wrkg. auf die Dämpfe primärer Alkohole bei Tempp. unterhalb 400°, in der Regel sogar unterhalb 350°, studiert u. dabei das Oxyd in einer 5 mm hohen Schicht in einem Porzellanschiffchen von 140 mm Länge u. 9 mm Breite in der Mitte einer horizontalen Glasröhre erhitzt. Die Zuleitung der Alkohole erfolgte mit Hilfe einer Capillarröhre; beim Äthylalkohol betrug der Zufluß 17 g pro Stunde. Die untersuchten Oxyde ließen sich in 4 Gruppen zerlegen. — 1. Eine gewisse Anzahl von Oxyden wird nicht reduziert u. wirkt unterhalb 400° auf die Alkohole nicht merklich zers. ein. Hierhin gehören CaO, SrO, BaO, geglühtes MgO, SiO₂ u. TiO₂. — 2. Viele Oxyde werden durch die Alkoholdämpfe rasch zu den entsprechenden Metallen oder niederen Oxyden reduziert. — 3. Eine große Anzahl von Oxyden wird durch die Alkoholdämpfe unterhalb 400° nicht reduziert, zers. die Alkohole aber katalytisch entweder in Aldehyde oder Äthylen-KW-stoffe oder in ein Gemisch dieser beiden Reaktionsprodd. — 4. Gewisse Oxyde, deren Reduktion nur langsam vor sich geht, spalten, solange sie vorhanden sind, die Alkohole auf katalytischem Wege. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1376—78. [29/6.*]) DÜSTERBEHN.

Georges Lemoine, *Zersetzung der Alkohole unter dem katalytischen Einfluß glühender Kohlen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 357; C. 1907. I. 1246.) Verwendet wurde eine zuvor aufgeglühte Bäckerkohle. Die Zers. der Alkohole erfolgte bis auf eine Ausnahme (Isopropylalkohol) vorwiegend durch Abspaltung von H im Sinne der Gleichung $C_3H_7OH = H_2 + CH_3 \cdot CHO$ und nur in geringem Maße durch Abspaltung von W. gemäß der Gleichung $C_3H_7OH = H_2O + CH_2 : CH_2$. — *Methylalkohol* zerfällt bei 440° in Formaldehyd, 1,9% Äthylen-, 21,1% Methan-KW-stoffe u. 53,2% H, *Äthylalkohol* bei 375—385° in Acetaldehyd, 7,3% Äthylen-, 37,4% Methan-KW-stoffe u. 42,3% H, bzw. 39,5% Äthylen-, 23,4% Methan-KW-stoffe und 17,7% H, *n-Propylalkohol* bei 380° in Aldehyd, 20% Äthylen-, 22,5% Methan-KW-stoffe und 34% H. *Isopropylalkohol* lieferte im Gegensatz hierzu bei 380° nur 5,4% H, dagegen 71,4% Äthylen-KW-stoffe, zum größten Teil aus Trimethylen bestehend, und 17,5% Methan-KW-stoffe. *Isobutylalkohol* wird bei 350° in Butylaldehyd, 8,8% Äthylen-, 44,9% Methan-KW-stoffe u. 26,5% H, *Amylalkohol*, Kp. 132°, bei 430° in Aldehyd, 3% Äthylen-, 43,4% Methan-KW-stoffe u. 44% H zersetzt. — Faulbaumkohle wirkt auf A. bei 435°, Zuckerkohle nach SENDERENS bei 440° in analoger Weise ein; im ersteren Falle entstehen 27,2% Äthylen-, 24,5%

Methan-KW-stoffe und 24,1% H, im letzteren Falle 4,8% Äthylen-, 34% Methan-KW-stoffe und 28,5% H. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1360—66. [29/6.*.]

DÜSTERBEHN.

A. E. Colley, *Über den Verlauf der Dispersion im elektrischen Spektrum von Äthylalkohol*. Nach der früher ausgearbeiteten Drahtwellenmethode (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. Phys. Teil. 431; 39. 210; C. 1907. I. 1303; 1908. I. 206) hatte Vf. in dem elektrischen Spektrum des Äthylalkohols das Auftreten zahlreicher Dispersionsbanden festgestellt, welche den Dispersionsbanden des optischen Spektrums vollkommen entsprechen. Außerdem hatte Vf. die Änderungen des elektrischen Brechungsexponenten des A. durch Zusätze von W. bestimmt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. Phys. Teil. 121—38. 10/6. [6/1.] Odessa. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

Richard Willstätter und Erwin W. Mayer, *Reduktion mit Platin und Wasserstoff. II. Über Dihydrocholesterin*. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1475; C. 1908. I. 2087.) Cholesterin wird quantitativ hydriert, wenn man in seine äth. Lsg. bei Ggw. von Platinmohr H einleitet. Die Hydroverb. krystallisiert ähnlich wie Cholesterin, mit Krystallwasser, ist optisch aktiv, aber im entgegengesetzten Sinne wie Cholesterin. Die charakteristischen Farbenrkk. des Cholesterius fehlen ihm. Nach der Geschwindigkeit der Esterbildung sind Dihydrocholesterin und Cholesterin sekundäre Alkohole. Das Dihydrocholesterin ist identisch mit dem β -Cholestanol aus Cholestenon (vgl. DIELS, ABDERHALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 884. 1371; C. 1906. I. 1228. 1649). Das spricht für die Auffassung des α -Cholestanols von WINDAUS als *Cyclocholesterin* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2637; C. 1907. II. 290) und ist eine Bestätigung dafür (DIELS, LINN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 260; C. 1908. I. 811), daß dem Cholesterin und dem Cholestenon dasselbe Ringsystem zugrunde liegt.

Dihydrocholesterin (Cholestanol), $C_{27}H_{48}O$; sechseckige, oft parallel aneinander liegende Blättchen (aus A.), dünne Prismen (aus PAe.), derbere Prismen (aus Aceton); krystallisiert aus wasserhaltigem A. mit 1 Mol. H_2O , das im Vakuumexsiccator abgegeben wird, schm. wasserfrei bei 141,5—142° (korr.), (schm. bisweilen, besonders aus Cholestenon dargestellt, bei etwa 125°, erstarrt wieder und schm. von neuem scharf bei 141—142°); wl. in k. A., Holzgeist und PAe., zll. in k. Eg. u. Bzl., sl. in Chlf. u. CS_2 , etwas schwerer l. in Ä. als Cholesterin, in Lg. leichter l.; 100 Tle. A. lösen bei 18° 1,60 Tle. Cholestanol u. 2,28 Tle. Cholesterin; $[\alpha]_D^{22}$ in äth. Lsg. = +28,8°. Chromsäure in Eg. liefert ein Oxydationsprod. vom F. 128—129° des β -Cholestanons, das sich in Chlf.-Lsg. mit Br verbindet. — *Acetylverb.*, $C_{27}H_{50}O_2$; glänzende Prismen (aus Essigester u. Holzgeist), F. 110 $\frac{1}{2}$ —111° (korr.), zeigt beim Erstarren nicht die Farberscheinungen des Cholesterylacetats; ll. in h. A., swl. in k. Methylalkohol, ll. in Essigester und Lg., sl. in Chlf.; verbindet sich nicht mit Br. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2199—2203. 27/6. [13/6.] Chem. Lab. des Schweiz. Polytechn. Zürich.) BLOCH.

B. Fanto und M. J. Stritar, *Zur Theorie des Verseifungsprozesses*. IV. Mitteilung. Nachdem die Vff. das Auftreten von Zwischenprodd. bei der Umesterung im homogenen System gezeigt haben (Monatshefte f. Chemie 28. 383; C. 1907. II. 526), versuchten sie nun, diese Zwischenprodd. zu isolieren oder wenigstens in einem Anteil anzureichern. Durch orientierende Verss. mit Preßtalg, Rinderfett und schließlich Tripalmitin wurden die Bedingungen ermittelt, deren Einhaltung eine günstige Ausbeute an glycerinreichen Zwischenprodd. versprach. Man verfährt z. B. nach folgender Vorschrift: Man vermischt 50 g *Tripalmitin* in 50 ccm Bzl. bei 37—40° mit 25 ccm nahezu absol. alkoh. $\frac{1}{2}$ -n. Lauge, kühlt die von der Seife befreite Bzl.-Lsg. zur Abscheidung der Wassertröpfchen ab, erwärmt wieder zur

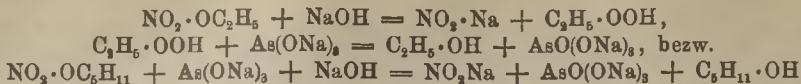
Lsg. des abgeschiedenen Krystallbreies, gießt vom W. ab und läßt über Nacht stehen; dann saugt man das Abgeschiedene ab und wäscht mit PAe. Durch Lösen des Prod. (15 g) in Bzl. bei Zimmertemp. und Füllen mit PAe. erhält man 10 g eines schwach gelblichen Prod. vom F. 64—68° (A), aus der Mutterlauge durch Eindampfen und Wiederholung des Verf. 4 g einer weißen, krystallisierten Substanz vom F. 61—62° (B). Prod. A gibt bei 5-maliger Extraktion mit je 100 ccm PAe. bei 30° 5 g Rückstand (I.) vom F. 65—69°, der beim Umkrystallisieren aus Bzl. konstant bleibt. I. enthält wegen seines den des Dipalmitins bedeutend übersteigenden Glyceringehaltes (20,2%) jedenfalls nicht wenig *Monopalmitin*, daneben Di- oder Tripalmitin oder auch ein Gemenge beider. — Zu Verss. über Umesterung im heterogenen System diente reines *Olivenöl*.

Die Ergebnisse der nunmehr abgeschlossenen Unterss. lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Verseifung von Fetten durch wss. Kalilauge (inhomogenes System) erfolgt praktisch direkt. Die Umwandlung von Fetten in die Äthylester unter dem Einfluß von alkoh. Kali (Umesterung, Alkoholyse) erfolgt im homogenen System durchaus stufenweise. Die Umesterung verläuft auch im anscheinend heterogenen System praktisch stufenweise, doch bedeutend weniger ausgeprägt als im homogenen; ein rein inhomogenes System, aus den bei der Umesterung in Betracht kommenden Bestandteilen zusammengesetzt, ist wegen der durch die Ester vermittelten teilweisen Mischbarkeit der Bestandteile nicht zu erzielen. Mit steigendem Wassergehalt der verwendeten alkoh. Lauge sinkt die Umesterung, und nähert sich das System mehr und mehr dem rein inhomogenen, der Reaktionsverlauf dem direkten. (Monatshefte f. Chemie 29. 299—316. 21/4. [6/2.*] Wien. I. Chem. Lab. der Univ.) HÖHN.

B. Ehrenfeld, Über Molybdänverbindungen des Lecithins. Durch Fällen alkoh. Lecithinlsg. (3 g Lecithin in 200 ccm absol. A.) mittels salpetersaurer-alkoholischer Ammoniummolybdatslg. in der Kälte entstehen die beiden Verb. 10MoO_3 , 3 Mol. Lecithin und 2MoO_3 , 1 Mol. Lecithin. Im ersten Falle ist das Ammoniummolybdat im Überschuß (zu der Lecithinlsg. wurden 160, bzw. 80 ccm der Ammoniummolybdatslg., bereitet durch Lsg. von 375 g Ammoniummolybdat in $2\frac{1}{2}$ l W. und Eingießen dieser Lsg. in 2,5 l HNO_3 von 1,2 D. hinzugefügt) im letzteren das Lecithin (nur 17 ccm Ammoniummolybdatslg.). — Durch Fällen alkoh. Lecithinlsg. mittels wss. Ammoniummolybdatslg. in der Kälte, wobei das Lecithin stets im großen Überschuß vorhanden sein muß, entsteht die Verb. $5[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{34}]$ 1 Mol. Lecithin. Für die quantitative Abscheidung des Lecithins kommen bloß die ersten beiden Verb. in Betracht, sie sind hierzu jedoch wegen ihrer Löslichkeit in wss. Alkohol ungeeignet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 89—94. 11/6. [26/4.] Brünn. K. K. techn. Hochschule.) RONA.

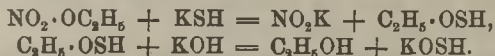
A. Gutmann, Über die Reduktion der Alkylnitrate zu Nitriten durch reduzierende Salze in alkalischer Lösung. Das Verhalten der alkylthioschwefelsauren Salze gegen reduzierende Verb. (vgl. S. 132) hat der Vf. mit dem Persäurecharakter der Thioschwefelsäure zu erklären versucht. Auch die *Salpetersäureester* verhalten sich gegen alkal. Reduktionsmittel im großen u. ganzen ähnlich den thioschwefelsauren Salzen, was für den *Persäurecharakter der Salpetersäure* (vgl. BRÜHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2818; BERTHELOT, C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 519; C. 1900. II. 891; KLASON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2752; KLASON, CARLSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4183; C. 1906. II. 1481; 1907. II. 2033) spricht.

Der Verlauf der Einw. von *Äthylnitrat* und *Isoamylnitrat* in A. auf alkal. *Natriumarsenitlösung* erfolgt nach den Gleichungen:

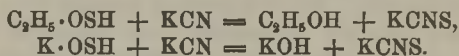


und ist ein neuer Beweis der Annahme KLASONS, daß sich beim Verseifen von Salpetersäureestern mit Laugen intermediär Äthylhydroperoxyd bildet.

Bei der *Einw. von Kaliumsulfhydrat*, resp. *Kaliumcyanid und Kaliumsulfid auf Äthylnitrat* ist als Zwischenprod. das dem Thioäthylhydroperoxyd, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SOH}$ (S. 32), isomere *Äthylhydropersulfid*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OSH}$, oder dessen Verseifungsprod. *Kaliumhydropersulfid*, $\text{K} \cdot \text{OSH}$, anzunehmen:



Äthylhydropersulfid, welches wegen seines Persulfidcharakters gelb sein dürfte, gibt mit Kaliumcyanid unter Entfärbung und Verlust von S Alkohol und Kaliumrhodanat:



Die Äthylhydropersulfid haltende Lsg. wird mit wenig W. tiefgelb u. scheidet mit viel W. oder verd. HCl milchweißen Schwefel ab, und es tritt ein Geruch nach Xanthogensäureestern auf. — In gleicher Weise erfolgt die Rk. mit Isoamylnitrat.

Die Rk. mit K_2S und KCN (B. von Rhodanid) geht nur in Ggw. von Estern der Salpetersäure vor sich und kann zum *Nachweis von Äthylnitrat in Äthylnitrit* dienen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2052—56. 27/6. [16/6.]) BLOCH.

Th. Zerewitinow, *Eine krystallinische Verbindung des Magnesiumjodmethyls mit Amyläther*. Die bei der GRIGNARDSchen Rk. in Ä. auftretenden Doppelverb. (Monoätherate) $\text{R} \cdot \text{MgJ} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ hinterbleiben nach Abdunsten des Ä. in nichtkrystallinischem Zustande. Bei Verwendung von Amyläther hat Vf. eine krystallinische Verb. erhalten. Zur Darst. läßt man Mg, CH_3J u. wenig Jod in trockenem Amyläther reagieren und erhitzt 1—2 Stdn. unter Rückfluß. Bewahrt man die Rk.-Masse dann einige Tage im geschlossenen Gefäß auf, so scheiden sich große, durchsichtige Krystalle der Verb. $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ} \cdot (\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{O}$ aus. Dieselbe ist an der Luft sehr unbeständig; sie schwimmt bald und schäumt infolge der Zers. des CH_3MgJ durch die Feuchtigkeit. Zur Analyse wurde durch angesäuertes W. zers. u. in der so erhaltenen Lsg. Mg u. J bestimmt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2244—45. 27/6. [16/6.] Moskau. Chem. Lab. d. Kais. Techn. Hochsch.) JOST.

A. Makowiecki, *Über die Dampfdrucke der wässerigen Acetonlösungen*. Vf. hatte nach der dynamischen Methode von WILL u. BREDIG die Totaldampfdrucke der Gemische von *Aceton mit Wasser* in der Temp. von $30^\circ \pm 0,05^\circ$ bestimmt. Gleichzeitig hatte er die Zus. des Dampfes dieser Gemische durch dessen Kondensation mittels fester Kohlensäure u. Best. seines Brechungsexponenten ermittelt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt worden, in welcher X_1 die Zus. der Gemische in Mol.-% Aceton, X_2 die Zus. der Destillate ebenfalls in Mol.-% Aceton, π die Totaldampfdrucke der Gemische in mm Hg, p_a die Partialdrucke des Acetons und p_w die Partialdrucke des W. bedeuten:

X_1	=	100,0	85,0	70,0	50,0	30,0	20,0	15,0	10,0	5,0	0,0
X_2	=	100,0	94,0	92,0	91,0	89,8	88,3	86,8	84,1	76,2	0,0
π	=	284,5	270,5	256,0	240,2	220,6	202,0	184,4	157,7	109,2	31,5

p_a	=	284,5	254,2	235,6	218,6	198,1	178,3	160,0	132,6	83,2	0,0
p_w	=	0,0	16,2	20,4	21,6	22,5	23,6	24,4	25,1	26,0	31,5.

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 216—27. 10/6. Petersburg. Univ.-Lab.) v. ZA WIDZKI.

William J. Hale und Charles A. Robertson, *Über die Kondensation von Nitromalonaldehyd mit Acetylaceton. I. Mitteilung.* HILL u. dessen Mitarbeiter (Amer. Chem. Journ. 22. 89; 24. 1; C. 99. II. 609; 1900. II. 560) haben gezeigt, daß sich Nitromalonaldehyd mit Aceton und dessen Derivaten unter B. von Benzolderivaten kondensiert. Vf. haben diese Unterss. auf Diketone, und zwar zunächst auf Acetylaceton ausgedehnt. Nach den Ergebnissen der früheren Unterss. ist anzunehmen, daß durch Kondensation des Diketons mit 1 Mol. Nitromalonaldehyd ein Derivat des Benzylmethylketons und durch Kondensation mit 2 Mol. ein Dinitrodioxydiphenyl entstehen müsse. Daß die B. eines Diphenylderivats an sich keine Schwierigkeiten bereitet, ergibt sich aus den Verss. von HILL u. HALE (Amer. Chem. Journ. 33. 1; C. 1905. I. 508) über die Kondensation von Benzylmethylketon mit Nitromalonaldehyd. Leitet man in ein Gemisch aus 2 Mol. Nitromalonaldehyd und 1 Mol. Acetylaceton, das etwas NaOH als Kondensationsmittel enthält, CO₂ ein, so scheidet sich in geringer Menge 2-Acetyl-4-nitrophenol als gelber Nd. aus. Die Kondensation bleibt demnach wenigstens zum Teil im Mittelstadium stehen. Aus der Mutterlauge fällt beim Ansäuern mit HCl in größeren Mengen ein hellgelber Körper aus, der nicht das erwartete Dinitrodioxydiphenyl, sondern eine Verb. von vollkommen abweichender Konstitution darstellt, die später beschrieben werden soll. Weitere Verss. zeigten, daß das zweite Mol. Nitromalonaldehyd überhaupt nicht in Rk. tritt, u. daß dieselben Mengen von Acetylnitrophenol und hellgelbem Prod. aus äquimolekularen Mengen Aldehyd und Diketon entstehen. Die vollkommene Abwesenheit eines Diphenylderivats im Reaktionsgemisch zeigt den stark hemmenden Einfluß, den die substituierenden Gruppen des Acetylnitrophenols auf die weitere Kondensation zwischen Aldehyd und Keton ausüben.

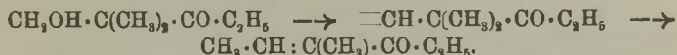
Durch Einw. von Alkyljodiden auf das Na-Salz des Acetylnitrophenols wurden Monoalkyläther erhalten. Es ergibt sich daraus die Ggw. von nur einer OH-Gruppe. Die Ggw. einer freien CO-Gruppe in der Acetylseitenkette folgt aus der leichten B. eines Oxims. Bei der Oxydation des Methyläthers mit Chromsäure entsteht der Methyläther der 5-Nitrosalicylsäure, ein Beweis, daß die Verb. die angenommene Konstitution besitzt. Beim Nitrieren wird leicht 2-Acetyl-4,6-dinitrophenol gebildet, dessen Eigenschaften denen des Mononitroderivats sehr ähnlich sind. Unter geeigneten Bedingungen (bei Ggw. von viel überschüssigem Alkali) gelingt es auch, die Acetylgruppe des Acetylnitrophenols mit Nitromalonaldehyd zur Rk. zu bringen und zum 3,3'-Dinitro-6,6'-dioxydiphenyl zu gelangen.

Experimentelles. 2-Acetyl-4-nitrophenol, C₉H₉O₄N = (CH₃COCH₂)C₆H₄(NO₂)(OH). B. 8 g Natriumnitromalonaldehyd löst man in 100 ccm W., fügt 6,8 g Acetylaceton u. 0,2 g NaOH hinzu, verd. nach 48-stdg. Stehen auf das doppelte Volumen und leitet in raschem Strome CO₂ bis zur völligen Sättigung ein. Ausbente 17% der Theorie. Farblose Prismen (aus Eg.), F. 188,5° (korr.), ll. in Aceton, l. in CS₂, h. A., h. Chlf., wl. in Bzl., CCl₄, sd. W., unl. in Ä., Lg., k. W. Na-Salz, C₉H₈O₄NNa·2H₂O, hellgelbe, hexagonale Plättchen. Das (bei 125°) entwässerte Salz ist dunkelrot gefärbt. Bei Einw. von CH₃J auf das Na-Salz in alkoh. Lsg. entsteht 2-Acetyl-4-nitrophenolmethyläther, C₁₀H₁₁O₄N, F. 60° (korr.) (aus Ä. + Lg.), ll. in Bzl., Ä., Aceton, Chlf., CCl₄, A., zl. in h. Lg., unl. in W. — 2-Acetyl-4-nitrophenoläthyläther, C₁₁H₁₃O₄N, farblose Prismen (aus Ä. + Lg.), F. 70,5° (korr.). Gleich in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Methyläther. — 5-Nitrosalicylsäure-

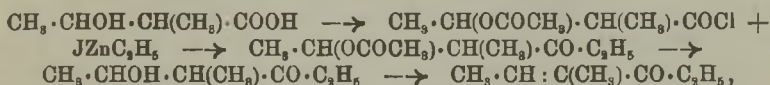
methyläther (F. 148—149°) erhält man, wenn man 2 g 2-Acetyl-4-nitrophenol-methyläther 5—10 Minuten lang mit 4%iger KMnO_4 -Lsg. (etwas mehr als 3 Mol.) kocht, überschüssiges KMnO_4 durch einige Tropfen A. zers. u. das Filtrat mit HCl fällt. — *Oxim des 2-Acetyl-4-nitrophenoläthyläthers*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = (\text{CH}_3\text{C}:\text{NOH} \cdot \text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)$. B. Eine konz., wss. Lsg. von Hydroxylaminhydrochlorid, neutralisiert mit K_2CO_3 -Lsg., versetzt man mit einer alkoh. Lsg. von Acetonnitrophenoläthyläther. Farblose Nadeln (aus A.), F. 146° (korr.), sll. in Aceton, Essigester, Chlf., l. in h. Bzl., A., fast unl. in Lg., W. — *2-Acetyl-4,6-dinitrophenol*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2 = (\text{CH}_3\text{COCH}_2)\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})$. B. Eine Lsg. von 2 g Acetonnitrophenol in 40 g Eg. versetzt man mit 4 g HNO_3 (D. 1,40), erwärmt einige Minuten lang gelinde, kühlt die klare Fl. schnell ab und verd. mit dem gleichen Volumen W. Stark glänzende Blättchen (aus Bzl. + Lg.), F. 121° (korr.), ll. in h. Bzl., h. A., Chlf., Aceton, Essigester, zl. in Ä., CS_2 , wl. in Lg. Analog wie der Äthyläther der Mononitroverb. entsteht *2-Acetyl-4,6-dinitrophenoläthyläther*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$, kleine, farblose Prismen (aus Lg.), F. 118,5° (korr.), ll. in Aceton, Essigester, zl. in Chlf., Bzl., Ä., unl. in k. Lg., W. — *3,3'-Dinitro-6,6'-dioxydiphenyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6 = (\text{HO})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OH})$. B. Eine Lsg. von 2 g Acetonnitrophenol, 1,7 g Natriumnitromalonaldehyd (etwas mehr als die äquimolekulare Menge) u. 2 g NaOH (5 Mol.) in 40 ccm W. läßt man 2—3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen, verd. mit 2—300 ccm W. und leitet CO_2 ein, um unverändertes Acetylnitrophenol, das meist nicht mehr vorhanden ist, zu fällen. Aus der klaren roten Lsg. wird das Dinitrodioxyphenyl durch HCl als weißer, flockiger Nd. gefällt. Ausbeute 75% der Theorie. Farblose Nadelchen (aus Aceton + Lg.), F. 301° (korr.), ll. in A., Essigester, h. Aceton, Eg., wl. in Ä., Chlf., h. W., unl. in Bzl., Lg., CS_2 . Bei der Reduktion mit Sn und konz. HCl in verd., alkoh. Lsg. geht es in *3,3'-Diamino-6,6'-dioxydiphenyl*, $(\text{HO})(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{OH})$, über. Wl. in h. A., unl. in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, Hydrochlorid, lange, farblose Prismen. Löst man 2,2 g (1 Mol.) der Diaminoverb. in der 10-fachen Menge verd. H_2SO_4 (1 : 3 W.), fügt eine Lsg. von 3,6 g Natriumdichromat ($\frac{1}{4}$ Mol.) in 16 ccm W. und erwärmt gelinde, so scheidet sich fast augenblicklich *Dichinon*, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$, aus. Ausbeute ca. 60% der Theorie. Helleitronengelbe Prismen (aus Eg.), F. 192° (korr.) (BARTH und SCHREDER, Monatshefte f. Chemie 5. 603, geben F. 186—187°, unkor., an). Sll. in Aceton, l. in Bzl., Chlf., A., wl. in Ä., h. W., unl. in Lg. Leitet man in eine wss. Suspension von 2 g des Dichinons SO_2 bis zur Sättigung ein u. läßt in verschlossener Flasche einige Stdn. lang stehen, so wird das Dichinon zum *Dihydrochinon*, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, reduziert, das aus der klaren Lsg. durch Ä. extrahiert werden kann. Farblose Prismen (aus SO_2 -haltigem W.), F. 237—238° (unkorr.) unter Zers., ll. in A., Aceton, Essigester, l. in Ä., h. W., wl. in Chlf., Bzl., unl. in Lg. Schmeckt süß, wird in wss. Lsg. durch FeCl_3 rot gefärbt u. ist in jeder Beziehung mit dem von BARTH und SCHREDER (l. c.) auf anderem Wege dargestellten Dihydrochinon identisch. — Löst man eine kleine Menge Dinitrodioxydiphenyl in überschüssiges NaOH enthaltendem W., fügt etwas Dimethylsulfat hinzu und schüttelt unter Erwärmen gut um, so scheidet sich nach einigen Minuten *3,3'-Dinitro-6,6'-dioxydiphenylmethyläther*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2 = (\text{CH}_3\text{O})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OCH}_3)$, aus. Das Rohprod. digeriert man zur Entfernung von unverändertem Diphenol einige Zeit mit Sodalg. u. krystallisiert dann aus Aceton + Lg. Kleine Nadeln, F. 264°, korr., ll. in w. Aceton, Chlf., A., Essigester, l. in Bzl., unl. in Lg., W. — *3,3'-Dinitro-6,6'-dioxydiphenyl-diäthyläther*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)$, entsteht, wenn man das freie Diphenol in das Na-Salz überführt u. das getrocknete Salz in A. mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ mehrere Stdn. lang unter Rückfluß kocht. Die klare Fl. wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Ä. extrahiert. Krusten von Nadeln (aus Aceton oder Essigester), F. 271° (korr.), zl. in w. Aceton,

A., Chlf., Essigester, wl. in Ä., h. Bzl., unl. in Lg. — 3,3'-Dinitro-6,6'-dioxydiphenylmonoäthyläther, $C_{14}H_{12}O_6N_2 = (HO)(NO_2)C_6H_3 \cdot C_6H_3(N_2O)(OC_2H_5)$, entsteht durch Kondensation von Acetonynitrophenoläthyläther mit Nitromalonaldehyd, wenn man eine alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen der Komponenten, mit etwas NaOH versetzt, 2—3 Tage lang stehen läßt. Aus der entstandenen roten Lsg. extrahiert man unveränderten Acetonynitrophenoläther mit Ä. und säuert mit HCl an. Ausbeute 75% der Theorie. Farblose, seidenglänzende Nadeln (aus Aceton), F. 224° (korr.), ll. in w. Aceton, A., Essigester, l. in w. Chlf., Bzl., unl. in Lg., W. Die Ggw. der Äthoxygruppe in Benzolring verlangsamt die weitere Kondensation der Acetylgruppe in weit geringerem Grade, als die Ggw. der freien OH-Gruppe in der gleichen Stellung. (Amer. Chem. Journ. 39. 680—96. Juni 1908. [1/11. 1907.] Ann. Arbor, Chem. Lab. of the Univ. of Michigan.) ALEXANDER.

E. E. Blaise und I. Herman, Über die α, α -dialkylierten β -Ketonalkohole, Umlagerung durch Wasserabspaltung. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 700; C. 1908. I. 1765.) Wird Oxy-pivalyläthylketon mit P_2O_5 behandelt, so entsteht unter Verlust von W. nicht das Methovinylisopropylketon, sondern das Tiglyläthylketon, Kp.₁₆ 52°, im Sinne des Schemas:



p-Nitrophenylhydrazon, F. 134°, Semicarbazon, F. 161—162°. Dieses Tiglyläthylketon ließ sich ebenfalls durch den folgenden Reaktionscyclus:



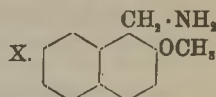
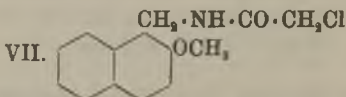
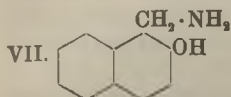
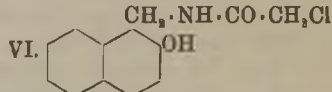
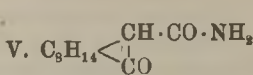
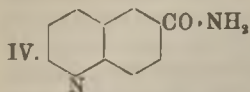
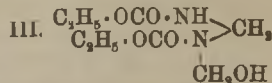
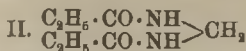
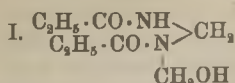
oder auch durch Einw. von Tiglylchlorid auf C_2H_5ZnJ darstellen. — Die B. von Methovinylisopropylketon aus dem Oxy-pivalyläthylketon unter dem Einfluß von Alkali kann daher nur durch eine Umlagerung und eine darauffolgende Wasserabspaltung in der l. c. angegebenen Weise, nicht aber durch den umgekehrten Prozeß erklärt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1326—28. [2/2/6.*])

DÜSTERBEHN.

Alfred Einhorn, Über die N-Methylolverbindungen der Säureamide. (Zweite Abhandlung.) Mitbearbeitet von Richard Feibelmann, Max Göttler, Alexander Hamburger u. Ednard Spröngerts. (Forts. von LIEBIG'S Ann. 343. 207; C. 1906. I. 922.) Vf. zeigt durch die Darst. neuer N-Methylolverb. von Säureamiden, daß die Bk. eine ganz allgemeine ist. Das Methylolpropionamid, $C_2H_5 \cdot CONHCH_2OH$, geht mit Alkalien in Methylolmethylenbispropionamid (I.), mit Säuren in Methylenbispropionamid (II.) und bei der Oxydation in Formylpropionamid (Propionylaminoformaldehyd), $C_2H_5 \cdot CONHCHO$, über. Aus Äthylamiden ließ sich keine Methylolverbindung herstellen. Ferner wurden die Methylolverbindungen des Urethans und der Harnstoffe eingehend untersucht. — Methylolurethan, $C_2H_5 \cdot OCONHCH_2OH$, gibt mit Alkalien Methylolmethylen-diurethan (III.), mit SS. Methylen-diurethan, $CH_2(NH \cdot COOC_2H_5)_2$. Die symmetrischen, wie die unsymmetrischen Dimethylharnstoffe bilden im Gegensatz zu den einfachen Monoalkylamiden einbasischer SS. leicht Methylolverb., in saurer Lsg. Methylenbisverb. Aus dem Triäthylharnstoff konnte dagegen keine Methylolverb. erhalten werden.

Auch mit Formaldehyd u. sekundären Basen liefert der Harnstoff Kondensationsprodd., von denen namentlich die Piperidinverb. starke Giftwirkung zeigte. Die Oxyssäureamide liefern ebenfalls glatt Methylolverb. und Kondensationsprodd. mit

Formaldehyd u. sekundären Basen. — *p*-Chinolin-carbonsäureamid reagiert normal, *Camphocarbonsäureamid* liefert dagegen eine feste kristallisierte Dimethylolverb.



Experimenteller Teil. Über die N-Methylolverbindungen einiger aliphatischer Säureamide und Harnstoffe. (Mitbearbeitet von Alexander Hamburger.) *N*-Methylolpropionamid, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Eine Lsg. von 2 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in 21,98 ccm Formaldehyd von 37,4% wird mit 20 g Propionamid 3 Min. gelinde erwärmt. Dann wird das Barium mit CO_2 gefällt und die filtrierte Fl. im Vakuum eingedampft. Farblose Prismen aus Essigester. F. 64°. Hygroskopisch; ll. in W., A., unl. in Ä., PAe., Bzl. Spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab. — *N*-Methylolmethylendispropionamid, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ (I.). Aus 2 g Methylolpropionamid und 0,5 g K_2CO_3 in W. beim Erwärmen. Rhomben aus Ä. F. 76 bis 77°. Spaltet erst nach längerem Kochen Formaldehyd ab; l. in Ä., Bzl. und Chlf. — *Methylendispropionamid*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (II.). In eine Lsg. von Methylolpropionamid wird die äquivalente Menge Propionamid eingetragen, schwach salzsauer gemacht und auf 40–50° erwärmt. Entsteht auch aus dem Methylolpropionamid ohne Zusatz von Propionamid aber direkt aus letzterem und Formaldehyd in saurer Lsg. Nadeln aus A. oder Essigester. F. 201°; unl. in W., Chlf., Bzl. Wird beim Kochen mit Bichromat und H_2SO_4 nicht verändert. — *N*-Formylpropionamid (*Propionylaminoformaldehyd*), $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CONHCHO}$. Aus Methylolpropionamid in W. beim Schütteln mit Bzl. und schwefelsaurer Natriumdiethylchromatlösung. Prismatische Nadeln aus Bzl. F. 65°; ll. in W., A., Ä. — *N*-Methylolisobutyramid, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_2)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Aus 0,3 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 3,7 ccm Formaldehyd und 4 g Isobutyramid. Nadeln aus Essigester + PAe. F. 77°; ll. in W., A., Ä.

Diäthylacetamid. Aus 45 g Diäthylmalonsäure und 27,5 g PCl_5 wird bei 190° das Diäthylacetylchlorid dargestellt und dieses in äth. Lsg. mit feuchtem äth. NH_3 umgesetzt. Die Methylolverb. ist schon früher (l. c.) beschrieben worden. — *Methylendisdiäthylacetamid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus Diäthylacetamid und dessen Methylolverb. (je 1 g) in W. beim Erwärmen mit einigen Tropfen Salzsäure. Nadelchen aus A. oder Essigester. F. 235°. — *Diäthylglycylamid*. Aus Diäthylamin und Chloracetamid. Prismatische Nadeln aus Essigester. F. 77°; sl. in W. — *Diäthylacetyldiäthylglycylmethylendiamin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus 7,8 g Diäthylglycylamid in 60 g konz. H_2SO_4 mit 8,8 g Methyloldiäthylacetamid unter Eiskühlung. Prismatische Blättchen aus PAe. F. 78–79°; wl. in W., ll. in organ. Lösungsmitteln und in SS. Aus den Lsgg. in verd. SS. fällt beim Erwärmen die freie Base aus. — *N*-Methyloldipropylacetamid, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Aus 3 g Dipropylacetamid, 1 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ u. 15 ccm Formaldehyd. Nadelchen aus Bzl. F. 117°; unl. in W. — *Isovaleräthylamid*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON} = (\text{CH}_2)_3\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Aus 4,5 g Äthylamin in 20 ccm W. und 5 g Isovalerylchlorid

in 20 ccm Ä. mit 2,3 g NaOH in 30 ccm W. beim Schütteln unter starker Kühlung. F. ca. 20—30°. Kp_{20} 121°. Liefert keine Methylolverb.

Methylolurethan, $C_4H_8O_3N = HOCH_2 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$. Aus 10 g Äthylurethan, 0,3 g $Ba(OH)_2$ und 2,7 ccm Formaldehyd. Rhombische Prismen aus Ä. + PAe. F. 53°; l. in A., Ä. Die Lsg. liefert beim Ansäuern allmählich Methylendiurethan, mit Alkali dessen Methylolverb. — *N-Methylolmethylendiurethan*, $C_8H_{16}O_5N_2 = C_6H_5OCO \cdot N(CH_2OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$. Aus 10 g Äthylurethan, 0,9 g K_2CO_3 u. 9 ccm Formaldehyd. Prismen aus Bzl. + PAe. F. 68—69°; ll. in W., A., Ä. — *N-Monomethylolharnstoff*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Zu Rosetten vereinigte Prismen aus A. F. 111°. — *N-Dimethylolharnstoff*, $CH_2OH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$ Prismen oder Blättchen. F. 128° nach vorherigem Sintern. Erstarrt bei 137—138° wieder zu einem amorphen, weißen Körper, der sich bei ca. 260° zers. Beide Methylolharnstoffe liefern in verd. Salzsäure amorphe, anscheinend nicht einheitliche Ndd. Mit konz. Salzsäure liefert Dimethylolharnstoff ein unbeständiges Chlorhydrat (rhombische Prismen), aus dem eine Base $C_{18}H_{33}O_{12}N_3$ (?) in prismatischen Nadeln erhalten wurde. Schm. nicht bis 250°. Mit verd. Salzsäure liefert die Base ein anderes Chlorhydrat, das sich aus W. umkrystallisieren läßt.

Aus Monoäthylharnstoff konnte die einfache Methylolverb. nicht erhalten werden, dagegen entsteht *N-Methylolmethylendenbismonoäthylharnstoff*, $C_8H_{16}O_5N_4 = C_6H_5N \cdot CO \cdot N(CH_2OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NHC_2H_5$. Aus 4 g Monoäthylharnstoff, 0,1 g $Ba(OH)_2$ und 5,4 ccm Formaldehyd. Nadeln aus absol. A. F. 168—170° unter Zers., ll. in W., zwl. in A. — *Methylenbismonoäthylharnstoff*, $C_7H_{14}O_4N_4 = C_2H_5NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NHC_2H_5$. Aus 2 g Monoäthylharnstoff und 0,9 ccm Formaldehyd mit einem Tropfen konz. Salzsäure. Nadeln aus A. F. 204°; unl. in Ä., Bzl., l. in A., zwl. in W. — Pikrat. Rotgelbe Nadelchen aus Essigester + Ä. F. 115—116°. — *N-Methylol- α, α -dimethylharnstoff*, $C_4H_{10}O_4N_2 = CH_2OH \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. Aus 10 g α, α -Dimethylharnstoff, 0,5 g $Ba(OH)_2$ und 9,1 ccm Formaldehyd. Täfelchen aus A. Nadeln aus Essigester. F. 110°. — *Methylenbis- α, α -dimethylharnstoff*, $C_8H_{18}O_5N_4 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. Aus 2 g α, α -Dimethylharnstoff u. 0,9 ccm Formaldehyd mit 1 ccm verd. HCl. Rhombische Prismen aus Essigester und Chlf. F. 183,5—184°; sll. in Chlf., ll. in A. und W., unl. in Ä. und Bzl. — *N-Methylol- α, β -dimethylharnstoff*, $C_4H_{10}O_4N_2 = CH_2OH \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. Aus 0,05 g $Ba(OH)_2$, 0,9 ccm Formaldehyd und 2 g s -Dimethylharnstoff. Prismen aus Essigester. F. 92—93°. Hygroskopisch; ll. in W. und A., l. in Chlf., unl. in Ä. und Bzl. — *Methylenbis- α, β -dimethylharnstoff*, $C_7H_{16}O_5N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. Aus 2 g s -Dimethylharnstoff, 0,9 ccm Formaldehyd und 2 Tropfen verd. Salzsäure. Prismen aus Chlf. + Essigester. F. 149—151°. — *Triäthylharnstoff*. Aus 7,7 g Diäthylcarbaminsäurechlorid in 30 ccm Ä. und 5,2 g Äthylamin in 30 ccm Ä. unter Kühlung. Derbe Prismen aus PAe. F. 65°. Läßt sich nicht mit Formaldehyd kondensieren.

Kondensationsprodukte aus Harnstoff, Formaldehyd und sekundären Basen. (Mitbearbeitet von Eduard Spröngerts.) *α, β -Tetraäthyldiaminodimethylharnstoff*, $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus 5 g Harnstoff in h. W. mit 12,2 g Diäthylamin und 14 g Formaldehyd beim Kochen. Hellgelbes Öl. Auch im Vakuum nicht unzers. destillierbar. — Dipikrat, $C_{28}H_{52}O_{15}N_{10}$. Krystalle aus Aceton. F. 145—147°. — *α, β -Dipiperidyl-dimethylharnstoff*, $C_{19}H_{38}ON_4 = C_6H_{11}N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_6H_{10}$. Aus 5 g Harnstoff, 14,2 g Piperidin u. 14 g Formaldehyd wie vorher. Nadeln aus Essigester. F. 136°; l. in W., A., Bzl., Chlf., zwl. in Ä.

Über die N-Methylolverbindungen der Amide einiger Alkoholsäuren. (Mitbearbeitet von Richard Feibelmann.) *N-Methylolactamid*, $C_4H_8O_3N = CH_2 \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 8 ccm Formaldehyd, $Ba(OH)_2$ u. 10 g Lact-

amid. Farblose Pyramiden aus absol. A. F. 82–84°; ll. in A., unl. in Ä. — *Dibenzoylmethylolactamid*, $C_{18}H_{17}O_6N = CH_2 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OCO \cdot C_6H_5$. Aus 1 g Methylolactamid in 5 g Pyridin mit 2,4 g Benzoylchlorid unter Kühlung. Nadeln aus A. F. 124°. — *Benzoyllactamid*, $C_{10}H_{11}O_3N = CH_2 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Lactamid nach SCHOTTEN-BAUMANN. Nadeln aus A. F. 115°. — *i-Valeryllactamid*, $C_8H_{15}O_3N = CH_2 \cdot CH(OCO \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. Aus 33 g i-Valerylchlorid u. 25 g Lactamid in 125 g Pyridin unter Kühlung. Farbloses Öl. Kp. im Vakuum 157–158°; l. in ca. 52 Tln. W. — *N-Dimethylolactartramid*, $C_6H_{12}O_6N_2 = CH_2OH \cdot NH \cdot CO \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 32 cem Formaldehyd, 1 g Ba(OH)₂ u. 30 g Tartramid. Krystallwarzen aus W., F. 166°. — *Tetraäthyl-diaminodimethyltartramid*, $(C_2H_5)_4N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus 1 g Dimethylolactartramid und 0,7 g Diäthylamin und 10 cem A. beim Kochen. Öl. — Dipikrat, $C_6H_{10}O_{10}N_{10}$. Gelbe Nadeln oder Blätter aus Methylalkohol. F. 155°. — *Dibenzoyltartramid*, $C_{18}H_{18}O_6N_2 = NH_2 \cdot CO \cdot CH(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CH(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Tartramid nach SCHOTTEN-BAUMANN. Nadeln aus absol. A. Bräunt sich bei 225°. F. 240°. — *N-Trimethylolcitramid*, $C_9H_{17}O_7N_3 = (CH_2OH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_3 \cdot C(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 6,4 cem Formaldehyd, Ba(OH)₂ u. 5 g Citramid. Farblose Prismen aus W. F. ca. 149–161° unter Zers.; ll. in W., unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — *N-Methylolmandelsäureamid*, $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 5,4 cem Formaldehyd, 1 g Ba(OH)₂ und 10 g Mandelsäureamid. Farblose Krystalle aus Essigester + A. F. 73–81° unter Zers. — *Dibenzoyl-N-methylolmandelsäureamid*, $C_{22}H_{19}O_6N = C_6H_5 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OCO \cdot C_6H_5$. Aus 2 g Methylolmandelsäureamid in 12 g Pyridin und 3,6 g Benzoylchlorid unter Kühlung. Rötliche Nadeln aus A. F. 110–115°. — *Mandelsäurediäthylaminomethylamid*, $C_8H_9 \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus 1 g Mandelsäureamid, 0,5 g Diäthylamin und 0,55 cem Formaldehyd in A. beim Kochen. Öl. — Chlorhydrat, $C_{13}H_{20}O_2N_2 \cdot HCl$. Nadeln aus A. F. 155°. — *Mandelsäurepiperidylmethylamid*, $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus 1 g Mandelsäureamid, 0,6 g Piperidin u. 0,55 cem. Formaldehyd in A. beim Kochen. Farblose Nadelchen in Büscheln aus A. F. 133–134°. — $C_{14}H_{20}O_2N_2 \cdot HCl$. Nadeln aus verd. A. F. 188°.

Gemeinsam mit Max Göttler: *N-Dimethylolbrenzcatechindiacetamid*, $C_{12}H_{16}O_6N_2 = C_6H_4(OCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH)_2$. Aus 0,1 g K₂CO₃, 1,7 g Formaldehyd und 1 g Brenzcatechindiacetamid. Kugelige Krystallaggregate. F. 136–137°; zll. in A., unl. in Ä. u. Bzl. Das hierzu nötige *Brenzcatechindiacetamid* wurde aus 2,1 g Natrium in A., 5 g Brenzcatechin, 10,5 g Chloracetamid und 5 g NaJ bei 3-stdg. Kochen erhalten. Nadeln aus W. F. 203°. — *N-Dimethylolresorcindiacetamid*, $C_{12}H_{16}O_6N_2 = C_6H_4(OCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH)_2$. Aus 1 g Resorcindiacetamid, 2 g Formaldehyd und 0,1 g K₂CO₃. Mkr. Nadeln aus W. F. 192° unter Zers.; unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wl. in W. Das *Resorcindiacetamid* wurde aus Resorcin und Monochloracetamid mit Natriumalkoholat und NaJ dargestellt.

Über die Additionsprodukte der Halogenacetamide und deren N-Methylolverbindungen mit Hexamethylentetramin. (Gemeinsam mit Max Göttler.) *Hexamethylentetraminchloracetamid*, $C_6H_{16}ON_6Cl = (CH_2)_6N_4, CH_2Cl \cdot CONH_2$. Aus 2 g Chloracetamid und 3 g Hexamethylentetramin in k. Aceton. Büschelförmig verwachsene Nadeln. F. 160° unter Zers.; sl. in W. und ll. in Methylalkohol; swl. in A. — *Hexamethylentetraminbromacetamid*, $C_6H_{16}ON_6Br = (CH_2)_6N_4, CH_2Br \cdot CONH_2$. Aus je 3 g Bromacetamid und Hexamethylentetramin in A. Weiße Nadeln. F. 170–171° unter Zers.; wl. in Methylalkohol und verd. A., sl. in W. — *Hexamethylentetraminjodacetamid*, $C_6H_{16}ON_6J = (CH_2)_6N_4, CH_2J \cdot CONH_2$. Aus 2 g Jodacetamid und 1,5 g Hexamethylentetramin in A. Blätter. F. 166 bis 167° unter Zers.; unl. in A., ll. in W. — *Hexamethylentetraminmethylolchloracetamid*,

$C_9H_{15}O_2N_2Cl = (CH_2)_6N_4, CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 3 g Hexamethylentetramin und 2,6 g Methylolchloracetamid in Aceton. Nadeln aus Methylalkohol. F. 152° unter Zers. Sehr hygroskopisch; ll. in Methylalkohol, zwl. in A., unl. in den meisten anderen Lösungsmitteln. — *Hexamethylentetraminmethylolbromacetamid*, $C_9H_{15}O_2N_2Br = (CH_2)_6N_4, CH_2Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus je 2 g Hexamethylentetramin und Methylolbromacetamid in A. Warzenförmig vereinigte Nadelchen aus Methylalkohol. F. 155–158° unter Zers.; sl. in W. — *Hexamethylentetraminmethyloljodacetamid*, $C_9H_{15}O_2N_2J = (CH_2)_6N_4, CH_2J \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 2 g Hexamethylentetramin u. 3 g Methyloljodacetamid. Sternförmig gruppierte Nadeln aus Methylalkohol. F. 150° unter Zers.; ll. in W.

Über die N-Methylolverbindungen der Amide der p-Chinolin-carbonsäure u. der Camphocarbon-säure. (Gemeinsam mit Richard Feibelmann.) *p-Chinolin-carbonsäureamid*, $C_{10}H_8ON_2$ (IV.). Aus 20 g p-Cyanchinolin durch Lösen in 180 g konz. H_2SO_4 unter Kühlung. Gelbliche Blättchen aus A. F. 174°. — *Jodäthylat*, $C_{11}H_{13}ON_2J$. Rot- oder grüngelbe Krystalle aus verd. A. F. 229° unter Zers. — *N-Methylol-p-chinolin-carbonsäureamid*, $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_9H_6N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 1 ccm Formaldehyd und 2 g p-Chinolin-carbonsäureamid mit etwas K_2CO_3 . Mkr. Krystalle aus 50%ig. A. F. 179°. — *p-Chinolin-carbonäurepiperidyl-methylamid*, $C_{16}H_{18}ON_2 = C_9H_6N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_6H_{10}$. Aus 15 g p-Chinolin-carbonsäureamid, 7,5 g Piperidin u. 7 ccm Formaldehyd beim Kochen (10 Stdn.). Nadeln aus Essigester. F. 98°. — $C_{16}H_{18}ON_2, HCl$. Mkr. Kryställchen aus absol. A. F. 192°; ll. in W.

Camphocarbon-säureamid, $C_{11}H_{17}O_2N$ (V.), wurde (nach Uhlfelder) aus Camphocarbon-säureäthylester mit methylalkoh. NH_3 im Rohr bei 140–150° (5 Stdn.) gewonnen. Farblose Blättchen aus Lg. F. 116–117°. — *N-Dimethylolcamphocarbon-säureamid*, $C_{11}H_{17}O_2N = C_{10}H_{15}O \cdot CO \cdot N(CH_2OH)_2$. Aus 8,2 ccm Formaldehyd, 1 g $Ba(OH)_2$ und 10 g Camphocarbon-säureamid. Farblose Nadelchen aus absol. A. F. 152–153°; wl. in Bzl. und Ä. — *N-Dibenzoyldimethylolcamphocarbon-säureamid*, $C_{27}H_{39}O_6N = C_{10}H_{15}O \cdot CO \cdot N(CH_2OCO \cdot C_6H_5)_2$. Aus 1 g Dimethylolcamphocarbon-säureamid in 5 g Pyridin mit 1,2 g Benzoylchlorid. Mkr. Kryställchen aus Methylalkohol. F. 95°. — *Camphocarbon-säurediäthylaminoäthylester*, $C_{16}H_{15}O \cdot COOCH_2 \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Aus Camphocarbon-säure u. 2,5 Tln. Diäthylaminoäthanol in 10 Tln. Chlf. durch Sättigen mit HCl unter Kühlung und Stehenlassen (1 Woche). Farbloses Öl. — $C_{17}H_{25}O_2N, HCl$. Nadeln aus Aceton. F. 153° unter Zers.; ll. in W. u. A. — *Camphocarbon-säurechloräthylester*, $C_{15}H_{19}O_2Cl = C_{10}H_{15}O \cdot COOCH_2 \cdot CH_2Cl$. Aus 10 g Camphocarbon-säure und 30 g Äthylencchlorhydrin beim Sättigen mit HCl u. Stehenlassen. Dickes Öl. Kp_{15} . 190–191°. Liefert mit sekundären Basen nur geringe Mengen der entsprechenden Ester, dagegen hauptsächlich die Amide. — *Camphocarbon-säurediäthylamid*, $C_{16}H_{15}O_2N = C_{10}H_{15}O \cdot CON(C_2H_5)_2$. Aus 2 g Camphocarbon-säurechloräthylester und 1,3 g Diäthylamin im Rohr bei 110–120°. Farblose Blättchen aus Lg. F. 60–61°. — *Camphocarbon-säurepiperidid*, $C_{16}H_{25}O_2N = C_{10}H_{15}O \cdot CONC_6H_{10}$. Entsteht analog dem Diäthylamid. Farblose Blättchen vom F. 101°.

Über die Einwirkung von Methylolchloracetamid auf β -Naphthol. (Gemeinsam mit Eduard Spröngerts.) *β -Oxy- α -naphthochloracetylbenzylamin*, $C_{13}H_{11}O_2NCl$ (VI.). Aus 10 g β -Naphthol in 60 g HCl-gesättigtem Alkohol mit 9 g Methylolchloracetamid beim Stehen (6 Stdn.). Farblose Nadelchen aus Methylalkohol. F. 132°; l. in Ä., Bzl., A., unl. in W. — *β -Oxy- α -naphthobenzylamin* (VII.). Aus vorstehender Chloracetylverb. beim Kochen mit 10%ig. wss., alkoh. HCl. Nadeln aus Aceton + Lg. F. 112–113°. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}NO, HCl$. Blättchen aus W. F. ca. 225° unter Zers.; zwl. in W., swl. in A. — *β -Methoxy- α -naphthochloracetylbenzylamin*, $C_{14}H_{14}O_2NCl$ (VIII.). Aus der β -Oxyverb. mit Di-

methylsulfat und Alkali. Nadelchen aus A. F. 170°; l. in Methylalkohol und Ä. Entsteht auch aus β -Naphtholmethyläther u. Methylolchloracetamid. — β -Methoxy- α -naphthobenzylamin (IX). Beim Kochen vorstehender Verb. mit alkoh. Salzsäure. Zu Warzen gruppierte Nadelchen. F. ca. 100°; ll. in organ. Lösungsmitteln. — Chlorhydrat. Undeutliche Krystalle aus Methylalkohol + Aceton. F. 233° unter Zers.; ll. in W. und A. — Bromhydrat, $C_{15}H_{15}NO$, HBr. Krystalle aus absol. A. F. 242° unter Zers.; l. in W. und A. Das Chlorhydrat liefert mit Essigsäure und Natriumnitrit eine Verb. $C_{15}H_{15}O_3N$. Krystalle aus A. F. 112°; l. in Bzl., Ä., A. Die Konstitution dieser Verb. ist noch nicht aufgeklärt. (LIEBIGS Ann. 361. 113 bis 165. 19/6. [23/2.] München. Chem. Lab. K. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

Charles Edward Fawsitt, *Die Viscosität von Lösungen*. (Forts. von Ztschr. f. physik. Ch. 48. 585; C. 1904. II. 428.) Bei den verd. kolloidalen wss. Lsgg. von *Eiweiß*, *Wolframsäure*, *Hämoglobin* und *Gelatine* und den alkoh. Lsgg. von *Butyramid* und *Methylharnstoff* ist die Viscosität gewöhnlich eine lineare Funktion der Konzentration. Die Viscosität von n. Lsgg. der Glieder der homologen Reihe, *Acetamid*, *Propionamid*, *Butyramid*, *Valeramid*, *n-Capronamid*, nimmt mit dem Mol.-Gew. der gel. Substanz zu, doch sind die Differenzen nicht konstant; in wss. Lsg. steigt die Viscosität schneller als in alkoh. Lsg. (Proceedings Chem. Soc. 24. 121. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1004—5. Juni. Glasgow. Univ.) FRANZ.

Ph. Barbier, *Über ein Kaliumammoniumdoppeloxyalat*. Versetzt man eine konz. Lsg. von neutralem Kaliumoxalat mit einer gesättigten Lsg. von Ammoniumcarbonat und etwas NH_3 , so fällt ein Doppelsalz von der Formel $NH_4OOC \cdot COOK$ in weißen, glänzenden Nadeln aus. Eine Lsg. von neutralem Natriumoxalat bildet unter den gleichen Bedingungen kein analoges Doppelsalz. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 725—26. 20/6.) DÜSTERBEHN.

D. Ackermann und Fr. Kutscher, *Zur Konstitutionsermittlung des Neosins*. Bei der Dest. von Neosinchlorid (0,6) über Baryt (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 47; C. 1906. II. 1396) wurde Trimethylamin (47% der berechneten Ausbeute) erhalten; das Neosin enthält demnach auch den Trimethylaminkern. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 220—22. 2/7. [23/5.] Marburg. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Ernest Fourneau, *Über die Oxyaminosäuren. Aminoderivate der Oxyisobuttersäure und deren Ester*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 766; Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 549; C. 1904. I. 1195; 1907. II. 404.) Vf. hat in der Chloroxyisobuttersäure ein noch leichter zugängliches Ausgangsprod. gefunden, als in der Phenylchlormilchsäure, und eine große Anzahl von Aminoderivaten dieser S. dargestellt, von denen einige ein gewisses physiologisches Interesse beanspruchen. Eines dieser Derivate, der *Valeriansäureester des Dimethylaminooxyisobuttersäurepropylesters*, $(CH_3)_2N \cdot C(CH_3)(COOC_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, befindet sich als Bromhydrat bereits im Handel, als Mittel gegen Schlaflosigkeit und andere Störungen des Nervensystems. Weiße Nadeln von bitterem, unangenehmem Geschmack, F. 119°, ll. in W. und A. Die *Chloroxyisobuttersäure* wird durch Kondensation von Chloraceton mit HCN erhalten. Über die Einzelheiten seiner Arbeit wird Vf. demnächst in den Bull. Soc. Chim. de France berichten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 513 bis 518. 1/6.) DÜSTERBEHN.

H. N. Morse und H. V. Morse, *Der osmotische Druck von Saccharoselösungen bei 10°*. (Vgl. Amer. Chem. Journ. 38. 175; C. 1907. II. 1232.) Die Ergebnisse der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Messungen zeigen, daß bei 10°

der osmotische Druck von Rohrzuckerlsgg. dieselben Eigentümlichkeiten aufweist, wie bei 0 u. 5°, d. h., er übersteigt beträchtlich den berechneten Gasdruck, verringert sich (relativ) wenig bei 0,1—0,4 u. Lsgg. und steigert sich dann mit steigender Konz. Ein Vergleich der Drucke bei 0,5 u. 10°, spricht für das Vorhandensein eines Temperaturkoeffizienten. Auf diese Tatsache gedenken Vf. bei Veröffentlichung der bei 15° ausgeführten Messungen näher einzugehen. (Amer. Chem. Journ. 39. 667—80. Juni. [30/3.] JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

Oswin W. Willcox, Zersetzungskurven einiger Nitrocellulosen amerikanischer Fabrikation. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1407—11. 26/6. [9/5.]; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 3. 246—48. 1/7. — C. 1908. I. 1534.) HÖHN.

Edward R. Taylor, Herstellung von Schwefelkohlenstoff im elektrischen Ofen. Es wird ausführlich der elektrische Ofen für diesen Zweck beschrieben. Der turmartige Ofen wird bis zur Höhe der Elektroden (jede zu 25 Kohlen) mit Schwefel gefüllt, dann Kohlenstücke aufgefüllt, der Schacht mit Steinkohle u. die Peripherie wieder mit Schwefel gefüllt. Der bei der Verb. von Schwefeldampf mit Steinkohle gebildete CS₂ steigt durch die Steinkohle empor und erhitzt sie bei ihrem Weg zur Reaktionszone. So wird die Wärme fast vollständig ausgenutzt, ohne durch Strahlung verloren zu gehen. Bei einer Produktion von 14000 Pfd. in 24 Stdn. beträgt die Temperatur des Raumes 16°, die der Außenwand des Ofens nur 23—46°. — Einzelheiten vgl. im Original. (Journ. Franklin Inst. 165. 141—61. Febr. 1908. [5/12.* 1907.])

BLOCH.

F. Gudzent, Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der harnsauren Salze in Lösungen. Vf. kommt auf Grund seiner Unterss., deren Einzelheiten im Original einzusehen sind, zu folgenden Ergebnissen: In wss. Lsgg. sind nur die primären, harnsauren Salze beständig. Die Angaben in der Literatur über die Konzentration sekundärer, harnsaurer Salze in wss. Lsgg. beruhen demnach auf einem grundsätzlichen Irrtum. Das primäre, harnsaure Natrium hat auf 1 Mol. Salz 1 Mol. Krystallwasser, das primäre, harnsaure Kalium und Ammonium sind krystallwasserfrei. Alle Salze, am leichtesten das Ammoniumurat, zersetzen sich beim Erwärmen über 60°; auch unterhalb 60° bei längerer Erwärmung (bei Zimmertemperatur innerhalb einiger Monate) tritt die Zers. ebenfalls auf. Die Löslichkeit der Salze nimmt nach Erreichung des Sättigungspunktes allmählich wieder ab; die Geschwindigkeit dieser Abnahme wird immer geringer, je länger man das Salz schüttelt. Wahr-

	Löslichkeitsverhältnis	In 1 l Lösung sind enthalten	1 Mol. löst sich in Liter	Sättigungspunkt erreicht in Minuten	In 1 l der gesättigten Lösung	Es sind hydrolysiert
18°						
I. Prim. harnsaurer K	1:653	1,5313	135	120	COH = 5,6 × 10 ⁻⁷	0,0076 ¹⁾
II. Prim. harnsaurer Na	1:1201	1,8328	250	45	COH = 4,12 × 10 ⁻⁷	0,001 ²⁾
III. Prim. harnsaurer NH ₃	1:2415	0,4141	447	15	COH = 0,27 × 10 ⁻⁷	0,15 ³⁾
					CHarnsäure = 34 × 10 ⁻⁷	
37°						
I. Prim. harnsaurer K	1:370	2,7002	76	15		
II. Prim. harnsaurer Na	1:665	1,5043	138			
III. Prim. harnsaurer NH ₃	1:1352	0,7413	250			

1) schwach alkalisch. 2) schwach alkalisch. 3) schwach sauer.

scheinlich besteht also neben einem Lösungsmaximum unter den gleichen äußeren Bedingungen ein Lösungsminimum. Die Tendenz zur Löslichkeitsabnahme ist sowohl bei 18° wie bei 37° beim Kalium- und Natriumurat annähernd gleich groß (4,7, bezw. 7,0%), beim Ammoniumurat 4—5 mal größer (31,7%). Die Änderung der Temperatur von 18° auf 37° hatte auf diese Tendenz der Löslichkeitsabnahme, deren Ursachen noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnten, keinen Einfluß.

Die gefundene höchste Löslichkeit der drei Urate, deren Sättigungspunkt sowie deren Hydrolysengrad hat die in obiger Tabelle enthaltenen Werte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 150—79. 2/7. [13/5.] Göttingen. Med. Klinik.) RONA.

Felix B. Ahrens und Leo v. Mozdzenski, Über das Vorkommen des Nononaphthens im Steinkohlenteer. Nononaphthen findet sich in den Abfällen von der Nitroxylbereitung. Die bei 150° siedende Fraktion wurde zweimal nitriert, dann mehrfach mittels Dephlegmatoren destilliert. *Nononaphthen*, C_9H_{18} , geht dann bei 137—139° über, D.¹⁵ 0,7662. — Durch 8-stünd. Erwärmen mit dem 5-fachen Vol. HNO_3 (D. 1,075) auf 125—130° im Rohr erhält man eine Fl. vom Kp.₄₀ 125—135°, deren Verhalten gegen alkoh. NaOH zeigt, daß sie hauptsächlich tertiäre, weniger sekundäre, keine primären Nitroverb. enthält. — Das *sekundäre Nitroprodukt*, $C_9H_{17}O_2N$, ist nach der Dest. farblos, wird jedoch gelb; riecht charakteristisch scharf. D.²⁰ 0,9778, Kp. 220—224° unter Zers., Kp.₁₅ 115—120°. — Gibt mit Br ein farbloses Öl der Zus. $C_9H_{16}O_2NBr$. — Das *tertiäre Nitroprodukt* ist ebenfalls anfangs farblos, wird später gelb; Kp. 217—225° unter Zers., Kp.₁₅ 102—105°, D.²⁰ 0,9771, Brechungskoeffizient 1,449 (20°).

Die Nitroprodd. wurden mit konz. HCl und Stanniol zu den entsprechenden Aminen reduziert und diese über die Pikrate gereinigt. Das Pikrat war in Bzl. nur zum Teil l.; der Rückstand löste sich in sd. W. — *Tertiäres Amin*, $C_9H_{17}NH_2$, aus dem in Bzl. l. Teil des tertiären Pikrats, Kp.₇₆₀ 175—176°, D.¹⁵ 0,8205, Brechungskoeffizient 1,447 (21°). — *Pikrat*, $C_{15}H_{31}O_7N_4$, rhombische Blättchen, F. 176—177°. — $C_9H_{17}NH_2 \cdot HCl$, aus der Base in Pae. mit HCl-Gas; F. ca. 155°. — Das Pt- und Au-Doppelsalz bilden ölige, später erstarrende Tropfen. — *Oxalat*, $C_{30}H_{40}O_4N_8$, weiße Schuppen, zers. sich bei ca. 270° unter Bräunung. — *Tertiäres Amin*, $C_9H_{17}NH_2$, aus dem in Bzl. unl., in h. W. l. Teil des tertiären Pikrats, Kp.₇₇₈ 172—173°, D.²⁰ 0,85, Brechungskoeffizient 1,448. — *Pikrat*, $C_{15}H_{31}O_7N_4$, längliche Krystalle aus sd. W., F. 187—188°. — $C_9H_{17}NH_2 \cdot HCl$, aus dem Amin in Pae. mit HCl-Gas bei starkem Abkühlen. Krystalle (aus A.), F. 184—185°. — $(C_9H_{17}NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, orangegelbe, kuvertförmige Blättchen, zers. sich bei 290°. — $(C_9H_{17}NH_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, dem Pt-Salz ähnlich, F. 193—194° unter Zers. — *Oxalat*, $C_{30}H_{40}O_4N_8$, weiß, amorph, zers. sich bei 265°. — Das *sekundäre Amin*, $C_9H_{17}NH_2$, hat Kp.₇₄₈ 175—177°, D.²⁰ 0,8314, Brechungskoeffizient 1,445 (20°). — *Pikrat*, $C_{15}H_{31}O_7N_4$, viereckige Blättchen, F. 173—174°. — *HCl-Salz*, dickfl., klare M. — $(C_9H_{17}NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, glänzende, gelbe Blättchen und Nadeln; verkohlt bei 290°. — $(C_9H_{17}NH_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, gelb, amorph, klebrig. — *Oxalat*, $C_{30}H_{40}O_4N_8$, weiße Schuppen, zers. sich bei 205°. — Die Rückstandsäure von der Nitrierung des Nononaphthens mit verd. HNO_3 enthält *Bernsteinsäure*, außerdem noch ölige SS. — Mit h. HNO_3 1,5 bei gewöhnlichem Druck gibt Nononaphthen *Buttersäure*. — Mit feuchtem Chlor bei 30° und zerstreutem Tageslicht entstehen *Chloride*, $C_9H_{17}Cl$; farblose, scharf riechende Fl., Kp.₄₀ 103—104°, D.²⁰ 0,9229. — Das Bromierungsprod. des Nononaphthens zers. sich beim Dest. unter B. von HBr-Dämpfen u. einer harzigen M. — Mit Br bei Ggw. von $AlCl_3$ oder besser von feingepulvertem Eisen entsteht *Tribrompseudocumol*, $C_9H_9Br_3$, F. 234°. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1411—14. 26/6. [9/5.] Breslau. Landw.-technolog. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Eyvind Boedtker, *Über eine neue katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids*. Ein Gemisch von 100 g *Chlorpikrin*, $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$, und 1000 g *Benzol* reagiert beim Eintragen von AlCl_3 (im ganzen 200 g) anfangs unter lebhafter HCl -Entw., indessen läßt die Rk. bald nach u. muß durch Erwärmen unterstützt werden. Hierbei entwickelt sich neben HCl auch NO unter gleichzeitiger Abscheidung von *W*. Das Hauptprod. der Rk. ist *Triphenylmethan* neben *Triphenylcarbinol*. — Auf ein Gemisch von *Äthylnitrat* und *Bzl.* reagiert AlCl_3 lebhaft unter *B.* von *Nitrobenzol*, während bei Abwesenheit von *Bzl.* die Rk. so heftig wird, daß die *M.* sich entzündet. Diese Art der Nitrierung ist allgemein anwendbar; man muß mit einem Überschuß an *KW-stoff* arbeiten und wegen der Abspaltung von *W.* eine ziemlich große Menge von AlCl_3 zusetzen. Aus 200 g *Toluol*, 50 g *Äthylnitrat* und 30 g AlCl_3 erhielt *Vf.* 20 g *o-* u. 4 g *p-Nitrotoluol*; die Nitrogruppe bevorzugt also unter diesen Bedingungen die *o*-Stellung. *Benzaldehyd* lieferte aber nicht den erwarteten *o-Nitrobenzaldehyd*, sondern *Kondensationsprodd.* — Ein Gemisch von *Bzl.* und *Amylnitrit* reagiert mit AlCl_3 sehr lebhaft unter Entw. nitroser Dämpfe; *Nitrosobenzol* entstand hierbei nur in sehr geringen, nicht faßbaren Mengen. (*Bull. Soc. Chim. de France* [4] 3. 726—29. 20/6. *Christiania. Chem. Lab. d. Univ.*) DÜSTERB.

Léo Vignon und Evieux, *Neutralisationswärme der Essigsäure und Benzoesäure durch Anilin in Benzollösung*. Die Lösungswärmen von *Essigsäure*, *Benzoesäure* und *Anilin* in *Bzl.* (1 Mol. in 4 l) betragen —0,51, —3,54, bezw. —1,09 Cal. Beim Mischen von je 200 ccm der *Essigsäure-* und *Anilinslg.* tritt eine Absorption von 0,16 Cal. pro Mol. ein, während das aus den trocknen Komponenten hergestellte *Anilinacetat* beim Auflösen in *Bzl.* (1 Mol. in 8 l) bei 20° 3,63 Cal. absorbiert. Aus diesen Werten berechnet sich die Bildungswärme des fl. *Anilinacetats* zu +1,87 Cal. — Beim Mischen von je 200 ccm der *Benzoessäure-* u. *Anilinslg.* tritt eine Wärmeentw. von 0,08 Cal. (?) pro Molekül ein, während die Lösungswärme des aus den trocknen Komponenten hergestellten *Anilinbenzoats* in *Bzl.* (1 Mol. in 8 l) bei 15° —9,4 Cal. beträgt. Hieraus berechnet sich die Bildungswärme des festen *Anilinbenzoats* zu +4,77 Cal. *Essigsäure* u. *Benzoessäure* einerseits und *Anilin* andererseits bilden also in *Benzollsg.* keine Salze. Die aus den trocknen Komponenten dargestellten Salze werden beim Auflösen in *Bzl.*, wie die Bestzt. des Mol.-Gew. und der elektrischen Leitfähigkeit in *Benzollsg.* ergeben haben, durch das Lösungsmittel zers. (*C. r. d. l'Acad. des sciences* 146. 1316—18. [22/6.*]) DÜSTERBEHN.

J. Bishop Tingle und H. F. Roelker, *Studien über Nitrierung. II. Schmelzpunktkurven binärer Gemische von o-, m- und p-Nitroanilin: Eine neue Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung solcher Gemische*. Im weiteren Verlauf der der *Unterss.* über die Nitrierung *N-substituierter Anilinderivate* (vgl. TINGLE und BLANK, *Amer. Chem. Journ.* 36. 605; C. 1907. I. 632) erwies es sich als erforderlich, auf einfache Weise die *Zus. kleiner Mengen von Gemischen der isomeren Nitroaniline* zu ermitteln. Die drei isomeren Verbindungen unterscheiden sich voneinander durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, in der Färbung, der Basizität und besonders in ihren *FF.* Die *o-Verb.* schmilzt bei 71°, die *m-Verb.* bei 114° und die *p-Verb.* bei 147°. *Vff.* haben deshalb *Verss.* ausgeführt, um die Beziehungen festzustellen, die zwischen den *FF.* der drei binären Gemische der isomeren *Nitroaniline* und deren *Zus.* bestehen. Bei graphischer Darst. der Ergebnisse zeigte sich, daß bei den Gemischen der *o-* und *m-Verb.* und bei den Gemischen der *m-* und *p-Verb.* verhältnismäßig einfache Beziehungen bestehen. Wie aus den *Figuren* 9 und 10 ersichtlich ist, fallen die *Kurven* bis zu dem eutektischen Punkt u. steigen dann wieder bis zum *F.* der reinen *Verb.* Die *Kurve*, welche die Beziehungen

zwischen dem F. und der Zus. von Gemischen der o- und p-Verb. wiedergibt, ist sehr unregelmäßig. Es gelang den Vf. bisher nicht, dieses Verhalten in befriedigender Weise zu erklären.

Bei den Gemischen der o- und m-Verb., bzw. der m- und p-Verb. genügt innerhalb gewisser Temperaturgebiete die Best. des F., um aus den Kurven direkt die Zus. des Gemisches

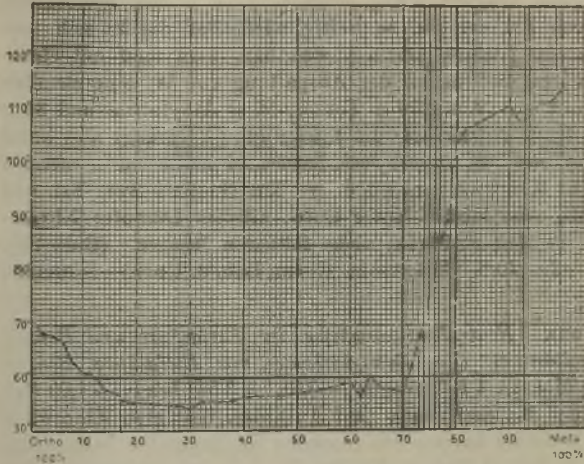


Fig. 9.

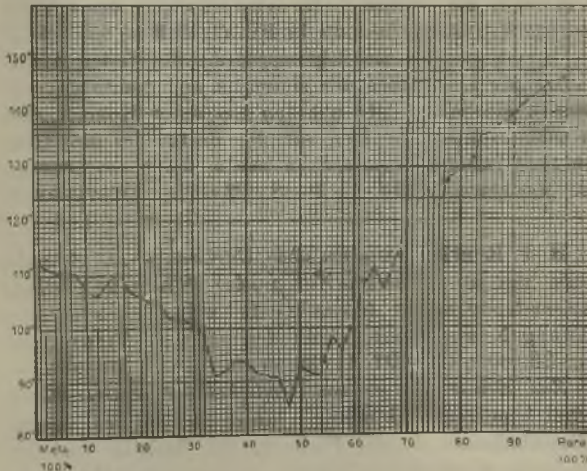


Fig. 10.

ersehen zu können. Innerhalb eines größeren Temperaturgebietes gibt es dagegen wenigstens zwei Gemische von sehr verschiedener Zus., die bei der gleichen Temp. schm. In solchen Fällen kann die Zus. des Gemisches folgendermaßen ermittelt werden. Besteht z. B. das zu prüfende Material aus o- und m-Nitroanilin, so mischt man einen Teil desselben mit annähernd der gleichen Menge von reinem m-Nitroanilin u. bestimmt gleichzeitig den F. dieser Mischung und den des ursprünglichen Materials. Schm. das ursprüngliche Material bei höherer Temp., als die Mischung mit reinem m-Nitroanilin, so wird die Zus. des zu prüfenden Materials durch einen Punkt auf der linken Seite der Kurve angezeigt, im anderen Falle liegt der Punkt auf dem rechtsseitigen Teil der Kurve. Vermischt man mit reinem o-Nitroanilin, so sind die Verhältnisse umgekehrt. Bei den m-p-Gemischen wird durch Zusatz von reinem p-Nitroanilin der F. solcher Gemische erniedrigt, deren Zusatz links vom eutektischen Punkt liegt, während die FF. der in Betracht kommenden Gemische rechts vom eutektischen Punkt durch den Zusatz reiner p-Verb. erhöht werden. Bei der Verwendung von reinem Nitroanilin kehren sich selbstverständlich auch hier die Beziehungen um.

Es gelang den Vf., auf die angegebene Weise die Zus. solcher Gemische auf

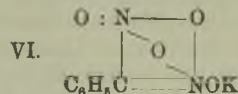
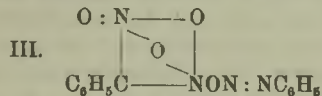
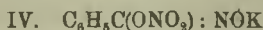
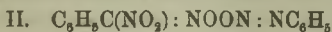
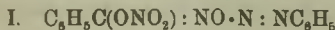
2%, und häufig noch genauer zu bestimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 822 bis 828. Mai 1908. [Dez. 1907.] Toronto, Kanada. MC MASTER Univ.) ALEXANDER.

W. Scharwin und Kaljanow, *Über die Eintrittsstelle der Diazogruppe bei der Bildung der Azofarbstoffe*. In der Benzol- wie in der Naphthalinreihe tritt die Diazogruppe manchmal auch bei besetzter p-Stellung doch nicht in die freie o-Stellung. Es hängt dies vom Charakter des Auxochroms ab. Ist dasselbe z. B. eine dialkylierte Aminogruppe, so sucht die reagierende Diazogruppe den o-ständigen Platz meistens gar nicht auf. Entweder bleibt in solchen Fällen die Rk. aus, oder es wird die in der p-Stellung befindliche Gruppe durch die neu eintretende Diazogruppe verdrängt.

Dimethyl-p-toluidin, Dimethyl-p-bromanilin, Dimethylsulfanilsäure, Dimethyl-p-aminodiphenylmethan, Tetramethylbenzidin, Dimethyl-β-naphthylamin reagieren nicht mit diazotierter Sulfanilsäure. Aus Dimethyl-α-naphthylamin erhält man dagegen mit Diazobenzolsulfosäure den dem Helianthin äußerst ähnlichen Farbstoff $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N^+ \cdot C_{10}H_6 \cdot N^+(CH_3)_2$; violette, stahlgänzende Nadeln (aus h. W.). $Na \cdot C_{18}H_{16}O_3N_3S$, goldgelbe Blättchen, all. in W.; färbt tierische Faser rotbraun bis orange. — Tetramethyl-p-p-diaminodiphenylmethan reagiert mit Diazobenzolsulfosäure unter B. von Helianthin und Formaldehyd; ebenso wird die Methylengruppe bei der Einw. von p-Nitrodiazobenzol verdrängt, wobei p-Nitrobenzolzodimethylanilin entsteht. — Ebenso wird aus Dimethyl-p-aminobenzoesäure die p-ständige Carboxylgruppe durch Diazobenzolsulfosäure unter B. von Helianthin verdrängt. — Zwischen Helianthin und p-Nitrodiazobenzol erfolgt keine Reaktion.

Die Diazogruppe tritt nur dann in o-Stellung zu $N(CH_3)_2$, wenn sie dadurch gleichzeitig die p-Stellung zu einem anderen Auxochrom besetzt, z. B. bei der B. des Tetramethylchrysoidins aus Diazobenzol und Tetramethyl-m-phenylendiamin. Mit diazotierter Sulfanilsäure liefert letzteres die Sulfosäure des Tetramethylchrysoidins, $C_{18}H_{20}O_4N_8S$; bordeauxrote, mkr. Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus W.), swl. in W. Die orangefarbigten Alkalisalze sind all. Bei der B. dieser Farbstoffe wird also die hemmende Wrkg. der o-ständigen Dimethylaminogruppe durch die Neigung der Diazogruppe, in die p-Stellung zum Auxochrom zu treten, paralysiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2056–60. 27/6. [5/6.] Moskau. Lab. d. Techn. Hochsch.) HÖHN.

G. Ponzio, *Einwirkung der Diazoniumsalze auf das Phenylidinitromethan*. Bei Einw. von Phenylidiazoniumacetat auf das K-Salz des Phenylidinitromethans entstehen Verb. der Formel $C_{13}H_{10}O_4N_4$. Die gelbe Verb., $C_{13}H_{20}O_4N_4$, das Phenylidiazoniumsalz des Phenylidinitromethans besitzt eine der 3 Formeln I.–III., analog den Formeln IV.–VI. der entsprechenden K-Salze; die Formel IV. ergibt sich aus



dem Verhalten der Salze der primären Dinitrokohlenwasserstoffe. Das weiße Isomere $C_{13}H_{10}O_4N_4$ kann die Formel $C_6H_5CON(NO_2)N(NO)C_6H_5$, bezw. $C_6H_5C(ONO_2) : NN(NO)C_6H_5$ besitzen, von denen die erstere, die eines Benzoylphenylnitrososydrasins, leicht die B. des Benzoylphenylnitrososydrasins, $C_6H_5CONHN(NO)C_6H_5$ durch k. W. erklärt, während bei der zweiten Formel erst eine Umwandlung in die un-

beständige Hydroxylverb. $C_6H_5C(OH):NN(NO)C_6H_5$ anzunehmen wäre. Die Isomerisierung der gelben Verb. $C_{13}H_{10}O_4N_4$ in Benzoylphenylnitronitrosohydrazin läßt sich mit den Formeln I.—III. kaum erklären, wohl aber unter Annahme der Struktur $C_6H_5C(NO_2)(NO)ON:NC_6H_5$ und einer molekularen Umlagerung zu $C_6H_5CON(NO_2)N(NO)C_6H_5$. — Das rote Isomere $C_{13}H_{10}O_4N_4$ ist das *Phenylazophenyldinitromethan* $C_6H_5C(NO_2)_2N:NC_6H_5$, die erste Verb., die in ihrem Molekül die Gruppen NO_2 u. $-N:NC_6H_5$ an ein u. demselben Kohlenstoff enthält. Nimmt man für das Phenyldinitromethan die labile unbekanntete Formel $C_6H_5C(NO_2):NOOH$ u. die stabile gewöhnliche Formel $C_6H_5C(NO_2)_2H$ an, so könnte man dem Phenyldiazoniumsalz die Struktur $C_6H_5C(NO_2):NOON:NC_6H_5$ zuschreiben und seine spontane Umwandlung in Phenylazophenyldinitromethan als einen Übergang in die stabile Form erklären.

Experimenteller Teil. *Phenyldiazoniumsalz des Phenyldinitromethans*, $C_6H_5C(N_2O_4)(N_2C_6H_5)$. B. In eine Lsg. von Phenyldiazoniumacetat fügt man tropfenweise unter Rühren bei 0° äquimolekulare Mengen einer 2%ig. wss. Lsg. des K-Salzes des Phenyldinitromethans. (Theoretische Ausbeute.) [Das K-Salz gewinnt man zweckmäßig aus Benzaldoxim in äth. Lsg. durch 2 Mol. N_2O_4 ; rote Blättchen, die sich rasch in gelbe Prismen umwandeln. Die Lsg. des Phenyldiazoniumacetats gewinnt man besser als nach der bekannten Methode (Diazotieren von Anilin in verd. salzsaurer Lsg. durch $NaNO_2$ und Zufügen von Natriumacetat) durch Darst. von festem Phenyldiazoniumchlorid nach HANTZSCH u. JOCHEM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3838; C. 1901. II. 1155) und Behandeln der gut gekühlten wss. Lsg. mit kristallinischem Natriumacetat.] Goldgelbe, kristallinische M., $C_{13}H_{10}O_4N_4$, gegen 70° schm., gegen 85° unter Gasentw. sich zers., ll. in A., Bzl., Chlf., CS_2 und Aceton, wl. in A., swl. in PAe., unl. in W., beim Erhitzen damit sich zers.; l. in konz. H_2SO_4 mit Blaufärbung, die auf Zusatz von W. verschwindet. Isomerisiert sich beim Stehen, sowie in A., Ä. oder Aceton gelöst, in *Phenylazophenyldinitromethan* (s. u.), in Bzl., Chlf.- oder CS_2 -Lsg. in *Benzoylphenylnitronitrosohydrazin* (s. u.). Mit A., besonders in der Wärme, zerfällt es in N, Acetaldehyd, Bzl., bezw. etwas Benzoesäureäthylester und Phenyldinitromethan.

Benzoylphenylnitronitrosohydrazin, $C_6H_5CON(NO_2)N(NO)C_6H_5$. B. Aus dem Phenyldiazoniumsalze (s. o.) in der angegebenen Weise, besonders in völlig wasserfreiem Bzl. (Ausbeute 60%). Weiße Blättchen, F. 127° unter Zers., fast unl. in k. Bzl., Ä., CS_2 u. PAe., ll. in A. und Aceton; gibt mit konz. H_2SO_4 u. Phenol eine Grünfärbung; zers. sich leicht, besonders in Ggw. von Bzl. oder vor allem Chlf. Liefert mit k. W. HNO_3 und das bereits von VOSWINCKEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2352; 35. 1943; C. 1901. II. 552; 1902. II. 112) beschriebene *Benzoylphenylnitrosohydrazin*, $C_6H_5CONHN(NO)C_6H_5$, F. 110° unter Zers. [Na-Salz, $C_6H_5CONNaN(NO)C_6H_5$], das mit sd. W. symm. *Benzoylphenylhydrazin*, $C_6H_5CONHNHC_6H_5$, F. 168° , bereits von E. FISCHER (LIEBIG'S Ann. 190. 125) dargestellt, liefert. Diese Umwandlung zeigt auch das nach VOSWINCKEL dargestellte Benzoylphenylnitrosohydrazin, wie andererseits natürlich auch direkt das Benzoylphenylnitronitrosohydrazin das symm. Benzoylphenylhydrazin mit sd. W. bildet. — *Phenylazophenyldinitromethan*, $C_6H_5C(NO_2)_2N:NC_6H_5$. B. Bei 8-tägigem Stehen des Phenyldiazoniumsalzes des Phenyldinitromethans oder aber beim Lösen in A., Ä. oder Aceton, am besten in feuchtem Ä. (Ausbeute 95%); auch beim Schütteln der Benzollsg. mit W. Lange, rote Nadeln, $C_{13}H_{10}O_4N_4$, F. $138-147^\circ$ unter Zers., unl. in W., swl. in k., wl. in w. A., wl. in Chlf., Bzl., Eg., wl. in Ä., CS_2 u. PAe., l. in Aceton; im Gegensatz zu seinen Isomeren beständig; bei längerem Kochen mit HCl sich zers. unter B. von Benzoesäure, zum Teil verharzend. (Gaz. chim. ital. 38. I. 509—19. 6/6. 1908. [Dez. 1907.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

G. Ponzio und G. Charrier, *Einwirkung der Diazoniumsalze auf die primären*

Dinitrokohlenwasserstoffe. Wie das *Phenyldinitromethan* (vergl. vorsteh. Ref.), liefern auch *p-Tolyl-* und *Anisylidinitromethan* die entsprechenden *Phenyldiazoniumsalze*, $\text{RC}(\text{N}_2\text{O}_4)(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)$, die sich sehr leicht in die isomeren *Acylphenylnitronitrosohydrazine*, $\text{RCON}(\text{NO}_2)\text{N}(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_5$, u. die *Phenylazodinitrokohlenwasserstoffe*, $\text{RC}(\text{:NO}_2)_2\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5$, umwandeln. Die ersteren liefern mit k. W. durch Ersatz der NO_2 -Gruppe durch H die *Acylphenylnitrosohydrazine*, $\text{RCONHN}(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_5$, die ihrerseits mit w. W. bei Substitution der NO-Gruppe die entsprechenden β -*Acylphenylhydrazine*, $\text{RCONHNHC}_6\text{H}_5$, ergeben.

Experimenteller Teil. *Phenyldiazoniumsalz* des *p-Tolyldinitromethans*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{N}_2\text{O}_4)(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)$. B. Aus dem K-Salz des *p-Tolyldinitromethans*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CKN}_2\text{O}_4$, durch Phenyldiazoniumacetat. Goldgelbe M., $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4$, F. 72° unter Zers., unl. in W., wl. in A. und PAe., zl. in Ä. u. CS₂, ll. in Chlf. u. Bzl., l. in konz. H₂SO₄ mit Grünfärbung. Gibt in wasserfreier Bzl.-Lsg. beim Abkühlen in Eis das *p-Tolylphenylnitronitrosohydrazin*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CON}(\text{NO}_2)\text{N}(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_5$, weiße Blättchen, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4$, F. 97–98° unter Zers., fast unl. in k. Bzl., Ä., PAe., etwas l. in A. und Chlf., l. in k. W., gibt mit konz. H₂SO₄ u. Phenol eine Braunfärbung. Aus der wss. Lsg. scheidet sich das *p-Tolylphenylnitrosohydrazin*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHN}(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_5$, ab, das auch aus *p-Tolylphenylhydrazin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$, durch Einw. von KNO₃ + HCl erhalten wird. Gelbliche Blättchen, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_5$, F. 115–116° unter Zers., l. in A. und Ä., wl. in Bzl. und Chlf., unl. in PAe. u. W., l. in konz. H₂SO₄ mit Rotfärbung; gibt die LIEBERMANNsche Rk. Liefert beim Erhitzen mit W. unter teilweiser Verharzung das *p-Tolylphenylhydrazin*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHNHC}_6\text{H}_5$, das auch aus Phenylhydrazin (2 Mol.) in wasserfreiem Ä. durch *p-Tolylchlorid*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ (1 Mol.), unter Eiskühlung bereitet wurde. Weiße Prismen, F. 167° (vergl. BOESEKEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 16. 326), ll. in w. A., wl. in Ä., etwas l. in sd. W. — *Phenylazo-p-tolyldinitromethan*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5$. B. In kleiner Ausbeute beim Erhitzen des Phenyldiazoniumsalzes des *p-Tolyldinitromethans* mit A. oder besser beim Lösen dieses Salzes in wasserfreiem Ä. Rote Prismen, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4$, F. 130–135° unter Zers., wl. in k. A., Bzl., fast unl. in Ä., unl. in W., l. in Aceton.

Phenyldiazoniumsalz des *Anisylidinitromethans*, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{N}_2\text{O}_4)(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)$. B. Aus dem K-Salz des *Anisylidinitromethans*, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CKN}_2\text{O}_4$, durch Phenyldiazoniumacetat. Gelbe M., $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_4$, F. 85° unter Zers., unl. in W., swl. in Ä., A., PAe., Aceton, l. in konz. H₂SO₄ mit Grünfärbung, verwandelt sich beim Stehen u. in geringen Mengen auch beim Erhitzen mit A. in *Phenylazoanisylidinitromethan* (s. u.). — *Anisoylphenylnitronitrosohydrazin*, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CON}(\text{NO}_2)\text{N}(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_5$. B. Aus der wasserfreien Benzollsg. des Phenyldiazoniumsalzes des *Anisylidinitromethans* unter Eiskühlung. Gelbliche Blättchen, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_4$, F. 123–124° unter Zers., l. in A., fast unl. in Bzl., Ä., Chlf.; gibt mit konz. H₂SO₄ und Phenol Grünfärbung, l. in W.; aus dieser Lsg. fällt das bereits von BAMBERGER und PEMSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 367; C. 1903. I. 576) beschriebene *Anisoylphenylnitrosohydrazin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_5$, F. 117° unter Zers., aus. Dieses liefert mit sd. W.³ das ebenfalls bereits bekannte *Anisoylphenylhydrazin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$, F. 179°. — *Phenylazoanisylidinitromethan*, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5$. B. Beim Stehen des Phenyldiazoniumsalzes, schneller in Bzl., A. oder Ä.-Lsg., oder bei Zusatz von W. zur Bzl.-, bezw. beim Abkühlen der Chlf.-Lsg. mit Eis. Rote Nadeln, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_4$, F. 141–148° unter Zers., swl. in w. A., unl. in W., fast unl. in Ä. u. PAe., ziemlich stabil. (Gaz. chim. ital. 38. I. 526–32. 6/6. [Januar.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

G. Ponzio und E. Valente, *Über das symmetrische Benzylphenylhydrazin*. Vff. konnten die Angaben von SCHLÖMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1020) nicht bestätigen, erhielten vielmehr bei Einw. von Benzylchlorid auf Phenylhydrazin in

alkoh. Lsg. *as. Benzylphenylhydrazin*, $(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)NNH_2$, und *Benzalbenzylphenylhydrazon*, $(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)N:N:CHC_6H_5$. Auch nach der Methode von E. FISCHER und KNOEVENAGEL (LIEBIGS Ann. 239. 204) wurde bei Einw. von Benzylbromid auf Phenylhydrazin in äth. Lösung *Phenylidibenzylazoniumbromid*, $C_6H_5(C_6H_5CH_2)_2NBrNH_2$, und *Benzalbenzylphenylhydrazon*, $(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)NN:CHC_6H_5$, erhalten. Dagegen gelang die Darst. des *s. Benzylphenylhydrazins*, $C_6H_5CH_2NHNHC_6H_5$, im Anschluß an die Untersuchungen von MICHAELIS und HERMENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2751; 26. 676), aus dem Benzylderivat, $CH_2CO NC_6H_5$, doch erwies sich *s. Benzylphenylhydrazin*, entgegen SCHLÖMANN, als eine sehr wenig beständige Fl.

Experimenteller Teil. Bei 3-stdg. Erhitzen von 2 Mol. Phenylhydrazin in 5 Vol. absol. A. mit 1 Mol. Benzylchlorid am Rückflußkühler im Wasserbade wurden erhalten: a) *Chlorhydrat des α -Benzylphenylhydrazins*, $(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)NNH_2HCl$, weiße Prismen (aus W.), F. 170°, aus dem durch Alkali die *Base* $C_{13}H_{14}N_2$, Kp.₁₀ 207—208° (vergl. MINUNNI, Gaz. chim. ital. 22. II. 219), frei gemacht wurde. b) *Benzalbenzylphenylhydrazon (Benzylphenylhydrazon des Benzaldehyds)*, $C_{21}H_{18}N_2$, weiße Nadeln (aus A.), F. 111°, das auch nach PHILIPS (LIEBIGS Ann. 252. 289) aus α -Benzylphenylhydrazin durch Benzaldehyd gewonnen wurde. Das analog von PAAL u. BOWEDIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2896) erhaltene angebliche *Bis-o-nitrobenzylphenylhydrazin*, $C_{30}H_{18}O_4N_4$, erwies sich ebenfalls als *o-Nitrobenzal o-nitrobenzylhydrazon (o-Nitrobenzylphenylhydrazon des o-Nitrobenzaldehyds)*, $C_{22}H_{16}O_4N_4 = (NO_2C_6H_4CH_2)(C_6H_5)N:N:CHC_6H_4(NO_2)$; es wurde auch beim Mischen k., alkoh. Lsgg. äquimolekularer Mengen von *o-Nitrobenzaldehyd* und von *o-Nitrobenzylphenylhydrazin* erhalten. Rote Nadeln, F. 128°. — Bei Einw. von Benzylbromid (1 Mol.) auf Phenylhydrazin (2 Mol.) in dem doppelten Volumen Ä. wurden erhalten neben Phenylhydrazinbromhydrat: a) *Phenylidibenzylazoniumbromid (Dibenzylphenylhydrazinbromid)*, $C_6H_5(C_6H_5CH_2)_2NBrNH_2$, weiße Prismen (aus A.), F. 143°, unl. in Ä. und Bzl., swl. in k. A. und in W. b) *Benzalbenzylphenylhydrazon* (s. o.).

Hydrolyse des Benzylphenylpiperazons. Das nach MICHAELIS und HERMENS (l. c) bereitete *Benzylphenylpiperazon* (s. o.) gibt beim Erhitzen mit 20%ig. HCl neben Bernsteinsäure das Chlorhydrat des *s. Benzylphenylhydrazins*, $C_6H_5CH_2NHNHC_6H_5HCl$, weiße Blättchen, F. 193—195°, wl. in k. W., unl. in Ä. — Die Angaben von MICHAELIS u. HERMENS über dieses Chlorhydrat u. die entsprechende Base sind irrig; fälschlich ist auch im BEILSTEIN (4. 1385) als *Benzylazophenyl (Benzolazophenylmethan)* eine weiße Verb., F. 200—201°, beschrieben, während MICHAELIS und HERMENS diesen Körper als ein Isomeres(?) des Benzylazophenyls, Öl, bezeichnet hatten. — Mit Natriumacetat liefert das Chlorhydrat die freie Base, ein farbloses Öl, das sich an der Luft rasch zum *Benzylazophenyl*, $C_6H_5CH_2N:NC_6H_5$, oxydiert. Letzteres entsteht bequemer auf dem schon bekannten Wege aus Nitrosobenzol, C_6H_5NO , durch Benzylamin, $C_6H_5CH_2NH_2$. (Gaz. chim. ital. 38. I. 519—26. 6/6. [Januar.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROYH-Cöthen.

Kennedy Joseph Previtè Orton und Reginald William Everatt, *Die Reaktion von Diazoniumsalzen mit ein- und zweiwertigen Phenolen und mit Naphtholen*. Alle *Diazoniumsalze*, auch die sauren Sulfate, kuppeln mit β -Naphthol so leicht, daß man die Rk. zwischen je 1 Mol. saurem Diazoniumsulfat u. β -Naphthol in A. mit Vorteil zur *Darst. von Azo- β -naphtholen* benutzen kann, wenn das Sulfat leicht zugänglich ist. Ebenso verhält sich α -Naphthol. Phenol und seine Derivate reagieren dagegen erst nach Zusatz von Natriumacetat, das manchmal in beträcht-

lichem Überschuß angewendet werden muß. Die zweiwertigen Phenole zerfallen in zwei Gruppen: *Resorcin* und *Orcin* verhalten sich in A. wie die Naphthole, während sich *Hydrochinon* mit Diazoniumsalzen und auch Diazotaten zu Chinon unter quantitativer *Ersetzung der Diazogruppe durch Wasserstoff* nach der Gleichung: $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH} + \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} = \text{Ar} \cdot \text{H} + \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ umsetzt. Aus *Brenzcatechin* haben WITT u. MAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1074) Azokörper erhalten; ist aber im einwirkenden Diazoniumsalz die Base durch negative Substituenten sehr geschwächt, so zeigt nun das Brenzcatechin dasselbe Verhalten wie Hydrochinon.

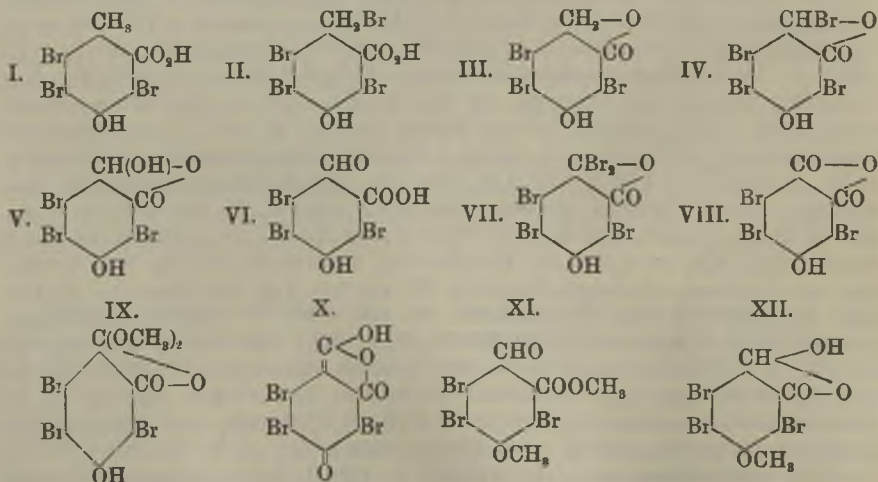
In 1%ig. wss. Lsg. kuppeln Resorcin und Orcin bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ nur mit negativ substituierten sauren Diazoniumsulfaten, bei den anderen ist die Rk. unvollständig oder bleibt ganz aus. In diesen Fällen kann die Rk. durch Natriumacetat ermöglicht werden: so genügt 1 Mol. Natriumacetat, um *p-Toluol-*, *m-Xylol-*, *6-Brom-ψ-cumol-* und ähnliche *Diazoniumsalze* quantitativ zu koppeln, diese Rkk. verlaufen also noch in Ggw. von $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$ quantitativ, während *Diazo-ψ-cumol* viel mehr als 2 Mol. Acetat beansprucht. Seitens der Diazoniumsalze hängt also die Fähigkeit zum Kuppeln von der Stärke der Base ab und ist um so größer, je schwächer die Base ist. Für das unterschiedliche Verhalten der Phenole ist kein Grund anzuführen, wenn man nicht annehmen will, daß die reaktiveren, stärker sauren Phenole in einer tautomeren, chinoiden Form in Rk. treten. Bei vielen dieser Rkk. hat die zunehmende Konzentration der Mineralsäure einen stark hemmenden Einfluß; andererseits reagieren Diazoniumsalze mit Halogenen in den Stellungen 2, 4 und 6 zur Diazogruppe auch in Ggw. von 50%ig. H_2SO_4 schnell und quantitativ mit Resorcin und Orcin. — Zur Ergänzung der Unterr. GOLDSCHMIDTS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 893; C. 1900. II. 971) wurde das Verhalten einiger *s. trisubstituierter Diazobenzole gegen Resorcin in alkal. Lsg.* untersucht. Diese Diazokörper scheinen nur eine Reihe von Diazotaten zu bilden, die den Isodiazotaten der weniger substituierten Verb. entsprechen. Das *Kalium-s-tribrombenzoldiazotat* kuppelt in Abwesenheit von freiem Alkali quantitativ mit Resorcin, da das entstehende Prod. ein unl. K-Salz bildet, wodurch die B. von freiem Alkali in der Lsg. verhindert wird. Die Rk. mit *Dibrom-p-toluoldiazotat* wird erst durch Einleiten von CO_2 vollständig, die mit *Brom-m-xyloldiazotat* verläuft quantitativ, wird aber durch überschüssiges Alkali gehemmt.

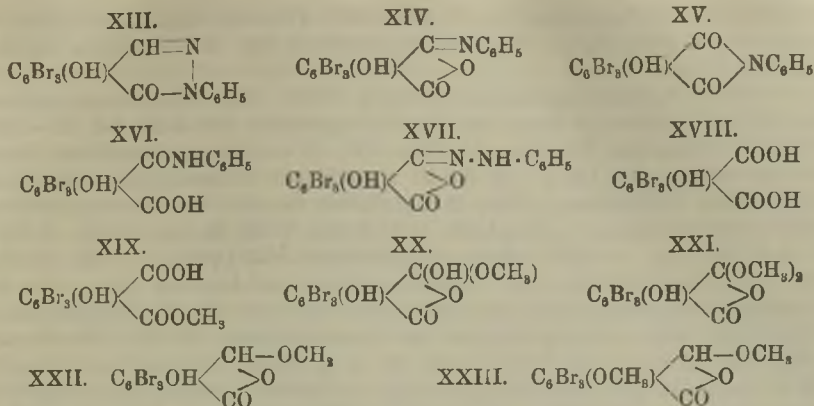
Bei diesen Verss. wurden folgende Azokörper neu dargestellt: *s. Tribrombenzol-4-azoresorcin*, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3 = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, aus saurem s. Tribrombenzoldiazoniumsulfat und Resorcin in A. oder W., rötliches Krystallpulver aus Eg., F. 182°. — *2,4,6-Tribrom-m-toluol-4-azoresorcin*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3 = \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)\text{Br}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, orange, mkr. Krystalle aus Eg., F. 151—152°. — *3,5-Dibrom-p-toluol-4-azoresorcin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$, hellrote Nadeln aus Eg., F. 141°. — *p-Brombenzol-4-azoresorcin*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$, aus saurem p-Brombenzoldiazoniumsulfat und Resorcin in W. in Ggw. von 1 Mol. $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ oder aus Kalium-p-brombenzoldiazotat und Resorcin, orange Blättchen, die Eg. enthalten (?), aus Eg., F. 191—192°, l. in A., Eg. K-Verb., $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br} \cdot \text{K}$, rote Prismen, wl. in W. — *p-Nitrobenzol-4-azoresorcin*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, entsteht als unl. Na-Verb. bei Zusatz von Natrium-p-nitrobenzoldiazotat in W. zur wss. Lsg. von Resorcin, dunkelrotes Krystallpulver aus Methylalkohol, F. 199—200°. — *5-Brom-m-xylol-4-azoresorcin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br} = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, rote Nadeln aus Eg., F. 133°, ll. in A., Methylalkohol. — *6-Brom-ψ-cumol-4-azoresorcin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br} = (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{HBr} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 214°, swl. in A. — *β-Naphthalin-4-azoresorcin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, aus β-Naphthalindiazoniumsalz und Resorcin in A., dunkelrote Nadeln aus A., F. 181—182°.

s. Tribrombenzoldiazorcin, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3 = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$, hell-

rotes Krystallpulver aus Eg., F. 199—200°. — 3,5-Dibrom-*p*-toluolazoocin, $C_{14}H_{13}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4(CH_3)(OH)_2$, rote Nadeln aus Eg. + Essigsäureanhydrid, F. 179—180°, sl. in Methylalkohol. — *p*-Brombenzolazoocin, $C_{13}H_{11}O_2N_2Br$, rote Nadeln aus Methylalkohol, F. 212—213°. — 5-Brom-*m*-xylolazoocin, $C_{16}H_{15}O_2N_2Br = (CH_3)_2C_6H_3Br \cdot N_2 \cdot C_6H_4(CH_3)(OH)_2$, Nadeln aus Methylalkohol, F. 192 bis 194°. — 6-Brom-*mp*-cumolazoocin, $C_{16}H_{17}O_2N_2Br = (CH_3)_3C_6H_3Br \cdot N_2 \cdot C_6H_4(CH_3)(OH)_2$, rote Nadeln aus A., F. 214—215° (Zers.). — 2,4,6-Tribrombenzolo- α -naphthol, $C_{16}H_9ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, aus saurem s. Tribrombenzoldiazoniumsulfat und α -Naphthol in A., rote Nadeln aus Eg. + Essigsäureanhydrid, F. 202°. — *p*-Chlorbenzolo- β -naphthol, $C_{16}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 160°. (Proceedings Chem. Soc. 24. 118. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1010—22. Juni. Bangor. Univ. College of North Wales.) FRANZ.

Th. Zincke, *Untersuchungen über Oxytoluolsäuren*. (Zweite Mitteilung.)
 Th. Zincke und M. Buff, *Über 4-Oxy-1,2-toluylsäure*. (Forts. von LIEBIGS Ann. 350. 247; C. 1907. I. 810.) Die vorliegende Arbeit klärt die eigenartigen Beobachtungen bei der Bromierung der Tribrom-*p*-oxy-*o*-toluylsäure (I.) auf, die früher gemacht wurden (l. c.). Außer der Tetrabromverb. (II.) u. dem Perbromid wurden noch vier andere Bromverbb. erhalten, deren B. aber nicht von dem Bromüberschuß, sondern von Temperatur und Feuchtigkeit abhängt. Mit feuchtem Brom bei 140° entsteht aus der primär gebildeten Tetrabromoxysäure (II.) wahrscheinlich das Phthalid (III.); dies wird weiter bromiert zu dem Tetrabromoxyphthalid (IV.) (das nicht rein erhalten werden konnte) u. das in die entsprechende Oxyverb. (V.) oder die damit tautomere Aldehydsäure (VI.) übergeht. Daneben entsteht auch das Pentabromderivat (VII.), das in Tribrom-*p*-oxyphthalanhydrid (VIII.) übergeht. Von der vorher erwähnten Verb. lassen sich sowohl Pseudoester, die sich von der Formel V. ableiten, als auch normale Ester, die sich von der Formel VI. ableiten, darstellen. Bei der Salzbildung reagiert zunächst das Phenolhydroxyl, während der Oxy-lactonring intakt bleibt. Das Pentabromid (VII.) liefert mit Methylalkohol einen Dimethylester, dem Vf. die Formel IX. zuerteilt. Derselbe entsteht auch aus dem Ag-Salz des sauren Esters, dem danach die Struktur X. zukommen würde. Das Tribromoxyphthalanhydrid (VIII.) bildet mit Alkalien u. organ. Basen gelbe Salze, für die Vf. chinoide Struktur (X.) annimmt.





Experimenteller Teil. *4-Oxy-3,5,6-tetrabromphthalid* (IV.). Aus Tribromoxytoluylsäure durch Bromieren mit feuchtem Brom. Läßt sich nicht ganz rein darstellen. Weiße Krystallwarzen aus Bzl.-Bzn. F. 196°. Liefert mit Alkali die Aldehydsäure (s. unten), mit Methylalkohol deren Methylester. — *3,5,6-Tribrom-4-oxyphtalaldehydsäure* (*4-Oxy-3,5,6-tribromoxphthalid*), $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}_4$ (VI., bezw. V.). Entsteht als Hauptprod. bei der Bromierung der Tribrom-p-oxytoluylsäure mit feuchtem Brom bei 130—140°. Farblose, bisweilen rötliche Nadelchen aus Tetrachloräthan. Rundliche Aggregate aus Eg. F. 238°; ll. in Ä., A., h. Eg., swl. in Bzl. und W. Fluoresziert in A. Reduziert ammoniakalische Silberlsg. und bildet Hydrazone und Anilid, reagiert aber sonst meist als Oxyphtalid. — *Diacetylverb.*, $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{Br}_3\text{O}_6$. Mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 . Weiße Blättchen aus Bzl.-Bzn. F. 177—178°; ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Bzn. — *Pseudomonomethylester*, $\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_4$ (XXII.). Aus der Aldehydsäure u. Methylalkohol mit wenig H_2SO_4 . Nadeln aus Eg. oder Bzl., F. 232—233°, wl. in Eg., Bzl., A., ll. in Soda. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Br}_3\text{O}_5$. Nadeln aus Eg. F. 179—180°; zll. in Eg., Bzl., A. — *Pseudodimethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_3\text{O}_4$ (XXIII.). Aus dem Ag-Salz des Pseudomonoesters mit CH_3J oder aus dem normalen Diester beim Kochen mit Methylalkohol. Weiße Nadeln aus Methylalkohol. F. 184—185°; ll. in Eg. und Bzl. Liefert bei vorsichtiger Verseifung den Phenolester. — *Normaler Dimethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_3\text{O}_4$ (XI.). Die S. wird mit 2 Mol. NaOH gelöst, ins Ag-Salz übergeführt und mit CH_3J verestert. Monokline Prismen aus Bzl.-Bzn. F. 140—141°; ll. in Bzl. und Eg. Läßt sich nicht ganz leicht verseifen u. liefert dabei den Phenolester; beim Kochen mit Methylalkohol entsteht der Pseudodiester. — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_6\text{Br}_3(\text{OCH}_3)(\text{COO}\cdot\text{CH}_3)\text{CH}=\text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$. Gelbliche Nadeln aus verd. Eg. F. 166—167°; zll. in Eg., wl. in Bzl., zwl. in A. — *Methylphenolester*, $\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_4$ (XII.). Die S. wird mit 1 Mol. NaOH gelöst, ins Ag-Salz übergeführt und dieses verestert. Entsteht auch aus beiden Diestern durch vorsichtiges Verseifen. Blättchen aus Bzl. F. 202—203°. Nadeln aus verd. Methylalkohol. F. 216—218°; ll. in Eg., wl. in Bzl. — Na-Salz; wl. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Br}_3\text{O}_5$. Verwachsene Prismen aus Bzl.-Bzn. Nadeln aus Eg. F. 188—189°; zll. in Eg., wl. in Bzn. — *Phenylhydrazinverb.*, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_3\text{N}_2$. Farblose Nadeln aus Eg. F. 240—242° unter Zers.; wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Anilid der Tribromoxyphtalaldehydsäure*, $\text{C}_6\text{Br}_3(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}:\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Aus der Aldehydsäure u. Anilin in h. Eg. Weiße Nadeln; zll. in Eg., zwl. in A. Zers. sich über 200°. Gibt mit Alkali ein gelbes Salz, dessen Lsg. farblos irt. — *Anilinsalz*, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Br}_3\text{O}_3\text{N}_2$. Gelbliche Krystallmasse; ll. in A. u. Bzl. — *3,5,6-Tribrom-4-oxyphtalaldehyd*, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}$ (XIII.). Aus der Aldehydsäure u. Phenyl-

hydrazin. Weiße Nadeln aus Eg. F. 224–225°; wl. in Eg., A., Ä., zll. in Bzl. — *Acetylverb.*, $C_{18}H_9Br_3N_2O_8$. Weiße Nadeln aus verd. Eg. F. 171°; ll. in Eg. und Bzl., zwl. in A.

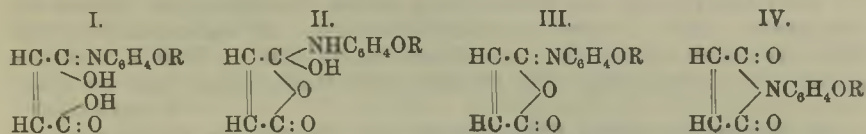
4-*Oxy-3,5,6-pentabromphthalid*, $C_8HBr_5O_3$ (VII). Aus Tribromoxytoluylsäure mit feuchtem Brom oder besser aus Tribromoxyphthalid und Brom bei 180–185°. Weiße Blättchen aus Bzl.-Bzn. F. 178–179°; ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln außer Bzn.; l. in Alkali unter B. von Tribromoxyphthalsäure und intermediärer Gelbfärbung. Wie Methylalkohol entsteht der Dimethylester der Tribromoxyphthalsäure. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_3Br_5O_4$. Weiße Nadeln aus Eg. F. 158°; ll. in A., Bzl., Eg. — 3,5,6-Tribrom-*p*-oxyphthalanhydrid, $C_8HBr_3O_4$ (VIII. oder X.). Aus Tribromoxytoluylsäure oder Oxytribromphthalid mit feuchtem Brom, oder aus Tribromoxyphthalaldehydsäure mit trockenem Brom oder aus dem Oxytribromphthalid mit Alkali. Dicke Prismen aus Tetrachloräthan. F. 220°. Nadeln mit 1 Mol. Eg. aus Eg.; ll. in h. Eg. u. A., wl. in Ä., Chlf. Die Lsg. in A. ist gelblich u. fluoresciert bei starker Verdünnung. — Na-Salz. Intensiv gelbes krystallinisches Pulver. Löst sich langsam farblos in W. unter B. von Tribromoxyphthalsäure. Mit Ammoniak entstehen verschiedene Verbb. — Anilinsalz, $C_{14}H_5Br_3O_4N$. Hellgelbes, krystallinisches Pulver. — Pyridinsalz, $C_{11}H_5Br_3O_4N$. Intensiv gelbe Kryställchen. F. 215–216°. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_3Br_3O_5$. Weiße Nadeln aus Eg. F. 226°; wl. in A., zll. in Eg. u. Bzl. — 3,5,6-Tribrom-*p*-oxyphthalanil, $C_{14}H_5Br_3NO_3$ (XIV. oder XV.). Aus dem Pentabromid oder aus dem Anhydrid in h. Eg. mit Anilin. Hellgelbe Nadeln aus Eg. + W. F. 247–248°; zll. in h. A., Eg., Bzl. Bildet orangegelbe Alkalisalze. — Anilinsalz. Gelbes, krystallinisches Pulver aus h. Bzl. F. 182–183°. — *Acetylverb.* Weiße Nadeln aus Eg. F. 224–225°; unl. in Alkali. — 3,5,6-Tribrom-*p*-oxyphthalanilsäure, $C_{14}H_5Br_3O_4N$ (XVI.). Aus dem Anil mit verd. Natronlaug. Weißes, krystallinisches Pulver. F. 110–120°, dann Erstarrung und Schm. bei 240°; ll. in A., Eg., zwl. in Bzl., swl. in A. Geht leicht wieder in das Anil über. — 3,5,6-Tribrom-*p*-oxyphthalphenylhydrazon, $C_{14}H_7Br_3N_2O_3$ (XVII.). Aus dem Pentabromid oder dem Anhydrid in h. Eg. mit Phenylhydrazin. Gelbliche Nadeln. F. 265–266° unter Zers.; wl. in den meisten Lösungsmitteln.

3,5,6-Tribrom-*p*-oxyphthalsäure, $C_8H_3Br_3O_6$ (XVIII.). Aus dem Anhydrid oder Pentabromid mit verd. Alkali. Weiße Nadeln aus Ä. Sintert bei 100°, erstarrt dann wieder und schm. bei 220°; sl. in W., Eg., A., zwl. in Bzl. u. Chlf. Bildet farblose Salze. — *Saurer Methylester*, $C_9H_3Br_3O_5$ (XIX. oder XX.) Aus dem Anhydrid mit Methylalkohol u. konz. H_2SO_4 bei kurzem Erwärmen. Weiße Nadelchen aus A. Geht beim Erhitzen in das Anhydrid über; ll. in A., Ä., Eg., zwl. in Bzl. — *Dimethylester*, $C_{10}H_7Br_3O_5$ (XXI.). Aus der S., dem sauren Ester oder mit dem Pentabromphthalid; am besten aus letzterem durch Kochen mit Methylalkohol. Prismen oder dicke Nadeln von rhombischem Habitus. F. 143°; ll. in Methylalkohol und Eg., zwl. in Bzl. Farblos l. in Alkalien. — *Acetylverb.* des Esters. Blättchen aus Eg. F. 124°. (LIEBIGS Ann. 361. 218–50. 19/6. [13/3.] Marburg. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

Mario Betti und Mario Mayer, *Optische Spaltung der α -Aminophenyllessigsäure*. (Vgl. BETTI, Gaz. chim. ital. 37. II. 5; C. 1907. II. 992; EHRLICH, Biochem. Ztschr. 8. 438; C. 1908. I. 1632; E. FISCHER, WEICHHOLD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1286; C. 1908. I. 2038.) Die Vf. haben gefunden, daß man die optische Spaltung leicht mit *d*-Camphersulfosäure u. mit *d*-Bromcamphersulfosäure durchführen kann. Beide Methoden ergänzen sich gegenseitig, mit der ersten kann man die linksdrehende, mit der zweiten die rechtsdrehende Säure in guter Ausbeute erhalten. — Aus einer kochenden Lsg. von 6,5 g roher Aminosäure und 10 g *d*-Camphersulfosäure in 60 ccm W. entstehen fast farblose, trimetrische, stark lichtbrechende Kry-

stalle, $C_{18}H_{30}O_6NS$, die bei 210–212° unter Zers. schmelzen; $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. = –44,07°; die Krystalle geben mit NaOH perlmutterglänzende Schuppen oder dünne, abgeplattete Nadeln der linksdrehenden Säure, $C_8H_9O_3N$, vom F. über 305°; $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. = –111,02°. Die Mutterlauge lieferte wenig rechtsdrehende Säure von $[\alpha]_D = +112,18°$. – Mit d-Bromcamphersulfosäure entsteht das Salz $C_{18}H_{34}O_6NBrS + 3H_2O$, Krystalle (aus W.), schm. im Krystallwasser bei 65°, werden unter Wasserverlust fest und schm. wieder bei 200–210° unter Zers. $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. = +85,94°; die mit NaOH abgeschiedene Säure zeigte $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. = +110,60°. Aus der Mutterlauge wurde linksdrehende Säure gewonnen. (Ber. Dtsh. Chem. Ges. 41. 2071–73. 27/6. [Mai.] Istit. di Studi superiori. Florenz.) BLOCH.

Arnaldo Piutti, Malein- und Fumarderivate der p-Aminophenole. Maleinsäureanhydrid liefert mit p-Aminophenolen in Bzl.-Lsg. die entsprechenden substituierten Aminosäuren, die gelb gefärbt sind u. bei Ersatz des Phenolhydroxyls durch Alkyl in wss., alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine Violettfärbung geben. Demgemäß kommt ihnen wohl Enolformel I. zu statt der früher (Gaz. chim. ital. 33. II. 33; C. 1903. I. 1131; II. 996) angenommenen Konstitution II. Beim Schmelzen von Maleinsäureanhydrid,

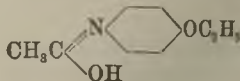


bezw. der S. mit p-Aminophenolen entsteht auch bei niederer Temp. (125–130°) außer den geringen Mengen der Malein-, bezw. Fumaramate der Aminophenole als Hauptprod. die *Fumardiamide* der Formel $ROC_6H_4HNCOCH:HCCONHC_6H_4OR$,

oder (weniger wahrscheinlich) der Formel: $\overline{OCCH:CHC(NHC_6H_4OR)_2}$. Die bevorzugte s. Formel sieht auch die Möglichkeit einer Umwandlung in die Enolform $(ROC_6H_4N:)(OH)C:CH:CHC(OH)(:NC_6H_4OR)$ vor, und tatsächlich können auch diese Amide in 2 Formen, einer weißen und einer gelben, auftreten. So krystallisieren sie aus A. in weißen Blättchen, während beim Verdunsten sehr konz. Chlf- oder Bzl.-Lsgg., sowie beim Abkühlen w. Lsgg. in f. Fettsäuren (Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure) und auch aus Phenol sich gelbe Krystalle gleicher Zus. und gleicher Eigenschaften abscheiden. Die weiße Form geht beim Zerreiben im Mörser bereits in die gelbe Form über, die ihrerseits durch Füllen der k., konz. H_2SO_4 -Lsgg. die weiße zurückbildet: demnach handelt es sich bei diesen beiden Formen um physikalische, enantiotropische Modifikationen. Daß es sich hierbei um Fumarsäurederivate handelt, folgt daraus, daß dieselben Verbb. von LUIGI D'EMILIO JUN. durch Erwärmen von sauren und neutralen Fumaraten von Aminophenolen erhalten wurden.

Die in Bzl.-Lsg. (s. o.) aus Maleinsäureanhydrid erhaltenen gelben SS. verwandeln sich beim Erwärmen nicht in die entsprechenden Imide, sondern geben, bereits beim einfachen Erhitzen ihrer alkoh. Lsgg. im Autoklaven auf 140–150°, die Fumardiamide. Zur Darst. der *Imide der Aminosäuren* erwärmt man letztere in Acetonlsg. bei Ggw. von $POCl_3$ u. besonders CH_2COCl . Diese in fast theoretischer Ausbeute erhaltenen weißen Imide sind sehr beständig, können z. B. längere Zeit in aromatischen KW-stoffen erhitzt und z. B. in geschm. Paraffin auch bei 360° gehalten werden, ohne sich zu zers. Dagegen liefern sie, längere Zeit geschm., in einem trockenen CO_2 -Strom bei 130–140°, gelbe, flüchtige Isomere von höherem F., die auch aus den entsprechenden Maleinaminsäuren durch Erhitzen auf 170–180° in einem trocknen CO_2 -Strom erhalten werden können. Bei diesen Imiden handelt

es sich offenbar um chemisch isomere Körper der s., bezw. as. Formel, die als Maleinsäurederivate angesichts ihrer Flüchtigkeit und ihrer Rückverwandlung in Maleinaminsäure anzusehen sind. Im Hinblick auf die Unters. von HOOGEWERFF (Rec. trav. chim. Pays-Bas 12. 12; 13. 93) würde den weißen Imiden die as. Formel III., den gelben flüchtigeren Imiden die s. Formel IV. zukommen. Die gelben Imidisomeren lösen sich in Alkoholaten zu einer kaum gelbgefärbten Fl., die weißen Imide geben dagegen eine intensive Violettfärbung, wobei Verbb. vom Schema: $C_4H_2O_2N \cdot C_6H_4OR \cdot C_nH_mOM'$ entstehen. Die gelben Imide lassen sich schließlich auch aus den gelben Aminsäuren in Toluol oder Xylol beim Erhitzen mit P_2O_5 (aber nicht $POCl_3$ und CH_3COCl) gewinnen. Acetanhydrid zers. die Maleinaminsäuren in Maleinsäureanhydrid und Acetylderivate der Aminophenole. Das gelbe Phenacetin der p-Äthoxyphenylmaleinaminsäure nebenstehender Formel enthielt noch als Verunreinigung



eine gelbe Verb., F. 155—157°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 635 bis 641. 17/5. Neapel. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Emil Abderhalden und Markus Guggenheim, *Berichtigung zu: Synthese von Polypeptiden. XXV. Derivate des 2,5-Dijod-l-tyrosins.* Die angegebene Korrektur findet sich bereits im Ref. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1237; C. 1908. I. 2039) eingesetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1991. 13/6. Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

GUGGENHEIM.

C. Harries und Alfred Himmelmann, *Zur Kenntnis der Verbindungen der Citronellareihe.* Für die Verbb. der Citronellareihe sind trotz zahlreicher Unters. die Konstitutionsverhältnisse noch nicht ganz einwandfrei festgelegt. Nach TREMANN und SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 903; C. 96. I. 1069) kommt dem Citronellal die Formel $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$ zu u. dem Citronellol und der Citronellasäure (SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2256; C. 93. II. 860) die analogen Formeln $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ und $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. BARBIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 1308; C. 97. II. 304) erteilt dem Citronellal die Zus. $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$. Diesel Formel wurde dann von HARRIES (HARRIES, RÖDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3327; C. 1900. I. 196; HARRIES, SCHAUWECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2981; C. 1901. II. 1005) experimentell begründet. — Vor kurzem (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2823; C. 1907. II. 528) haben die Vf. gezeigt, daß mit Hilfe des Ozons die Konstitution der beiden Citrale durch quantitative Best. der Spaltungsprodd. ihrer Ozonide aufgeklärt werden kann. Das gleiche wurde bei den Verbb. der Citronellareihe versucht. Bei normalem Verlauf der Rk. war zu erwarten, daß die zunächst entstehenden Monozonide unter Zugrundelegung der Citronellalformel von BARBIER u. HARRIES bei Spaltung mit W. in Formaldehyd u. Ketone mit einer Kette von 9 C-Atomen, z. B. Citronellal in $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$, übergehen würden. Die drei obigen Verbb. liefern nun Ozonide, die aber zunächst nicht dem normalen Typus entsprechen. Sie lassen sich durch W. spalten; infolge der Schwierigkeit ihrer Isolierung mußte aber auf eine Reindarst. der Ketone C_9 verzichtet werden. In allen drei Fällen wurde bei der Spaltung die B. von Acetonsuperoxyd festgestellt. Die auf Grund dieser Beobachtung ausgeführte Prüfung auf Aceton ergab für die drei Verbb. das Auftreten dieses Ketons und die hierdurch veranlaßte Unters. auf β -Methyladipinsäure das V. derselben unter den Spaltungsprodd. des Citronellals und der Citronellasäure. Das Fehlen der Methyladipinsäure bei dem Citronellol ist durch die schwierige Umwandlung des zunächst gebildeten Aldehydalkohols $CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ in die S. zu erklären. Aus der folgenden Tabelle ergibt sich, daß die für

Aceton u. Methyladipinsäure quantitativ ermittelten Werte recht gut übereinstimmen. Das Plus an S. ist durch die schwierige quantitative Isolierung des Acetons zu erklären. Die der β -Methyladipinsäure entsprechenden Aldehyde, β -Methyladipindialdehyd u. β -Methyladipinsäurehalbalddehyd, die bei der Spaltung der Ozonide zunächst entstehen, scheinen bei dem Citronellal und der Citronellasäure ganz verschwunden zu sein. Ferner ergibt sich, daß, je negativer der Komplex wird, sich desto mehr Aceton und S. bilden.

Ozonide	Angew. g	Aceton			β -Methyladipinsäure		
		gef. g	ber. g	%	gef. g	ber. g	%
Citronellol	15	0,8	3,7	21	—	—	—
Citronellal	25	2,0	6,2	32	6,0	17,1	35
Citronellasäure	20	2,6	4,9	52	8,0	13,6	58

Auf Grund dieser Befunde sprechen die Vf. die Ansicht aus, daß die drei bisher als einheitlich angesehenen Verb. der Citronellareihe Gemische von Verb. der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \dots$ (Citronellareihe) u. $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \dots$ (Rhodinareihe) sind. Die gefundenen Quantitäten Aceton u. Methyladipinsäure rühren von der n. Spaltung der Verb. der Rhodinareihe her. Es enthält demnach nach obiger Tabelle das Citronellol ca. 20% Rhodinol, das Citronellal ca. 40% Rhodinal und die Citronellasäure ca. 60% Rhodinasäure. Je saurer die den Sauerstoff tragende endständige Gruppe wird, desto unbeständiger wird die Konfiguration $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \dots$, und desto mehr Neigung hat sie, sich bei ihrer Entstehung in $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \dots$ umzulagern. Mit dieser Interpretation lassen sich die Widersprüche der früheren Arbeiten über Verb. der Citronellareihe erklären. — Das technische Citronellal verschiedener Herkunft scheint nicht gleichartig zusammengesetzt zu sein. — Auch die in folgendem beschriebenen Ozonide müssen als Gemische angesehen werden.

Beim Ozonisieren des Citronellals ohne Lösungsmittel wird das von LANGHELD (LIEBIGS Ann. 343. 350; C. 1906. I. 544) beschriebene *Citronellalozonidperoxyd*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$, erhalten, das durch Lösen in Essigester und Fällen mit PAe. gereinigt wird. — Schüttelt man eine äth. Lsg. dieses Peroxyds mit W. u. NaHCO_3 , so erhält man des *normale Ozonid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, welches sich in seinen Eigenschaften wenig von ersterem unterscheidet. — Leitet man in eine Lsg. des Citronellals in CCl_4 so lange Ozon ein, bis die Fl. eine blaue Färbung annimmt, so erhält man durch Fällen mit PAe. ein *Ozonid* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$; farbloser Sirup von stechendem Geruch aus Essigester durch PAe.; ll. in allen Lösungsmitteln außer in PAe., nicht explosiv, wird beim Erwärmen mit W. unter B. von H_2O_2 zersetzt. — Sowohl das Ozonid $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$, wie das Ozonid $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8$ geben beim Erwärmen mit W. auf dem Wasserbade Aceton und β -Methyladipinsäure neben Prodd. von Aldehydcharakter.

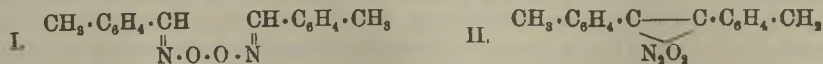
Die nach SEMMLEB dargestellte Citronellasäure liefert gleichfalls drei verschiedene Ozonide. — Leitet man in eine CCl_4 -Lsg. der S. so lange Ozon, bis eine Probe der Lsg. eine Lsg. von Br in Egl. nicht mehr entfärbt, so scheidet sich das *Citronellasäureozonidperoxyd* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ als farbloser Sirup ab; l. in Essigester, Bzl., A., unl. in CCl_4 , Ä., PAe., wenig explosiv. — Beim Waschen mit W. geht dieses Ozonid unter B. von H_2O_2 in ein *Ozonid* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8$ über. — Behandelt man eine CCl_4 -Lsg. der Säure bis zur Blaufärbung der Fl. mit Ozon, so scheidet sich ein *Ozonid* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7$ als Öl aus, das nach seiner Reinigung sich in seinen Eigenschaften von dem Peroxyd nicht wesentlich unterscheidet. — Die Ozonide geben beim Erwärmen mit W. Aceton und β -Methyladipinsäure neben aldehydischen Prodd. —

Beim Ozonisieren des Citronellols in CCl_4 wird ein Ozonid $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8$ als dickes Öl erhalten, das nicht explosiv ist und die Eigenschaft der Ozonide zeigt. — Erwärmt man dieses Ozonid mit W., so erhält man Aceton neben Prodd. von Aldehydcharakter. β -Methyladipinsäure war nicht nachzuweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2187—99. 27/6. [15/6.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT, SCHMIDT,

H. Duval, Konstitution einiger Diphenylmethanderivate und Darstellung einiger *o*-Diaminoderivate derselben Reihe. Die Konstitution des Monoacetyl-diphenylmethans ergibt sich aus seinem Übergang in Benzophenon-*p*-carbonsäure vom F. 194° bei der Oxydation mittels CrO_3 in essigsaurer Lsg. Die Formel der Dinitrodiphenylmethan-dicarbonensäure wird durch folgende Rkk. sichergestellt. *o,o*-Dinitro-*p,p*-diaminodiphenylmethan wird diazotiert, die Diazoverb. mit Kupfercyanür umgesetzt und das resultierende Dinitril verseift; hierbei entsteht die mit der fraglichen S. identische *o,o*-Dinitrodiphenylmethan-*p,p*-dicarbonensäure. Andererseits liefert der Äthylester der letzteren S. bei der Oxydation mittels CrO_3 in essigsaurer Lsg. *o,o*-Dinitrobenzophenon-*p,p*-dicarbonensäureäthylester vom F. 131°. Die letztere Verb. erhält man gleichfalls, wenn man das Dinitro-*p,p*-diacetyl-diphenylmethan durch überschüssiges Hypobromit oxydiert und die resultierende S. esterifiziert. Schließlich entsteht bei 24-stünd. Einw. von HNO_3 auf *p,p*-Diacetyl-diphenylmethan in schwefelsaurer Lsg. *o,o*-Dinitrodiphenylmethan-*p,p*-dicarbonensäure.

o,o-Dinitro-*p,p*-diacetyl-diphenylmethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, durch Nitrieren des Diacetyl-diphenylmethans mittels absol. farbloser HNO_3 bei -10° in Ggw. von H_2SO_4 , gelblichweiße Nadeln aus A., F. 151°, wl. in Bzl., Eg., A., unl. in Lg. Oxim, F. 224°. — *o,o*-Diamino-*p,p*-diacetyl-diphenylmethan, gelbe Nadeln aus A., F. 166°, l. in A. und Aceton, wl. in Ä. und Bzl. — *o,o*-Dinitrodiphenylmethan-*p,p*-dinitril, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CN}$, lebhaft gelb gefärbte Krystalle, F. 195°, l. in Aceton, Bzl., Chlf., Eg., wl. in A. — *o,o*-Diaminodiphenylmethan-*p,p*-dinitril, hellgelbe Krystalle aus A., F. 236°, l. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf. — *o,o*-Dinitro-*p,p*-diacetyldiaminodiphenylmethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, gelbe Krystalle, F. 229°, l. in A., Eg., unl. in Bzl., Ä., Chlf. — *p,p*-Diacetyl-*o,o,p,p*-tetraminodiphenylmethan, weiße Nadeln aus Wasser, F. 244°, l. in A. u. Pyridin, wl. in W., unl. in Ä., Bzl. u. Chlf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1324—26. [22/6.*]) DÜSTERBEHN.

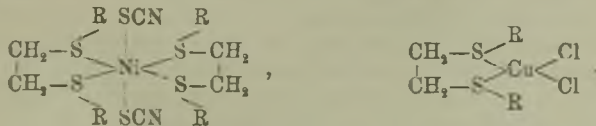
L. Tschugajew und L. Spiro, Über die isomeren Modifikationen des *p*-Tolildioxims und über ihr Verhalten gegenüber Komplexbildung. (XIII. Mitteilung über Komplexverb.). (XII. Mitteilung s. S. 65.) Von den drei Modifikationen eines Dioxims $\text{R} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})\text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})\text{R}$, bildet nur die *syn*-Form charakteristische Komplexverb. Die Vf. haben, wie bei den Benzildioximen, diese Regel auch bei den *p*-Tolildioximen bestätigt gefunden. Die Konfiguration *syn* dieser Substanz schm. bei 217°, die *anti* bei 225° (STIERLIN); die *amphi*-Verb. wurde durch Reduktion des Tolildioximsuperoxyds dargestellt. — Leitet man in die k. äth. Lsg. des *p*-Tolualdioxims N_2O_8 ein, so fallen glänzende Nadeln von Tolualdioximsuperoxyd (I.); F. 108°, unl. in KOH; wird durch Schwefelammonium zu Tolualdioxim reduziert. — Setzt man bei der Darst. das Einleiten von N_2O_8 fort, bis die Krystalle fast gelöst sind, schüttelt mit KOH u. läßt den Ä. verdunsten, so erhält man Tolildioximsuperoxyd, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (II.); Krystalle aus Lg.; F. 142°. — Durch Behandeln der Verb. mit Zink-



staub und Eg. in A. bei 35—40° entsteht das *amphi-p*-Tolildioxim, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$;

Nädelchen aus Chlf. mit 1 Mol. Chlf., das an der Luft, rascher bei 130°, entweicht. Die Chlf.-freie Substanz sintert bei ca. 200°; F. 229—232°. In ein 200° h. Bad getaucht, schm. es sofort, erstarrt wieder und schm. dann bei 229—232° (charakteristisch für die *Dioxime der amphii-Reihe*). In wss. Alkalien ist die Verb. 1.; die Hydroxylbest. nach Tschugajew-Zerewitinoff ergab 1,8 statt 2,0 OH. — Geht beim Erhitzen auf 200° in die β -(*anti*-) *Modifikation* über. — Nur die α -(*syn*-) *Verb. des p-Tolildioxims* (aus Tolil und Hydroxylaminchlorhydrat) liefert charakteristisch gefärbte Komplexverb., und zwar entsteht mit Ni-Salzen ein roter Nd., mit $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ + Pyridin ein orangegeletter, mit FeSO_4 + Pyridin eine rotviolette Färbung, die sich mit Chlf. ausschütteln läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2219—21. 27/6. [16/6.] Moskau. Chem. Lab. d. Kais. Techn. Hochschule.) Jost.

L. Tschugajew, *Über Komplexverbindungen organischer Disulfide*. (XIV. Mitteilung über Komplexverb.; XIII. vgl. vorsteh. Ref.) Bei Komplexverb. mit Ringbindung kommt denjenigen die größte Beständigkeit zu, welche unter B. fünfgliedriger Ringe aus ihren Komponenten entstehen; ihnen schließen sich die sechsgliedrigeren an, doch zeigen diese einen merklich geringeren Beständigkeitsgrad als die fünfgliedrigeren. Das zeigt sich auch bei der B. S-haltiger Komplexverb. aus organischen Disulfiden der Formel $\text{R}\cdot\text{S}\cdot(\text{CH}_2)_n\cdot\text{S}\cdot\text{R}'$. Die Fähigkeit zur Komplexbildung kommt hier am meisten denjenigen Disulfiden zu, bei welchen $n = 2$, also die beiden S-Atome durch 2 C-Atome voneinander getrennt sind, z. B. bildet die Äthylverb. $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ mit *Cuprichlorid* die Verb. $\text{CuCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2(\text{CH}_2)_2$; ähnliche Verb. dem Aussehen und der Zus. nach liefern Methyl-, Propyl-, Butyl-, Isoamyl- und Benzylverb., dagegen verläuft die Rk. negativ mit Verb. wie $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ($n = 0$), ferner in Verb. mit $n = 1$, $n = 3$ u. $n = 5$. Eine ähnliche Reihe wohlkristallisierter bläulicher Verb. entsteht durch Anlagerung von 1,2-Disulfiden an *Nickelrhodanid*; sie entsprechen der Zus. $\text{Ni}(\text{SCN})_2\cdot 2(\text{B}_2)(\text{CH}_2)_n\text{S}_2$, worin $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ sein kann. Disulfide mit $n = 0, 1, 3, 5$ geben auch hier keine isolierbaren Komplexverb. Auch mit Nickeljodid, NiJ_2 , verbinden sich 1,2-Disulfide zu ähnlichen Komplexen. — Nach der WERNERSchen Koordinationstheorie kommen diesen Verb. Formeln mit fünfgliedrigeren Ringen zu:



Abweichend von den oben erwähnten Körpern gibt $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ keine Komplexverb. mit CuCl_2 und $\text{Ni}(\text{SCN})_2$; es spielt wahrscheinlich die Natur der mit dem S in unmittelbarer Bindung stehenden Radikale eine Rolle. — Auch *Diselenide* $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{Se}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Se}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ geben mit $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ Komplexbildung, nicht aber die Verb. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Se}\cdot\text{Se}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$.

Experimenteller Teil. *Verb.* $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{SCN})_2$; aus 10 g kryst. NiCl_2 , 5 g NH_4SCN , 20 ccm W. und 3 ccm *Diäthyläthylendisulfid*; hellblaue Nädelchen oder Prismen (aus h. 80—90°/sig. A.), unl. in W., zerfällt damit in die Komponenten: verliert bei 100° die Hälfte des Disulfids. — *Verb.* $\text{Ni}(\text{CH}_3\cdot\text{SCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{CH}_2)_2(\text{SCN})_2$; ebenso aus *Dimethyläthylendisulfid* dargestellt; Krystalle (aus A.). — *Verb.* $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{11}\cdot\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11})_2(\text{SCN})_2$; aus *Diisoamyläthylendisulfid*, hellblaue Blättchen. — *Verb.* $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$; aus 4 g kryst. CuCl_2 , ca. 20 ccm W., 5 ccm HCl und 2 ccm *Diäthyläthylendisulfid*; dunkelgrüne, fast schwarz aussehende, prismatische Krystalle, F. 113°, wird von W. sehr leicht zers.

— Verb. $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S} \cdot \text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$; mittels *Diisobutyläthylendisulfid* dargestellt; F. gegen 115° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2222—26. 27/6. [15/6.*] Chem. Lab. d. Techn. Hochsch. Moskau.) BLOCH.

L. Tschugajew, *Über eine neue Komplexsäure. (Studien über Kobaltidioximine. III.)* (XV. Mitteilung über Komplexverb.) Außer den (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3498; C. 1907. II. 1600) beschriebenen zwei Verbindungsreihen ist nach der Koordinationstheorie noch die Existenz einer dritten Reihe vorauszusehen. Nimmt man an, daß die beiden Aminmoleküle des Kations $[\text{Co}2\text{a} \cdot \text{D}_2\text{H}_2]$ [worin a = Ammoniak oder Amin, $\text{D}_2\text{H}_2 = \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{NO} \text{---} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}_2 \end{array} \right)_2$ zu setzen ist] durch zwei Säurereste X

ersetzt sind, so bekommt man einen negativ geladenen Atomkomplex $[\text{CoD}_2\text{H}_2 \cdot \text{X}_2]'$, welcher keine andere Rolle als die des komplexen Anions der Säure $\text{H}[\text{CoD}_2\text{H}_2 \cdot \text{X}_2]$ spielen kann. Derartige Verb. hat Vf. dargestellt. Am leichtesten lassen sich Salze $\text{Me}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2\text{D}_2\text{H}_2]$ der Kobaltidinitrodimethylglyoximinsäure gewinnen. Digeriert man das Na-Salz der Hexanitrokobaltsäure in h. W. mit Dimethylglyoxim, so bildet sich unter Entw. nitroser Dämpfe das Natriumsalz der *Kobaltidinitrodimethylglyoximinsäure*: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{DH}_2 = \text{Na}[\text{CoD}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)_2] + 2\text{NaNO}_2 + 2\text{HNO}_2$. Das Salz ist ll. in W.; durch doppelte Umsetzung mit l. Metallsalzen lassen sich andere Salze leicht herstellen; starke SS. scheiden die Komplexsäure selbst ab. Letztere ist stark ionisiert, rötet Lackmus und zers. Carbonate; Leitfähigkeitsbestat. wurden von SILLER ausgeführt.

Im festen Zustande ist die S. ziemlich beständig; beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen tritt bald Geruch nach salpetriger S. auf. Bei $100\text{--}110^\circ$ erfolgt schnell Zers. unter Entw. von W. u. N_2O_2 ; in W. tritt erst allmählich hydrolytische Spaltung ein unter Abscheidung von HNO_2 . Dieser Vorgang, der sich auf dem Wasserbad in wenigen Minuten abspielt, führt zum Kobaltinitroaquodimethylglyoximin: $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{D}_2\text{H}_2]\text{H} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{NO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{D}_2\text{H}_2] + \text{HNO}_2$. Diese Verb. ist ein Nichtelektrolyt und enthält die Nitrogruppe in fest gebundenem Zustande. — Die Beziehungen der Komplexsäure zu den beiden übrigen Reihen der Kobaltidioximine veranschaulicht Vf. durch ein Diagramm der Leitfähigkeitswerte. — In der S. kann die NO_2 -Gruppe durch andere Reste ersetzt werden: $[\text{Co}(\text{SCN})_2 \text{D}_2\text{H}_2]\text{Me}$, $[\text{CoCl}_2 \cdot \text{D}_2\text{H}_2]\text{H}$, $[\text{CoJ}_2 \cdot \text{D}_2\text{H}_2]\text{H}$. — Na-Salz der Kobaltidinitrodimethylglyoximinsäure kristallisiert aus A. — $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{D}_2\text{H}_2] + \text{H}_2\text{O}$, durch Umsetzung mit NH_4Cl ; bräunlichgelbe Nadelchen aus h. W. Verliert das W. bei 100° . — In gleicher Weise erhält man das Äthylammoniumsalz, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2]\text{H}$, $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$; Krystalle aus h. W. — Diisobutylammoniumsalz, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2)_2]\text{H}$, $\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$; kleine, bräunliche Nadelchen aus h. W.; l. in W. und A., namentlich in der Wärme.

Kobaltidinitrodimethylglyoximinsäure, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2)_2]\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, aus einer (5—10%) Lsg. des Na-Salzes durch HCl ; mkr., dicke, hexagonale Täfelchen oder kurze Prismen; zwl. in W. und A., läßt sich aus diesen Mitteln nicht unzers. umkristallisieren. Unverändert kann man sie aus konz. was. Lsg. durch HCl abscheiden. Nach längerem Verweilen der Komplexsäure im Thermostaten bei 25° nehmen die Leitfähigkeitswerte allmählich ab; diese unter Abspaltung von HNO_2 verlaufende Hydrolyse läßt sich mit Hilfe des KJ-Stärkereagens deutlich verfolgen. — Erwärmt man die S. mit W., so geht sie zunächst mit bräunlicher Farbe in Lsg., und dann findet Ausscheidung eines dunkelbraunen, kristallinen Nd. statt. Das so erhaltene *Kobaltinitroaquodimethylglyoximin*, $[\text{Co}(\text{NO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2)_2]$, kristallisiert aus essigsäurehaltigem W.; zeigt bei 100° keinen Gewichtsverlust; gibt beim Destillieren mit KOH keine flüchtige Base ab; leitet den elektrischen

Strom fast garnicht; die wss. Lsgg. zeigen keine Rk. des NO_2 -Ions. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2226—32. 27/6. [16/6.] Moskau. Chem. Inst d. Kais. Techn. Hochsch.)

JOST.

P. Bertolo, *Über neue Reduktionsprodukte des Artemisins*. E. RIMINI hat in der Sitzung der Società Chimica di Roma vom 12. Januar 1908 behauptet, daß die bisherigen Unterss. über das Artemisin noch nicht genügend erwiesen hätten, daß es denselben Kern wie Santonin enthält. Nach RIMINI sind die Kerne von Santonin und Artemisin identisch, letzteres enthält jedoch ein Hydroxyl anstatt H; die Formeln lauten also: $\text{CH}_3\text{C}:\text{HC}\cdot\text{CO}$ — bzw. $\text{CH}_3\text{C}:(\text{OH})\text{C}\cdot\text{CO}$. — Vf. hält auf Grund seiner Arbeiten (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 11. I. 486; C. 1902. H. 369) für sichergestellt, daß das Artemisin denselben Ring wie Santonin aufweist. Eine alkoh. oder phenolische OH-Gruppe kann Artemisin entgegen RIMINI nicht enthalten, da es kein Acetyl- oder Benzoylprod. liefert; ferner gibt es mit Zinkpulver + Essigsäure nach Vf. u. RANFALDI (Gaz. chim. ital. 35. II. 235; C. 1905. II. 1028) ein Dehydropinakon (Artemison, Oxysantonon), das weder ein Phenylhydroxyl, noch eine Ketongruppe enthält. Nach neueren Unterss. vom Vf. gibt Artemisin mit HJ u. rotem P eine der Artemisinsäure (Vf. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 12. II. 273; C. 1903. II. 1376) ähnliche Säure, Nadeln (aus sd. W.), F. 98—99°, b) mit Natriumamalgam eine andere Säure, Krystalle (aus Essigsäure), F. 170°, c) mit Chromohydrat oder mit noch schlechterer Ausbeute mit Ferrohydrat eine noch eine Lacton- und Ketongruppe enthaltende Verb., F. 170°, wie Santonin am Licht sich gelb färbend u. mit H_2SO_4 u. FeCl_3 sich violett färbend. Das *Hydrazon* des Artemisins gibt nicht Natriumamalgam einen sauren N-haltigen Körper, Krystalle (aus verd. Essigsäure). F. 116°. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Gaz. chim. ital. 38. I. 554—59. 6/6.)

ROTH-Cöthen.

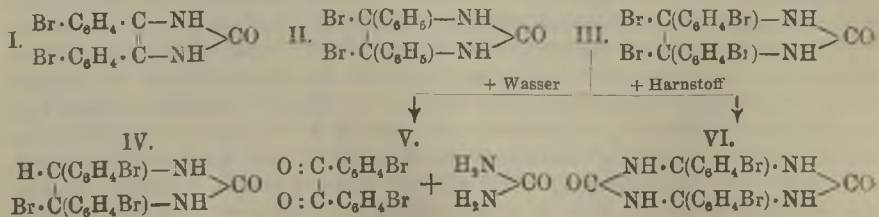
L. Marchlewski und J. Retinger, *Zur Kenntnis des Hämopyrrols*. Bei erneutem Studium der Rk. zwischen Hämopyrrol u. Diazoniumsalzen ergab sich, daß das Hauptprod., übereinstimmend mit früheren Befunden, der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{Cl}$ entsprechend zusammengesetzt ist. Außer diesem erhält man drei andere Prodd.: eine schön krystallisierende rubinrote Substanz, eine Substanz (in geringer Menge), deren Chlorhydrat in grünen Nadelchen krystallisiert, u. eine in rotvioletten Nadeln krystallisierende. Danach ist das Hauptprod. des Hämopyrrols in der Regel ein Pyrrolhomologes von der Formel $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ (nicht $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$). Die Inhomogenität des Hämopyrrols (vgl. KÜSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2017; C. 1907. II. 70.) wird durch diese Resultate gestützt.

Experimenteller Teil. Bei der bereits früher beschriebenen Art der Behandlung des Hämopyrrols mit Benzoldiazoniumchlorid wurden nach 24-std. Stehen die aus der äth. Lsg. abgeschiedenen Krystalle abfiltriert, das Filtrat durch Dest. konzentriert. Durch fraktionierte Krystallisation wurden erhalten aus 50 g Hämoin 3,67 g von den im Ä. swl. Krystallen (Prod. I), 0,21 g rubinroter Krystalle (Prod. II) 0,040 g eines Mischprod. u. 0,0322 g der grünen Nadeln (Prod. III); sämtlich im ungereinigten Zustande gewogen. — Prod. I. ist in der Regel der Hauptsache nach *Hämopyrrol-disazodibenzolchlorhydrat*. Aus sd. A. oder aus A. u. Ä. braunrote Nadeln mit Metallglanz (monoklin oder triklin) F. 233°. Zus. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{Cl}$. Durch Alkaliwrgk. zers. unter B. des freien Azofarbstoffes, das aus verd. Ä. ziemlich leicht krystallisiert. Spektroskopische Unters. des freien Farbstoffes in äth. Lsg. konz. 1 ccm = 0,00005 g. Absorption des Rots bis λ 732, Band λ 563,5—471. — Konz. 1 ccm = 0,00003 g Absorption des Rots bis λ 733. Band I. λ 557—530,5, II. λ 519—495. Endabsorption von λ 405 an. Konz. 1 ccm = 0,00002 g Absorption des Rots bis λ 736. Band I. λ 548,5—536,5. II. λ 516—501,5. Konz. 1 ccm = 0,000015 g Band I. λ 548—540,5, II. 514—503. Das Hydrochlorid verursacht im

Spektrum nur ein Band auf der Thalliumlinie. Die komplexen Metallsalze des Hämopyrrols entstehen beim Mischen der sd. alkoh. Lsg. mit der alkoh. wss. Lsg. der Salze. Kupferacetatsalz (blau). Absorption des Rots bis λ 720. Konz. 1 ccm = 0,000091 g. Band I. λ 612—562, II. λ 587—582. Uranacetatsalz (blau). Konz. 1 ccm = 0,0314 g Absorption des Rots bis λ 689. Band λ 650,5 bis 522,5. Endabsorption bei ca. λ 400. Konz. 1 ccm = 0,00004 g. Band λ 587—581. Prod. II. Aus Chlf. u. A. rubinrote rhombische Krystalle. F. 268°. In Chlf. l. mit blauvioletter Farbe, swl. in A. u. Ä. Zus. $C_{33}H_{27}N_6O_3$ (mit Vorbehalt!) Falls die Substanz Cl als konstituierender Bestandteil enthält, berechnet sich die Formel zu $C_{37}H_{31}N_6Cl$. H nach der Konzentration Band I. λ 571,5—556, λ 563,5—559,0, Band II. λ 531,5—511,0, λ 524,0—516,5. Kupferacetatsalz. Je nach der Konzentration: Band I. λ 605,0—572,5, λ 602—574. Bei der Konzentration, bei der Band I kaum sichtbar ist, tritt Band II λ 496—475,5 auf. Uranacetatsalze. Je nach der Konzentration Band I. λ 606,5—571, λ 603—574,5, λ 595,5—576, λ 588 bis 580 (sehr matt). Bei letzterer Konzentration Band II. λ 492,5—472, bei weiterer Verdünnung verschwindet Band I u. Band II hat λ 491—476. Das Prod. II. hat auch im Ultraviolett ein charakteristisches aus zwei Bänden bestehendes Spektrum. Die Natur des Prod. II. ist noch unklar. — Prod. III. krystallisiert in Form des Chlorhydrates in schönen grünen Nadeln. F. noch nicht bei 300°. Ziemlich ll. in w. A. swl. in Ä. In äth. Lsg. Band I. λ 601—573, Band II. λ 560—536. — Prod. IV. wird vom Prod. I. getrennt durch Lösen des ersteren in k. Chlf. Die Lsg. wird mit PAc. versetzt, wobei Prod. IV. in amorphen Flocken niedergeschlagen wird. Aus sd. A. dunkelrotbraune Säulen. F. 185—186°. Zus. C 65,59%, H 6,69%, N 14,82%, Cl 9,10%. Äth. Lsg. zeigt je nach der Konzentration Band λ 562—454, λ 548—481. Bei weiterer Verdünnung spaltet sich das Band. Band I. λ 547—539, Band II. 519—496. Kupferacetatsalz (blauviolett). Uranacetatsalz. Je nach der Konzentration Band λ 643—519,5, λ 623—541. Bei stärkeren Verdünnungen wird dieses Band gespalten: Band I. 611—593,5, II. λ 586,5—578,5. (Biochem. Ztschr. 10. 437—453. 23/6. [14/5.])

RONA.

Heinrich Biltz, Über die Bromierung des Diphenylglyoxalons. (I. Mitteilung) (Bearbeitet mit Ch. Rimpel.) Die Darst. des Dibromphenylglyoxalons (I.) aus Diphenylglyoxalon gelingt nur unter gewissen Umständen. In vorliegender Arbeit wurde der Mechanismus der Bromierung folgendermaßen aufgeklärt. Diphenylglyoxalon addiert zunächst an der Doppelbindung 4,5 zwei Br-Atome unter B. von II., das seinerseits leicht unter Aufnahme von Br in III. übergeht; durch den bei der Bromierung entstandenen HBr werden leicht die an Stellung 4,5 stehenden Br-Atome durch HBr ersetzt unter B. von IV.; dies schließlich verliert beim Erwärmen auf 100° HBr und geht in I. über. Versucht man, IV. direkt aus A. oder Eg. zu krystallisieren, so erfolgt häufig ausgiebige Spaltung zu Dibrombenzil u. Harnstoff, wobei dieses von freiem Br als Oxydationsmittel wirken. Die Stellung der Br-Atome im Bisbromphenylglyoxalon wird dadurch bewiesen, daß es bei der Oxydation mit



Chromsäure in Eg. den Bis-p-brombenzoylharnstoff, der mit Alkalien zur p-Brom-

benzoesäure verseift werden konnte, und bei der Oxydation mit HNO_3 quantitativ p-Dibrombenzil (vgl. folgendes Ref.) liefert.

Bis-p-bromphenylglyoxalon, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ (I.); Beim Kochen von Diphenylglyoxalon mit Br und Chlf. scheidet sich ein hellbräunlicher Krystallbrei ab; das Filtrat enthält neben sehr wenig Bisbromphenylglyoxalon noch etwas Dibrombenzil und Bis-p-bromphenylacetylendiurein. Das Rohprod. ist ein lockeres Anlagerungsprod. von 1 Mol. HBr und 1 Mol. Bisbromphenylglyoxalon; durch Verreiben mit h. W. oder besser durch Erhitzen auf $100\text{--}120^\circ$ wird es leicht gespalten. Aus 50 Tln. A. entatehen farblose, flache, rechteckige Tafeln, bezw. flache Prismen, F. 328° (K. Th.), Ausbeute $5\frac{1}{2}\text{--}6\frac{1}{2}$ g aus 5 g Diphenylglyoxalon und 12 g Br; etwa beigemengtes Dibrombenzil (gelbe Nadeln), das sich stets bildet, wenn das Rohprod. nicht von Br oder HBr befreit war, wird durch sd. Bzl. entfernt. Das Prod. ist in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von sd. A. (Löslichkeit ca. 2,0) u. sd. Eg. (Löslichkeit ca. 3,1) swl. oder unl.; in h. A. ist es nach Zugabe von KOH oder NaOH ll. unter Salzbildung; beim Verdünnen solcher Lsg. mit W. fällt das Bisbromphenylglyoxalon wieder aus; fl. Stickstoffdioxyd u. konz. HNO_3 lösen es leicht unter Oxydation u. quantitativer Spaltung zu Dibrombenzil; analog wird das nicht bromierte *Diphenylglyoxalon* durch HNO_3 oder Natriumnitrit in konz.-schwefelsaurer Lsg. zu *Benzil* gespalten. Aus Eg. krystallisiert das Bisbromphenylglyoxalon mit 1 Mol. Essigsäure unter B. von Nadelchen. — Diacetat, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2$, B. durch mehrstg. Kochen von Bisbromphenylglyoxalon mit Essigsäureanhydrid; rhombische Tafeln, F. nach dem Umkrystallisieren aus A. $192\text{--}193^\circ$ (K. Th.), Ausbeute fast quantitativ; ll. in den üblichen Lösungsmitteln außer in Ä., Lg. und k. A.; mit alkoh. KOH wird es leicht zum Ausgangsstoff zurückverseift.

Bis-p-bromphenylglyoxalon-4,5-dibromid, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_4$ (III.). B. beim vorsichtigen Vermengen von einem Gemisch von Bisbromphenylglyoxalon mit Eg. und Br bei ca. 40° in fast quantitativer Ausbeute; u. Mk. gelbe, rechteckige Täfelchen oder Nadelchen; mit W., besonders mit w., wird leicht Br abgespalten. Mit Aceton zerfließt das Prod., in Ä. ist es sl., l. in Chlf. und Bzl., swl. in Lg., in A. l. unter Umsetzung. Beim Verreiben mit W. setzt es sich unter Abspaltung von HBr wahrscheinlich zu dem Glykol um, das sich in Eg.-Lsg. erst farblos löst, sich dann aber unter Gelbfärbung teilweise zu Dibrombenzil und Harastoff spaltet, welch letzterer sich mit dem nicht gespaltenen Glykol zum Bisbromphenylacetylendiurein (vgl. V. und VI.) kondensiert; mit w. A. und auch beim Verreiben mit NaOH geht dieselbe Umsetzung vor sich, in letzterem Fall zuweilen unter B. von *Bisbrombenzoylharnstoff* als Hauptprod. Beim Krystallisieren aus Eg. spaltet Bisbromphenylglyoxalon-dibromid zum Teil Br ab und gibt ca. $\frac{1}{3}$ der angewandten Menge Bisbromphenylglyoxalon, daneben Dibrombenzil und Bisbromphenylacetylendiurein.

4,5-Bis-p-bromphenyl-4-brom-2-oxotetrahydroglyoxalin, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3$ (IV.). Dieser Zus. entspricht dem Rohprod. von der Darst. des Bisbromphenylglyoxalons; rein wurde die Verb. beim Sättigen einer Lsg. von Bisbromphenylglyoxalon und Br in Chlf.-Lsg. mit HBr u. Trocknen im Vakuumexsiccator neben angefeuchtetem KOH und konz. H_2SO_4 erhalten; hellbräunliche Prismen, die sich bei ca. 240° nach vorherigem Sintern zu zersetzen beginnen. Beim Kochen mit Xylol, Eg., A. oder Ä. spaltet sich HBr ab (s. oben). — *4,5-Diphenyl-4-brom-2-oxotetrahydroglyoxalin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. B. am besten durch Sättigen eines Gemisches von Diphenylglyoxalon u. Chlf. bei Zimmertemp. mit trockenem HBr; aus der resultierenden, klaren Lsg. sondern sich beim Köhlen mit Eis u. Zugabe von Lg. farblose Prismen ab; Ausbeute: 2,3 g aus 2 g Diphenylglyoxalon; sl. in A. und Aceton, ll. in Ä. und Chlf., unl. in Bzl. und Lg.; mit k. W. spaltet es bald, mit w. sofort HBr ab. — *Bis-p-brombenzoylharnstoff*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. B. durch Versetzen einer sd. Lsg. von Bisbromphenylglyoxalon in Eg. mit einer h. Lsg. von Chromsäureanhydrid in Eg. oder

bei der Oxydation mit Natriumhypobromit. Aus Eg. (Löslichkeit bei Siedehitze ca. 0,5) umkristallisiert, lange verfilzte Nadeln, F. 250° (K. Th.) bei schneller, 245 bis 247° (K. Th.) bei langsamer Temperatursteigerung, nicht ganz scharf u. unter Zers. Dabei bildete sich *p*-Brombenzonitril (vgl. SCHÖPFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3437; C. 91. I. 63); in den üblichen Lösungsmitteln ist er swl. oder unl., ll. in Nitrobenzol. Durch Erwärmen mit alkoh. KOH-Lsg. wird er leicht unter B. von *p*-Brombenzoesäure verseift.

Bei der Reduktion von Bisbromphenylglyoxalon mit Natrium und Alkohol entsteht entsprechend anderen Beobachtungen (vergl. STEPANOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4056; C. 1907. I. 300) unter Ersatz des Br durch H und Aufnahme von 2 weiteren H-Atomen in Stellung 4 und 5 des 4,5-Diphenyl-2-oxotetrahydroglyoxalins, über das demnächst näher berichtet werden soll. Aus Eg. kristallisiert, F. 292—293° (K. Th.), Ausbeute fast theoretisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1754—60. 23/5. [9/5.] Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

Heinrich Biltz, Über die Bromierung des Diphenylglyoxalons. (II. Mitteilung.)

Bei der Bromierung in Eg.-Lsg., die von Edlefsen vorgenommen wurde, resultierte Dibrombenzil und aus der Mutterlauge Bisbromphenylacetylendiurein, dem, wie die Fortsetzung der Unters., an der sich Ch. Rimpel beteiligte, ergab, ein zweiter Stoff beigemischt war, der neuerdings (vgl. BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1379; ANGELI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 311; C. 1908. I. 2101 u. 1836) als 5,5-Bis-*p*-bromphenylhydantoin aufgeklärt wurde.

p,p-Dibrombenzil, $C_{14}H_8O_2Br_2$; B. durch Kochen einer Lsg. von Diphenylglyoxalon und Br in Eg. und Zufügen von W. Aus Bzl. flache Nadeln mit abgeschrägtem oder dachförmigem Ende, F. 228—229° (k. Th.), Ausbeute ca. 5½ g aus 5 g Diphenylglyoxalon und 20 g Br; in sd. A., Aceton, Chlf., Essigester swl., etwas mehr in sd. Eg. (Löslichkeit 2,2, bei Zimmertemp. ca. 0,05) und in Essigsäureanhydrid; relativ am reichlichsten, aber auch zwl. in sd. Bzl. und dessen Homologen; etwas l. in sd. verd. NaOH; l. in Br, ohne sich zu verändern. — Bei der Einw. von Br auf Benzil oder Benzoin blieb ersteres unverändert, letzteres wurde zu Benzil oxydiert; beim Zusatz von Harnstoff bildet sich Bisbromphenylacetylendiurein. — Beim Kochen einer Probe von Dibrombenzil mit wasserfreiem A. und etwas KOH oder NaOH (vgl. LIEBERMANN, HOMEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1975 [1879]) färbt sich die Fl. bald blau, dann violett und schließlich braun; auf Zusatz von wenig W. erhält man eine rote Lsg., die auf weiteren Wasserzusatz matthellrot wird; beim Ansäuern fällt ein heller Nd. aus, der sich im Alkaliüberschuß wieder löst; nimmt man 94%ig. A., so erhält man zunächst ebenfalls eine blaue Lsg., die aber beim Einkochen vorübergehend grünlich, dann gelbbraun und auf Wasserzusatz farblos wird; beim Ansäuern fällt ein farbloser Nd. aus. — Wird eine sd. alkoh. Lsg. von Dibrombenzil mit etwas wss. oder alkoh. KOH- oder NaOH-Lsg. (vgl. SCHOLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 865 [1885]) versetzt, so tritt bei weiterem Kochen nach ca. ¼ Minute Entfärbung, dann tiefe Blaufärbung ein, die schließlich purpurrot wird; auf Zusatz von W. trübt sich die Lsg. und bleibt mattpurpurfarben; *p*-Dichlorbenzil färbt nach HANTZSCH und GLOWEE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1520; C. 1907. I. 1697) bei der gleichen Rk. purpurrot. Beim Stehenlassen von Dibrombenzil mit alkoh. KOH-Lsg. bildet sich langsam eine gelbe Lsg., aus der sich beim Ansäuern ein langsam erstarrendes Öl abscheidet. — Bei der Oxydation des Dibrombenzils mit Chromsäureanhydrid in Eg. bildet sich quantitativ *p*-Brombenzoesäure, wodurch die *p*-Stellung der Br-Atome erwiesen wird.

Bis-*p*-bromphenylacetylendiurein, $C_{16}H_{12}O_2N_4Br_2$ (Formel VI. auf S. 420) scheidet sich aus der Eg.-Mutterlauge des Dibrombenzils auf Zusatz von W. ab in einer Ausbeute von 3—4 g; durch Verreiben mit NaOH, Verdünnen mit sd. W. und

Absaugen wird es von dem beim Ansäuern des alkal. Auszuges ausfallenden 5,5-Bis-*p*-bromphenylhydantoin (ca. 1 g) gereinigt. Nach dem Umkrystallisieren aus Eg. zers. sich das Diurein beim Erhitzen auf 360° nach 1—2 Minuten unter Dunkel-färbung, bei sehr langsamer Temperatursteigerung wurden niedrigere Zersetzungs-prodd. gefunden. Die Krystallform wechselt mit den Bedingungen der Abscheidung; bei schneller Krystallisation erhält man Büschel von Krystallfäden, bei langsamerer elliptische oder lanzettliche Blättchen, bei langsamer Tafeln mit schräger oder dachförmiger Endigung; vielfach ist Zwillings- und Vierlingsbildung zu beobachten; häufig sehen die Krystalle getrübt aus und zeigen Risse; aus Br-haltigem Eg. krystallisiert es in gelben bis gelbroten Krystallen, die viel Brom eingeschlossen halten; derbe Krystalle werden erst bei 125° farblos. Es läßt sich nicht acetylieren; gegen H₂SO₄, Natriumnitrit, KOH und Br ist es sehr beständig; rauchende HNO₃ dagegen löst es unter lebhafter Einw.

Die Erklärung des Vorganges bei der Bromierung ist aus dem vorstehenden Referat zu ersehen. Bemerkte sei, daß, während Benzil und Harnstoff sich nur schwer zum Diphenylacetylendiurein kondensieren, die B. des Bisbromdiphenylacetylendiureins wesentlich leichter vor sich geht, was Vf. darauf zurückführt, daß das durch Eintritt von zwei Br-Atomen stärker saure Dibrombenzil, bezw. Bisbromphenylglyoxalondibromid sich leichter mit dem basischen Harnstoff umsetzt. Hieraus erklärt sich seine B. bei zahlreichen Umsetzungen, bei denen Harnstoff, Brom und benzilähnliche Stoffe in Rk. kommen; so bildet es sich 1. aus *Dibrombenzil* und *Harnstoff*, 2. aus *Bisbromphenylglyoxalon*, Harnstoff und Brom, 3. aus *Diphenylglyoxalon*, Harnstoff und Brom, 4. aus *Benzoin*, Harnstoff und Brom, und zwar auf diese Weise am bequemsten, 5. aus *Benzil*, Harnstoff und Brom in Eg.-Lsg. — Vers. über die Spaltung des Bisbromphenylglyoxalons in Ggw. von W. und Halogenwasserstoffsäure zeigten, daß eine Spaltung zu Dibrombenzoin und Harnstoff nicht zu erzielen ist; es spaltet sich nur, wenn Br oder andere oxydierende Mittel zugegen sind, die die B. von Dibrombenzil ermöglichen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1761—67. 23/5. [9/5.] Kiel. Chem. Lab. der Univ.) BUSCH.

Otto Flaschner und Basil Mac Ewen, *Die gegenseitige Löslichkeit von 2-Methylpiperidin und Wasser*. Im Anschluß an die Unters. der N-alkylierten Piperidine (FLASCHNER, Ztschr. f. physik. Ch. 62. 493; C. 1908. I. 2042) wurde die Löslichkeitskurve für *2-Methylpiperidin* (Darst. nach LADENBURG, LIEBIGS Ann. 247. 5) und *Wasser* bestimmt. Hierbei wurde der vollständige Löslichkeitsring im Koordinatensystem Temp.-% Gehalt an Base erhalten. Die untere kritische Lösungstemp. ist 79,3° (19,4%), die obere 227° (20,1—28,3%); für 72,3% Base liegt die Lösungstemp. bei 165°, die Lsg. mit 6,8% Base bleibt bis 170° homogen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 119. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1000—1003. Juni. London. Univ. College.) FRANZ.

Fritz Pregl, *Über die Eihäute von Scyllium stellare Günth. und ihre Abbauprodukte*. Die elementare Zus. der Eihäute von *Scyllium stellare* ist C 53,92%, H 7,33%, N 15,08%, S 1,44%. Ist in W., A., Ä., Bzl. usw. unl. In konz. Mineralsäuren lösen sie sich beim Erwärmen. Gibt die Xanthoprotein-, MILLONSche-, RHODESche Rkk., hingegen ist die Rk. nach LIEBERMANN und MOLISCH negativ. Wird von 33% ig. NaOH selbst in der Siedehitze nicht angegriffen; nach längerer Digestion mit 5% ig. NaOH bei Wasserbadtemp. erfolgt vollständige Lsg., daraus beim Neutralisieren flockiger Nd.; aus dem Filtrat ist durch Sättigen mit Ammoniumsulfat eine weitere Fällung zu erhalten. In Pepsinsalzsäure, wie in alkal. Pankreatinlsgg. keine sichtbare Veränderung. — 100 g wasser- und aschefreie Substanz ergaben bei der Hydrolyse: Glycin 2,6 g, Alanin 3,2 g, Leucin, Isoleucin 5,8 g,

Prolin 4,4 g, Phenylalanin 3,3 g, Asparaginsäure 2,3 g, Glutaminsäure 7,2 g, Tyrosin 10,6 g, Lyain 3,7 g, Arginin 3,2 g, Histidin 1,7 g, Tryptophan vorhanden, Cystin?. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 1—10. 11/6. [10/4.] Graz. Inst. f. med. Chem. d. Univ.)
RONA.

Hans Buchtala, *Elementaranalyse der Eihäute von Scyllium stellare, Pristiurus melanostomis und Scyllium canicula und Verteilung des Stickstoffs in denselben*. Die Elementaranalyse der Eihaut von *Scyllium stellare* ergab C 53,92%, H 7,33%, N 15,08%, S 1,44%, die von *Pristiurus melanostomis* C 51,45%, H 6,61%, N 14,33%, S 1,52%, die von *Scyllium canicula* C 53,64%, H 6,49%, N 14,23%, S 1,33%. Der Schwefel ist in folgenden Mengen in Form von Cystin in den drei Eischalenarten (beziehungsweise) vorhanden: 0,44%, 0,60%, 0,42%. Doch gelang es in keinem Falle, Cystin in Substanz zu erhalten. Die Verteilung des N zeigt folgende Tabelle (eingeklammerte Zahlen: % des Gesamt-N; nicht eingeklammerte: % des N auf die Substanz bezogen):

	NH ₃ -N	Melanin-N	Monoamino-N	Diamino-N
Scyllium stellare	0,7	0,08	10,96	2,17
	(5,09)	(0,56)	(79,66)	(15,78)
Pristiurus melanostomis	0,75	0,02	9,70	4,20
	(5,13)	(0,14)	(66,45)	(28,78)
Scyllium canicula	0,64	0,04	9,21	4,41
	(4,49)	(0,24)	(64,19)	(30,75)

(Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 11—17. 11/6. [10/4.]

RONA.

P. A. Levene und J. A. Mandel, *Über die Konstitution der Thymonucleinsäure*. Vff. haben frühere (LEVENE, Amer. Journ. Physiol. 12. 213; C. 1905. II. 264) Unterss. über die intermediären Prodd., die bei der hydrolytischen Spaltung der Nucleinsäure entstehen, fortgesetzt. Die Resultate haben einige Beweise dafür beigebracht, daß die Nucleinsäure aus einfacheren Komponenten zusammengesetzt ist, die je aus einer Phosphorsäure, einem Kohlehydrat u. einer Base bestehen. Diese Komplexe binden sich in der Weise, daß sie eine Polyphosphorsäure bilden. Die Base ist wahrscheinlich mit der Zuckergruppe in glucosidartiger Form gebunden, etwa nach dem Schema: (C₆H₅N₅): CH-[CHOH]₄CH₂·O·PO(OH)—O—PO(OH)·O·CH₂[CHOH]₄·CH: (C₆H₅N₅O). Denn bei der Spaltung der Nucleinsäure mittels verd. Mineralsäure gelangt man zu Verbb., die nur noch Spuren von Phosphorsäure enthalten und Kohlehydrate im Molekül haben, aber FEHLINGSche Lsg. nicht reduzieren. Ferner gewinnt man Substanzen, die keine Purinbasen mehr enthalten, u. bei der weiteren Spaltung Phosphorsäure, Lävulinsäure und Thymin liefern. Endlich gewannen Vff. bei der Hydrolyse noch ein Ba-Salz, welches die Zus. eines solchen der *Glykophosphothyminsäure*, C₁₁H₁₅N₁PO₁₀Ba, hatte.

Nach dieser Ansicht sind die komplizierteren Nucleinsäuren nach demselben Schema konstruiert, wie die einfacheren, die Guanyl- und die Inosinsäure. Die Ordnung der Bindung der letzteren ist: Phosphorsäure, Kohlehydrat und Base in glucosidartiger Verb.; doch darf man nicht annehmen, daß die Basen mit der Zuckergruppe in den einfachen Nucleinsäuren (Mononucleotiden) auf dieselbe Weise gebunden sind, wie in den komplizierteren (Polynucleotiden), da der freie Zucker oder die reduzierende Glykophosphorsäure bei ersteren schon durch milde Hydrolyse abgespalten werden, was bei der Spaltung der Thymonucleinsäure unmöglich ist. Die Anwesenheit der Kohlehydratgruppe kann nur durch Überführen in Lävulinsäure oder durch Farbenrk. nachgewiesen werden. Als letztere wurde die Orcinprobe benutzt, die sich auf die frühere Beobachtung von LEVENE und ALSBERG

stützt, daß in Ggw. von einer Spur Cu Orcin mit allen Kohlehydraten den typischen Farbstoff bildet. Die Differenz kann wohl dadurch erklärt werden, daß in den Mononucleotiden der Komplex Zucker—Base durch das Austreten von einem Mol. W., in der Thyminucleinsäure durch das Austreten von zwei solchen Gruppen gebildet wird. Über die Anzahl solcher einfachen Nucleotide, die bei der B. der Thyminucleinsäure sich vereinigen, kann mit Sicherheit noch nichts behauptet werden. Die *Thyminglykophosphorsäure* kann man nach obigem als einen Bestandteil der Nucleinsäure und als ein Mononucleotid betrachten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1905—9. 13/6. [25/5.] New-York. ROCKEFELLER Inst. für Medical Research.)

BUSCH.

H. Stendel, *Über die Kohlehydratgruppe in der Nucleinsäure. 2. Mitteilung.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. 55. 407; C. 1908. I. 2181.) Furfurölbest. an der Nucleinsäure (sowohl aus Thymus wie aus Heringsaperma) nach TOLLENS liefern nur minimale Mengen Furfuröl. Die Phloroglucinsäureerk. der Pentosen ist auch nicht identisch mit der NEUMANNschen Rk. der Nucleinsäure. Die echte Nucleinsäure enthält demnach keine Pentose in ihrem Molekül, und bei der Kohlehydratgruppe kann es sich nur um eine Hexose handeln. Die aus der gebildeten Lävulin säure (aus 10 g Nucleinsäure 2 g) berechnete Menge Hexose stimmt auch mit der vom Vf. für die Nucleinsäure angenommenen Formel $C_{48}H_{87}N_{13}O_{38}P_4$ gut überein (57%, statt 51,9%). Die Vergleichung der Zahlen für die Mengen der theoretisch geforderten u. experimentell gefundenen Spaltungsprodd. zeigen eine so gute Übereinstimmung, daß man auf eine quantitative Aufteilung der Nucleinsäure schließen darf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 212—19. 2/7. [16/5.] Heidelberg. Physiolog. Inst.)

ROSA.

Physiologische Chemie.

K. Braun, *Agaven.* Bericht über ihre Kultur u. Verwendung mit besonderer Berücksichtigung von *Agave rigida* var. *sisalava* ENGELM. (Pflanzer 4. 49—112a. 2/5. 16/5. 23/5. u. 30/5. Amani)

BLOCH.

R. Huerre, *Das Mandelgummi.* Das vom Vf. untersuchte Mandelgummi bestand aus zwei verschiedenen Sorten, aus harten, leicht zu pulverisierenden, runden oder kantigen Stücken von gelber bis dunkelbranner Farbe u. muschelartigem Bruch und aus flachen, elastischen, nicht pulverisierbaren Stücken. Die B. des Gummis geht in der Cambialzone des jungen Holzes vor sich. Das Gummi ist frei von Tannin. Das harte Gummi enthielt im Mittel 15,67, das elastische 24,80% W.: von ersterem Gummi lösten sich, auf wasserfreie Substanz berechnet, 21,06%, von letzterem 7—11,33% in W. auf. Zwei Monate nach seiner Ernte gab das Gummi noch die Bkk. der direkt oxydierenden, nach 8 Monaten nur noch diejenigen der indirekt oxydierenden Enzyme. Das harte Gummi hinterließ, auf Trockensubstanz berechnet, 2,34% Asche; 2,52 g dieser Asche enthielten 0,8064 g Ca, 0,00756 g Fe, ferner CO_2 , P_2O_5 u. K_2O . Das Gummi enthielt Galaktane u. Pentosane u. lieferte bei der Hydrolyse durch verd. H_2SO_4 bei 110—115° 85% (harter Gummi), bezw. 91% (elastischer Gummi) Gesamtzucker, darunter im ersteren Falle 23,70% Galaktose und 54,60% *Arabinose* neben reduzierenden, durch Bleiacetat fällbaren Prodd. — Die Löslichkeit eines Gummis steht also kaum in Beziehung zu seiner chemischen Zus., da das Mandelgummi in chemischer Beziehung dem Aprikosen- u. Pfämen-gummi sehr nahe steht, in bezug auf Löslichkeit aber sehr von den letzteren abweicht. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 561—69. 16/6. Pharm. Lab. des Hospices von Bicêtre.)

DÜSTERBEEN.

W. L. A. Warnier, *Über Kaffeegerbsäure*. Vf. gibt eine ausführliche Literaturübersicht und teilt gelegentlich mit, wie die Kaffeegerbsäure zu isolieren ist. Seiner Ansicht nach ist die Kaffeegerbsäure kein Glucosid. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 1307—10. 2/11. 1331—34. 9/11. 1907; 45. 436—38. 18/4. 460—66. 25/4. 581—85. 16/5. 600—602. 23/5. 721—24. 13/6. 1908.)
LEIMBACH.

E. Seligmann, *Zur Kenntnis der Serumaktivierung*. Durch das Inaktivieren von komplementhaltigem Meerschweinchenserum erlangt dieses Serum die Eigenschaft, die Hämolyse in gewissem Grade zu behindern. Vf. nimmt an, daß ein Hemmungskörper entstanden ist. Dieser ist ebenfalls vorhanden in einem Serum, das durch Lagern seine Aktivität eingebüßt hat. Durch Neutralisation der mit dem Auftreten des Hemmungskörpers gleichzeitigen Zunahme der Aktivität des Serums gelingt es nicht, die Hemmungswrkg. des Serums aufzuheben. Durch Behandlung des inaktivierten Serums mit Hefe läßt sich der Hemmungskörper aus dem Serum entfernen. Der Hemmungskörper hat keinen spezifischen Charakter, da er eine Reihe verschiedener hämolytischer Reaktionsvorgänge zu behindern imstande ist. (Biochem. Ztschr. 10. 430—36. 23/6. [13/5.] Berlin. Untersuchungsamt der Stadt.)
RONA.

H. Tsurusaki, *Zur Kenntnis der komplexen Hämolyse*. Die Verss. ergeben, daß dem Harnstoff, Schwefelharnstoff, Urethan, Guanidin die Eigenschaft zukommt, die spezifische Hämolyse zu hemmen, u. zwar dadurch, daß sie die Komplementwrkg. beeinträchtigen, vielleicht mit dem Komplement selbst in Beziehung treten. Zum Schluß weist Vf. auf die Existenz eines komplementzerstörenden Fermentes im Serum als auf eine ziemlich allgemeine Erscheinung hin. (Biochem. Ztschr. 10. 345—55. 23/6. [9/4.] Bakter. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.)
RONA.

A. Guillaumin, *Harnanalyse in einem Fall von fettiger Degeneration der Niere*. Das Volumen des innerhalb 24 Stdn. ausgeschiedenen, etwas trüben Harns, D.¹⁶. 1,035, betrug 1750 ccm. Gefunden wurden in dieser Flüssigkeitsmenge: 23,80 g Harnstoff, 0,52 g Harnsäure, 1,73 g Chloride (NaCl), 4,51 g Phosphate (P₂O₅), 0,70 g Sulfate (H₂SO₄), 7,17 g l. Asche, 1,75 g unl. Asche und 105,52 g Eiweiß. Die mkr. Unters. ließ einige Leukocyten, mit Fett umhüllte Zellen u. sehr viele Zylinder erkennen. 10 Tage später wurden in 1600 ccm Harn 22,72 g Harnstoff, 1,72 g Chloride und 78,24 g Eiweiß gefunden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 574—75. 16/6.; Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 342—44. Juni.)
DÜSTERBEHN.

Arnold Benfey, *Über eiweißspaltende Enzyme im Säuglingsharn*. Im Säuglingsharn kommt ein dem Pepsin und ein dem Trypsin gleichwirkendes Ferment vor. Das Uropepsin ist mit größerer Regelmäßigkeit nachzuweisen als das Urotrypsin. (Biochem. Ztschr. 10. 458—62. 23/6. [19/5.] Berlin. Chem. Lab. der K. Universitätskinderklinik.)
RONA.

Roberto Funaro, *Über die quantitative Bestimmung einiger reduzierender Substanzen im Säuglingsharn*. Die im Original mitgeteilte Tabelle zeigt, daß der Urin von Säuglingen eine viel geringere Menge reduzierender Substanzen enthält als der Urin von Männern, Frauen und älteren Kindern (vgl. LAVESSON, Biochem. Ztschr. 4. 40; C. 1907. I. 1642). (Biochem. Ztschr. 10. 463—66. 23/6. [19/5.] Berlin. Chem. Lab. der K. Universitätskinderklinik.)
RONA.

Roberto Funaro, *Über den Kreatiningehalt des Säuglingsharns*. Die Unterss. Vfs. zeigen, daß im Säuglingsharn Kreatinin (Best. nach FOLIN) immer vorhanden

ist, und daß die individuellen Verschiedenheiten auch bei verschiedenartiger Ernährung und unter pathologischen und normalen Verhältnissen nicht sehr groß sind. Die Menge des bei Säuglingen zur Ausscheidung gelangenden Kreatinins ist pro 10 ccm Harn 6—12 mg (in 24 Stdn. 36—77 mg). (Biochem. Ztschr. 10. 467 bis 471. 23/6. [19/5.] Berlin. Chem. Lab. der K. Universitätskinderklinik.) RONA.

Fr. Landolf, *Ergebnisse neuerer Forschungen über Milchserum*. 2. Mitteilung. (Vgl. Biochem. Ztschr. 4. 172; C. 1907. II. 548.) Vf. konnte aus der Milch Kohlehydrate isolieren, die mit Bierhefe direkt in CO_2 und W. zerfallen. Die verschiedenen Fraktionen von Lactose erwiesen sich als stickstoffhaltig. (Biochem. Ztschr. 10. 486—89. 23/6. [1/5.] Buenos Aires. Zentrallab. des Hospitals der Nationalklinik u. Univ.-Lab. zu La Plata.) RONA.

W. Winkler, *Die Milchbildung und die mikroskopische Milchprüfung*. Die Resultate seiner umfangreichen Arbeiten faßt Vf. wie nachstehend zusammen. In den Alveolen findet sich neben oder unter dem Drüsenepithel eine Keimzellschicht. Hierin findet eine lebhaftere direkte Kernteilung und Zellvermehrung statt, und aus ihr gehen die eigentlichen Epithelzellen hervor. Im Gegensatz zu der bisherigen Annahme läßt sich ein Durchwandern von Leukocyten durch die Alveolen nur vereinzelt konstatieren, auch erfolgt die Milchbildung ohne direkte Anteilnahme der Leukocyten. An den Alveolen lassen sich die Membrana propria, die mit ersterer zusammenhängende Muskelfaserschicht, die Keimzellenschicht und die Schicht der sezernierenden Epithelzellen feststellen. In den fertigen Epithelzellen findet später auch noch häufig eine Kernteilung statt. Die Kolostrumkörperchen sind nicht eingewanderte Leukocyten, bzw. Phagocyten, sondern meist sehr vergrößerte Epithelzellen, die durch Farbstoffeinlagerung und größere Fettanlagerung bei jeder Stauung oder Störung der Milchsekretion entstehen. Keimzellen, Epithelzellen u. Kolostrumzellen besitzen die Fähigkeit der Knospenbildung, die besonders während des Kolostralstadiums auftritt. Hierbei entstehen aus den Keim- oder hypertrophischen Epithelzellen in großer Menge kleine, lebhaft gefärbte Plasmaknospen, die auch für Kerne oder NISSENSche Kugeln gehalten werden. Durch aktive Fähigkeit der Epithelzellen, meistens mit längerer Persistenz der Zelle und des Kernes erfolgt die Milchsekretion, indem das in Tröpfchen in den Zellen gebildete Fett ebenso wie die Eiweißstoffe meist in Tropfenform ausgestoßen werden. Auch werden hierbei Kerne mitgerissen. Bei der Passage der Milch durch die Milchkanälchen werden diese Kerne zum Teil aufgelöst. Die durch die Sekretion erschöpften Epithelzellen werden abgestoßen, im Inneren der Drüse aufgelöst und durch neue Zellen der Keimschicht ersetzt. Die bei der Entfernung der verbrauchten Zellen mitgerissenen jungen Epithelzellen werden nicht aufgelöst, finden sich im Sekret u. werden häufig für Leukocyten gehalten. Die Fettkügelchen der Milch besitzen eine feste Membran aus schwerer schmelzbarem Fett u. Eiweißsubstanzen bestehend. Diese Hüllen die in der Butter zurückbleiben, ermöglichen das Erkennen einer Beimischung von Margarine oder Pflanzenfett zur Butter. Die anhängenden Eiweißpartien sind aus den Zellen mitgerissenes Plasma. Die mkr. Milchuntersuchung liefert wichtige Anhaltspunkte zur Beurteilung der Milch vom hygienischen Standpunkt auch zur Entscheidung, ob ein Milchfehler schon im Euter vorhanden war oder durch nachträgliche Mikroorganismen Wrkg. entstanden ist. Die Konstatierung einer größeren Anzahl von Krystallbildungen, Zellstücken, jungen Epithelzellen, größeren zarten Häuten und Hautbälgen, deformierten Fettkügelchen u. Leukocyten ist für die Beurteilung sehr wichtig. Auch die Beschaffenheit des Plasmas ist zu berücksichtigen. Die KREIDLsche Lactokonien sind Caseinkörnchen. Bei ranziger Milch ist immer das Auftreten stark deformierter Fett-

kügelchen zu beobachten. Leukocyten u. Lymphocyten treten selten in der Milch auf. Bei der TROMMSDORFFSchen Leukocytenprobe ist daher immer zu unterscheiden zwischen Leukocyten und Epithelzellen. 4 Tafeln und ein ausführliches Literaturverzeichnis sind der Arbeit beigegeben. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 562—630. Juni. Wien. K. K. Hochschule f. Bodenkultur, Lab. f. Molkeriewesen und landw. Bakteriolog.)

BRAHM.

Alois Kreidl und Alfred Neumann, *Ultramikroskopische Beobachtungen über das Verhalten der Caseinsuspension in der frischen Milch und bei der Gerinnung.* Die Ultrateilchen (vgl. Wien. klin. Wchschr. 21. 23; C. 1908. I. 1199), die im Gegensatz zur Frauenmilch in den untersuchten tierischen Milcharten (Kuh, Hund, Katze, Kaninchen, Meerschweinchen, Elefant, Ziege, Pferd, Ratte) sichtbar sind, sind suspendiertes Casein. Die Molke enthält keine Ultrateilchen. Dieser Befund bringt die definitive Entscheidung, daß das Casein sich in den genannten Milcharten in einem Suspensionszustande befindet. Auch die weiße Farbe der Milch (bedingt hauptsächlich durch die Reflexion des Lichtes an den Caseinpartikelchen), wie die Unterschiede hinsichtlich der Tonzellenfiltration von Alkali- und Erdalkalicasen werden durch das ultramikroskopische Bild verständlich. Die Entstehung der Gerinnung bei Zusatz von Säure und Lab konnte ultramikroskopisch als ein Zusammenkleben, eine Art Agglutination der Teilchen bei den Tiermilcharten direkt beobachtet werden. — In der Frauenmilch vollzieht sich unter der Einw. von Lab oder Säure in dem Casein eine Zustandsänderung, die die Frauenmilch der Kuhmilch ultramikroskopisch ähnlich macht. Die Labwrkg. ohne Säurezufuhr führt nur zur B. von Teilchen, nicht zur Gerinnung, auch erstere bleibt in einer gegen Lackmus neutralen Milch aus. Der Unterschied der Frauen- und der Kuhmilch kann einmal darauf beruhen, daß das Casein in der Kuhmilch in zu großer Menge vorhanden ist, als daß es in Lsg. bleiben könnte, oder (wahrscheinlicher) liegt in der größeren Acidität der Kuhmilch die Ursache. Außer durch Lab und Säure kann man in der Frauenmilch die Teilchen durch Schütteln mit Ä., durch Zentrifugieren, durch Sättigen mit Ammoniumsulfat, durch Durchleiten von CO₂ hervorgerufen. Zufügen von geringer Menge Alkali zur Kuh- oder Frauenmilch läßt die Teilchen verschwinden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 523—39. 30/6. Wien. Physiolog. Inst. der Univ.)

RONA.

Olof Hammarsten, *Zur Frage nach der Identität der Pepsin- und Chymosinwirkung.* Die Unters. des Vf. sind mit der Ansicht, daß Pepsin und Chymosin identisch wären, nicht in Einklang zu bringen. Verschiedenes Verhalten gegenüber gleichen Einww., Mangel an Parallelität zwischen Pepsin- u. Labwrkg., u. die Möglichkeit von Darst. von Lsgg., die nur die eine Enzymwrkg. ausüben, konnten durch die ausgedehnten Vers. des Vf. festgestellt werden. Während beim Kalbe die Labwrkg. bedeutend stärker ist als die Pepsinwrkg., ist genau das Umgekehrte beim Pferd und beim Hunde der Fall. Auch in Hechtmageninfusionen ist das Verhältnis zwischen Pepsin- und Chymosinwrkg. ein ganz anderes als beim Kalbe. Für Hühnermageninfusionen — wie für den Hundemagensaft und die Pferdemageninfusionen — konnte gezeigt werden, daß bei Verdünnung mit W. die labende Wrkg. viel früher aufhört als die verdauende. Um pepsinfreie Chymosinlsgg. darzustellen, benutzte Vf. die fraktionierte Fällung mit Bleiacetat oder Magnesiumcarbonat, das Pepsin viel reichlicher ausfällt und zerstört als Chymosin. Das Prinzip bei der Darst. chymosinfreier Pepsinlsgg. beruht darauf, daß das Chymosin des Kalbsmagensaftes bei saurer Rk. durch Erwärmen der Lsg. auf 40° schneller zerstört wird als das Pepsin; so kann man eine Lsg. erhalten, die nicht mehr labend wirkt, während sie Eiweiß verdaut. Die zahlreichen interessanten Einzelheiten der Arbeit, wie auch

die kritische Besprechung gegenteiliger Ansichten betreffend, die ebenfalls zu dem eingangs erwähnten Schlusse führten, muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 18—80. 11/6. [21/4.]) RONA.

A. Ascoli und B. Neppi, *Über die Spezifität der Glutinasen.* Vf. untersuchten, wie weit die Auffassung der Glutinasen als eines spezifischen vom Trypsin verschiedenen Enzyms berechtigt ist. Bei der Darst. der Glutinasen wurde darauf geachtet, nach Vorbehandlung des Pankreasextraktes oder von Trypsin Grüber mit HCl die Neutralisierung der Säure mit Natronlauge (vgl. POLLAK, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 95; C. 1905. I. 108) in dem Zeitpunkte abzubrechen, in welchem die Fl. gegen Methylorange neutral reagierte. Auf die Weise konnte stets eine bloß auf Gelatine und nicht mehr auf Pferdeserum, Eierklar oder Fibrin wirksame Lsg. dargestellt werden. Die Wrkg. auf Milch war abgeschwächt, aber nicht vollkommen aufgehoben. Sobald zur Lsg. neues Alkali hinzugefügt wurde, so daß neutrale Rk. gegen Lackmuskintur erreicht wurde, kam jedoch die vermißte tryptische Wrkg. wieder zum Vorschein; durch Zusatz von Säure bis zur normalen Rk. gegen Methylorange verschwand sie wieder, während sie bei leicht alkal. Rk. gegen Lackmus bestehen blieb. Danach ist es wohl richtig, anzunehmen, daß in Pankreasextrakten nur ein proteolytisches Enzym, das Trypsin, vorhanden ist; die HCl paralytisiert die proteolytische Wrkg., und die Hemmung tritt gegenüber verschiedenen Eiweißkörpern im verschiedenen Maße zutage, so daß bei einem gewissen Säuregrad die Hemmung für Pferdeserum, Eierklar u. Fibrin schon vollständig ist, während eine gewisse Wrkg. auf Gelatine und Milch erhalten bleibt. Beim stärkeren Ansäuern erlischt auch die Wrkg. auf Gelatine. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 135—49. 2/7. [11/5.] Mailand. Serotherapeut. Inst.) RONA.

I. Traube, *Über die Wirkung lipidlöslicher Stoffe auf rote Blutkörperchen.* Je mehr ein Stoff die Oberflächenspannung vermindert, um so geringer ist sein Haftdruck. Im allgemeinen haben diejenigen Stoffe, die einen geringen Haftdruck im W. haben, einen großen Haftdruck in Lipoiden. Die Vers. des Vf. zeigen, daß lipidlösliche Stoffe (wie Amylalkohol, Galle etc.) die oberhalb eines gewissen Schwellenwertes als Hämolytine wirken, unterhalb jenes Schwellenwertes eine antihämolytische Wrkg. ausüben. Eiweiß, Lecithin, Mastix besitzen gegenüber W. einen Haftdruck nahezu gleich 0, während der Haftdruck bei Peptonen, Albumosen sehr gering, aber wesentlich größer als für Eiweiß ist. Die letzten Abbauprodukte des Eiweißes zeigen hingegen recht erhebliche Haftdrücke. Über weitere Einzelheiten cf. Original. (Biochem. Ztschr. 10. 371—79. 23/6. [6/5.]) RONA.

Theophil Holobut, *Über Arnolds Harnreaktion mit Nitroprussidnatrium.* Das Auftreten der ARNOLDSchen Rk. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 397; C. 1907. I. 138) ist von der Art und Menge der eingeführten Nahrung abhängig. Am deutlichsten ist sie nach Aufnahme stark eiweißhaltiger Nahrung (namentlich Fleischspeisen), u. zwar im gekochten und gebratenen Zustande. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 117—25. 2/7. [28/4.] Lemberg. Inst. f. allgem. u. exper. Path. d. Univ.) RONA.

Ernst Frey, *Die Kochsalzausscheidung im Dünndarm.* Die Kochsalzausscheidung geht unabhängig von der Wasserwanderung vor sich und wirkt im Sinne eines Konzentrationsausgleiches zwischen Blut und Darminhalt. Unter gleichen Bedingungen findet in den oberen Dünndarmschnitten eine stärkere Kochsalzausscheidung statt, als in den unteren. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 515—22. 30/6. Jena. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

M. Ascoli und G. Izar, *Beeinflussung der Autolyse durch anorganische Kolloide.*
 4. Mitteilung. *Wirkung auf den Abbau der Nucleine.* Vff. kommen zu dem Ergebnis, daß zwischen der Stoffwechselwrkg. des kolloidalen Ag und der Beeinflussung der Autolyse durch dasselbe eine prinzipielle Übereinstimmung besteht. Minimale Mengen Silber begünstigen die Harnsäurebildung vorwiegend im Verhältnis zur Gesamtautolyse. Die bei der Harnsäurebildung beteiligten Fermente werden durch Zusatz von Kolloiden (Ag, $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{As}_2\text{S}_3$) aktiviert. Größere Mengen *Ferrihydroxyd* und *Arsentrisulfid* bewirken Hemmung der Harnsäurebildung. Die Urikolyse wird durch Ag verlangsamt; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u. As_2S_3 verhalten sich demgegenüber indifferent. (Biochem. Ztschr. 10. 356—70. 23/6. [8/5.] Pavia. Inst. f. spez. Path. d. Univ.) RONA.

W. Glikin und A. Loewy, *Zur Frage über den autolytischen und hydrolytischen Abbau des Eiweißes unter normalen und pathologischen Bedingungen.* Die Verss. zeigen, daß die autolytischen Vorgänge im salzsäure- u. blausäurevergifteten Muskel gegenüber der Norm gehemmt zu sein pflegen, während in der Leber diese Hemmung meist nicht ersichtlich ist. Die Amidstickstofffraktion hat (vom Coma diabet. abgesehen) überhaupt keine deutliche Beeinflussung durch die Vergiftung erfahren, weder in der durch Hydrolyse aufgeschlossenen, noch in der durch Autolyse gelösten Organsubstanz. (Biochem. Ztschr. 10. 498—505. 23/6. [22/5.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. der landwirtsch. Hochschule.) RONA.

A. Gizelt, *Einfluß des Darmextraktes und von Pepton-Witte auf die Harnsekretion.* Nach (intravenöser) Injektion von Darmextrakt („Sekretin“) beginnt der Blutdruck in ca. 13—15 Sekunden vom Momente der Injektion an erheblich zu sinken, um nachher wieder bis zur ursprünglichen Höhe und manchmal darüber zu steigen. Bis zu einem gewissen Grade analog verhält sich die Harnsekretion: nach anfänglichem Sinken ist eine gesteigerte Harnsekretion zu beobachten. Die diuretische Wrkg. verdankt der Darmextrakt den in ihm enthaltenen mineralischen Salzen, in erster Linie dem NaCl. — Anwendung von Pepton-WITTE hatte denselben Effekt auf die Harnsekretion wie der Darmextrakt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 540—52. 30/6. Lemberg. Inst. f. exp. Pharmakol. d. Univ.) RONA.

Ernst Frey, *Die Wirkung des Tannins auf Resorption und Sekretion des Dünndarms.* Tannin stopft beim künstlich durch reine Milchnahrung hervorgerufenen Durchfall der Katze u. beim normal gleichmäßig ernährten Hund. Auf die Zuckeresorption im Dünndarm (aus 1,5 u. 6%ig. Lsgg.) läßt sich ein erheblicher Einfluß des Tannins (1,0 u. 0,1%) nicht nachweisen. Nicht ausgeschlossen ist eine geringe günstige Beeinflussung der Zuckeraufnahme. Auf die Kochsalzausscheidung im Dünndarm ist Tannin ohne Wrkg. Auch übt Tanninzusatz keinen Einfluß auf die Wasser- u. Kochsalzausscheidung nach Einbringen von konz. Glaubersalzlsgg. aus. Dagegen hindert ein Tanninzusatz (1% zu 2%ig. Sodalsgg. die Schleimabsonderung so gut wie vollständig, die durch Sodalsg. ohne Tanningehalt hervorgerufen wird. Einer 5%ig. Sodalsg. beigemischt, ist Tannin (1%) wirkungslos. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 491—514. 30/6. Jena. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Clarence B. Lane, *Gesundheits-Milch-Kommissionen und die Erzeugung von bescheinigter Milch (certified milk) in den Vereinigten Staaten.* Ein Bericht über die Bestrebungen, eine für Kinder, Kranke und Rekonvaleszenten brauchbare,

keimarme, haltbare und gleichmäßig zusammengesetzte Milch dem Marke zuzuführen, über die zu diesem Zweck eingeschlagenen Wege und die bis jetzt damit gemachten Erfahrungen. Die Milch muß gemäß den Bedingungen eines Vertrages zwischen den Gesundheits-Milchkommissionen und den Milchproduzenten gewonnen und gehalten werden und unterliegt einer tierärztlichen, bakteriologischen und chemischen Kontrolle. Bezüglich der Vorschriften und der Einrichtungen für Gewinnung und Behandlung der Milch, der an die Milch gestellten Anforderungen und der bisher erzielten wirtschaftlichen u. sanitären Erfolge muß auf das Original verwiesen werden. (US. Departm. of Agricult. Bur. of Anim. Ind. Bull. 104. 43 Seiten. 17/6. Sep. v. Vf.) MACH.

G. Cosaro, *Theoretische Interpretation des Crismerschen Gesetzes über die Acidität der Butter*. Mathematische Ableitung des von CRISMER empirisch gefundenen Gesetzes, welches besagt, daß man durch Addition der kritischen Temp. einer Butter und der Anzahl cem $\frac{1}{100}$ -n. KOH, die zur Neutralisation von 2 cem geschn. Butter erforderlich ist, die kritische Temp. der Butter nach der Neutralisation erhält. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 221—23. Juni.) HENLE.

W. Ludwig, *Die Einwirkung der Wärme auf die Lecithinphosphorsäure der Eierteigwaren*. Die Vers., die sich außer auf die Einw. der Temperatur auch auf den Verbleib der in absol. A. unl. Lecithinphosphorsäure erstreckten, wurden mit Handelsproben und mit selbstangefertigten Proben angestellt; von letzteren enthielten 3 je 1, 2 und 4 Eier auf 1 Pfund Mehl, während eine 4. Probe ohne Eizusatz hergestellt worden war (Wassernudeln). Der Einfluß der Wärme (Trocknen bei 102°) besteht in einem Rückgang des Ätherextraktes und der Lecithinphosphorsäure, und zwar beträgt er bei den Handelsproben 16,2—50,8% für ersteren u. 10,0—40,7% für letztere. Die biologischen Vorgänge, die beim Lagern der Teigwaren einen Abbau deren organischer Substanz bedingen, werden durch chemische Vorgänge, die durch Wärme eingeleitet werden, unterstützt. Daß diese Ansicht zutrifft, zeigt das verschiedene Verhalten der Handelsproben u. der selbstangefertigten Proben; letztere zeigten beim Erwärmen auf 102° nur einen geringen Rückgang des Ätherextraktes (0,7—3,2%) und der Lecithinphosphorsäure (0—4,2%), weil sie sich noch in frischem Zustande befanden und den Einw. von Kleinfäulern u. chemischen Vorgängen noch nicht wesentlich ausgesetzt waren. Demgegenüber zeigen die Handelsproben die oben angegebenen starken Rückgänge. Der Teil der P₂O₅, der hierbei der Extraktion entgeht, findet sich innerhalb der Fehlergrenzen der Unters. quantitativ genau in den Rückständen der Alkoholextraktion.

Um die Veränderungen der Eierteigwaren mit zunehmendem Alter zu studieren, wurden die 4 Proben selbstbereiteter Teigwaren, die gepulvert in gut verschlossenen Glasgefäßen aufbewahrt worden waren, nach etwa 2 Monaten nochmals untersucht. Die Wassernudeln zeigten hierbei einen Rückgang des Ätherextraktes und der Lecithinphosphorsäure, nicht getrocknet von 2,1, bzw. 11,0%, bei 102° getrocknet von 53,0, bzw. 38,5%; die Eiernudeln zeigten gleichfalls eine Abnahme, nicht getrocknet von entsprechend 0—2,9 und 2,7—4,3%, bei 102° getrocknet von 0—2,3 und 9,7—18,7%.

Da die Alkoholextraktion nach JUCKENACK lange Zeit beansprucht, und die Ergebnisse durch Hineingelangen von Kondenswasser in den A. ungünstig beeinflußt werden können, hat Vf. die Lecithinphosphorsäure außerdem durch 3-maliges Auskochen im Wasserbade von 10 g lufttrockener Substanz in einem 200 cem fassenden Erlenmeyerkolben mit je 40 cem absol. A. während je 20 Minuten bestimmt. In den vereinigten alkoh. Auszügen wurde die P₂O₅ wie üblich bestimmt und mit den nach dem Verf. von JUCKENACK erhaltenen Ergebnissen hinreichend genaue Über-

einstimmung erzielt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs. u. Genußmittel 15. 668—80. 1/6. Erfurt.) RÜHLE.

H. Astruc, *Die Citronensäure und die natürlichen Weine*. Vf. verlangt auf Grund seiner Unterss., daß Citronensäure ebenso wie Weinsäure als normaler Weinbestandteil zu betrachten sei. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 224—26. 15/6. Gard. Önologische Station.) DITTRICH.

G. Denigès, *Citronensäure, ein normaler Weinbestandteil*. Vf. weist darauf hin, daß er bereits früher (Bull. Soc. P. de Bordeaux 1898. 33; C. 98. II. 134) Citronensäure immer in Wein aufgefunden hatte; dieselbe ist in älteren Weinen nicht mehr nachzuweisen. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 226—27. 15/6.) DITTRICH.

Karl Micko, *Über das Vorkommen von Monaminosäuren im Fleischextrakt*. Die Unters. zeigte, daß in dem mit Phosphorwolframsäure nicht ausfällbaren Teil des Fleischextraktes (cf. Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 15. 449; C. 1908. I. 1944) Monoaminosäuren (in sehr geringer Menge) vorhanden sind. Gefunden wurden (auf 100 g Fleischextrakt berechnet) 0,23 g Alanin, 0,08 g Glutaminsäure, 0,2 g Taurin. Ferner konnte Inosit (0,36 g auf 100 g Extrakt) und Kreatinin aus den Rückständen isoliert werden. Dipeptide aus dem Fleischextrakt zu gewinnen, gelang bisher nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 180—211. 2/7. [14/5.] Graz. Staatl. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel.) RONA.

L. Henry Bernegau, *Einige Bemerkungen über die Verfälschungen von Drogen und Chemikalien, wie sie in der Praxis gefunden werden*. Die untersuchten Proben von Schierlingsblättern enthielten höchstens Spuren von Coniin, obwohl sie nicht verfälscht waren, die Unters. von Blättern aus verschiedenen Säcken zeigte, daß bei Vermeidung von Pressung, also von Hitze, die gefundenen Werte höher waren. — Eine Probe von Süßholzpulver erwies sich als schon teilweise extrahiert, sie war mit Farbstoff und wahrscheinlich auch mit Saccharin versetzt. — Die Proben von Sanguinarinnitrat hatten einen schwankenden Gehalt an reinem Salz von 51,4 bis 89,5%. — Zinkpermanganat enthielt 8—32% in W. unl. Stoffe. — Der Au-Gehalt von Goldchlorid-Chlornatrium erreichte bei keiner Probe den von der U. S. P. vorgeschriebenen Betrag von 30%. — Ferner wird noch über die Unters. von Stramoniumblättern, Mutterkorn, Podophyllin, Olivenölseife berichtet. (Amer. Journ. Pharm. 80. 221—25. Mai. Analytisches Lab. der H. K. MULFORD Company.) HEIDUSCHKA.

P. Grandmont, *Verfälschungen des Pimentpulvers (roten Pfeffers)*. Es befinden sich im Handel sog. Ersatzmittel des Pimentpulvers, z. B. das Pimientina u. Piment neuf, die sehr wenig echten Piment enthalten, vielmehr zum größten Teil aus Weizenkleie bestehen und durch einen roten Diazofarbstoff (Rot A) gefärbt sind. Der Nachweis dieser Fälschung ist sowohl auf organoleptischem, wie auf mkr. Wege leicht zu erbringen. Ein einfacher Weg zur Erkennung der falschen Pimente ist folgender. Man schüttelt etwas Piment mit Bzl., gießt die Fl. ab und gibt das gleiche Volumen an reiner oder gewöhnlicher H_2SO_4 hinzu. In beiden Fällen wird die Färbung in Violett, Blau, Grün etc. übergehen; nach etwa $\frac{1}{2}$ Min. langem Schütteln verd. man die Fl. mit dem 10-fachen Volumen W. u. schüttelt um. Beim echten Piment nimmt die Fl. eine gelbliche, beim falschen Piment oder einem Gemisch der beiden eine rosa Färbung an. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 522—26. 1/6.) DÜSTERBEHN.

Edmund Eldan, *Bericht des vereidigten Stadtchemikers über die Tätigkeit des*

Städtischen Laboratoriums in Lourenço Marques in der Zeit vom 24. Mai bis Ende 1907. In der Hauptsache wurden Nahrungsmittel untersucht, von denen ziemlich viele beanstandet werden mußten. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1456—58. 3/7. [13/4.]

RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

Richard Lüders, *Chemisch-pharmazeutische Industrie.* Bericht über Fortschritte u. Neuheiten im Jahre 1907. (Chem. Ind. 31. 263—64. 1/5. 277—81. 15/5. 367—74. 15/6.)

BLOCH.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Eglatol*, als „entgiftetes Chloralhydrat“ bezeichnet, besteht angeblich aus Chloralhydrat, Phenyl dimethylpyrazolon, Trimethylxanthin und Carbaminsäurementhylester und bildet eine dicke, klare Fl., die in A., Ä. u. Chlf. völlig, in W. nur teilweise l. ist. — *Phenacodin* heißen die FUCHS'schen Migränetabletten aus 0,05 g Phenacetin, 0,06 g Kaffein, 0,02 g Kodein und 0,02 g Pasta Guarana. — *Para-Parisol* ist ein billigeres, ohne aromatische Zusätze hergestelltes Parisol für die Tierarzneipraxis. — *Ceridin* ist das aktive Prinzip der Hefe, welches bei Geschwüren, Furunkulose u. Akne Anwendung finden soll. — *Diujodin* ist eine Bezeichnung für Theobrominpastillen. — *Morphosan* ist ein neuer Name für Morphinbrommethylat. — *Quietol* ist das Bromhydrat des Valeryloxybutyrens, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{OCOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HBr}$, bitter schmeckende, fast geruchlose, in W. l. Nadeln vom F. 119°, das durch Mischen von Valerylbromür mit Dimethylaminooxyisobuttersäurepropylester erhalten wird. — *Soryl* ist Formoltannin cellulose und soll bei Ekzemen u. als Fußschweißmittel Anwendung finden. — *Torulin* wird eine virulente Trockenhefe in dauernd haltbarer Form genannt. — *Mamminum* ist ein organtherapeutisches Präparat, welches die synergetische Gruppe der Milchdrüsen darstellen soll. — *Fixin* ist granuliertes Aluminiumlactat französischen Ursprungs. — *Medinal solubile* ist das im Verhältnis von 1:5 in W. l. Mononatriumsalz der Diäthylbarbitursäure. — *Cetosan* ist eine 30% W., sowie hochmolekulare Alkohole des Walrats, chinesischen und Bienenwachses enthaltendes Vaseline, *Cetosanum anhydricum* eine eben solche Vaseline ohne den Wasserzusatz. (Pharmaz. Ztg. 53. 419. 23/5. 438. 30/5. 469—70. 10/6. 490—91. 17/6. 500. 20/6. 508. 24/6. 547. 8/7. 553. 11/7.)

DÜSTERBEHN.

Aufrecht, *Untersuchungen neuerer Arzneimittel.* *Tussiculin*, ein äußerlich anzuwendendes Mittel gegen Keuchhusten etc., besteht zu etwa 90% aus einem durch Alkana rotgefärbten Pflanzenöl (Sesamöl) und zu etwa 10% aus einem Gemisch äth. Öle, unter denen Quendelöl u. Cajeputöl vorherrschen. — *Purgamenta* (Liqueur purgative), eine rötlichgelbe, likörartige Fl., D.¹⁵ 1,0830, enthält in 100 cem 24,80 g A., 32,12 g Extrakt, 31,05 g Zucker u. 0,80 g Phenolphthalein u. ist ein Gemisch einer alkoh. Phenolphthaleinlg. mit Fenchelhonig. — *Omega-Magnet-Stahlpulver* (Ferrum pulverat. alcoholizat.), ist nichts anderes als reduziertes Eisen. — *Bella-Grazia-Pulver* ist in der Hauptsache ein Gemenge von Mais- und Bohnenmehl mit etwas Eigelb, Zucker und NaCl. *Bella-Grazia-Pillen* bestehen hauptsächlich aus Eiweiß (Hämoglobin?) und organisch gebundenem Eisen, vermutlich Eisensaccharat. (Pharmaz. Ztg. 53. 552—53. 11/7. Berlin.)

DÜSTERBEHN.

F. Zernik und O. Kuhn, *Untersuchung einiger Spezialitäten.* Dr. BAMBERGERS *Lupinopulver* enthält qualitativ die vom Darsteller angegebenen Stoffe, nämlich Condurangoextrakt, Citronensäure, Pepsin, MgO, MgO₂, Zucker, Milchzucker, Weizenstärke u. Menthol. — *Spermazid*, ein antikonzeptionelles Mittel, besteht im wesent-

lichen aus einem in Pastillenform gebrachten, anscheinend mit Citronellöl parfümierten Gemisch aus borsaurom und kohlelsaurem Na, Weinsaure und Talkum. — *Cholestysin*, ein Cholagogum, kommt in fl. und Pulverform in den Handel. Das Pulver bestand aus 6,81% W. und 79,70% organischen Stoffen, darunter 61,04% Fettsauren und 2,06% Gesamt-N, entsprechend 12,87% Eiweiß. An Asche lieferte das Präparat 13,49%, darunter 5,88% Na u. 0,03% Fe. Die quantitative Zus. des Pulvers, welches im wesentlichen aus Natronseife und Eiweiß besteht, scheint (vgl. Pharm. Zentralhalle 45. 934) zu wechseln. (Apoth.-Ztg. 23. 506. 11/7. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Phosidin und Asferryl*. (Vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 4; C. 1908. I. 1203.) Phosidin soll laut Prospekt 12% Fe, Asferryl 24% As und 12% Fe enthalten. Brieflichen Mitteilungen des Darstellers, C. SORGER, Frankfurt a/M., zufolge beträgt der As-Gehalt des Asferryls 23%, der Fe-Gehalt 18%. Die vom Vf. in Gemeinschaft mit O. Kuhn ausgeführte Unters. des Phosidins und Asferryls ergab folgende Werte. Phosidin: 27,48% W., 19,36, 19,41% Fe, 28,10% PO₄, auf wasserfreies Phosidin berechnet: 24,00% Fe u. 34,85% PO₄, bezw. 9,17% P. Asferryl: 10,13% W., 23,37% As, 18,08, 18,07% Fe, auf wasserfreies Asferryl berechnet: 26,00% As u. 20,22% Fe. (Apoth.-Ztg. 23. 364–65. 20/5. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Nochmals das Pyrenol*. Vf. hält seine früheren Angaben über das Pyrenol in allen Punkten aufrecht und fordert den Fabrikanten des Pyrenols auf, die Ergebnisse der von THOMS, GADAMER und dem Vf. ausgeführten Unters. in einer wissenschaftlich genügenden Weise zu widerlegen. (Apoth.-Ztg. 23. 427 bis 428. 13/6.) DÜSTERBEHN.

Hermann Matthes und Hermann Serger, *Über künstliches, krystallisiertes Karlsbader Salz*. (Vgl. Apoth.-Ztg. 23. 255; C. 1908. I. 1790.) Vf. ergänzen ihre früheren Angaben, indem sie die Analysenresultate von Proben künstlichen, krystallisierten Karlsbader Salzes der Firma Dr. STRUVE in Dresden (I) u. KÖNIGSWARTER u. EBELL in Linden (II) angeben: Wassergehalt I u. II 55%; Na₂CO₃ + 10H₂O I 2,5%, II 2,0%; NaCl I 0,25%, II 0,55%. (Apoth.-Ztg. 23. 366. 20/5. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) HEIDUSCHKA.

E. Merck, *Über künstliches krystallisiertes Karlsbader Salz*. (Vgl. FRIEDRICH, Apoth. Ztg. 23. 135; MATTHES u. SERGER Apoth. Ztg. 23. 255; C. 1908. I. 1790 und vorst. Ref.) Vf. legt dar, wie die chemische Industrie dazu gekommen ist, unter der Bezeichnung „künstliches krystallisiertes Karlsbader Salz“ ein hauptsächlich aus krystallisiertem Na₂SO₄ bestehendes Prod. zu geben. Des weiteren wendet sich Vf. gegen eine Aufnahme der Vorschrift des Ergänzungsbuches zum D. A. B. III. in das neue Arzneibuch, weil dieses Präparat reichliche Mengen Soda enthält. Das natürliche Salz enthält aber nicht Soda, sondern NaHCO₃, und die physiologische Wrkg. beider Salze ist nicht die gleiche. (Apoth. Ztg. 23. 398. 3/6.) HEIDUSCHKA.

Edwin Dowzard, *Hyoscyamus muticus*. Kürzlich erschienen auf dem amerikanischen Markte größere Mengen der ägyptischen Varietät von Hyoscyamus muticus, Vf. untersuchte diese Pflanze speziell darauf, ob ein oder mehrere Mydriatica darin enthalten seien. 4 kg der Droge wurden mit 94% ig. A. perkoliert, das eingedickte Perkolat mit 2% ig. HCl ausgeschüttelt, diese Lsg. mit NH₃ alkalisch gemacht und mit Chlf. extrahiert. Die so erhaltene Chlf.-Lsg. wurde wieder mit HCl behandelt und die saure Lsg. nach dem Alkalischemachen mit Chlf. ausgeschüttelt. Nach dem

Verdampfen des Chlf. im Vakuum wurden 0,65% eines schwach gefärbten Alkaloids erhalten. Ein Teil davon wurde in saurem W. gel. und mit Goldchlorid versetzt, es entstanden Ndd. in 6 Fraktionen, jede Fraktion wurde in h., angesäuertem W. gel. u. in 3 Fraktionen auskrystallisieren gelassen, so daß im ganzen 18 Fraktionen erhalten wurden, die FF. dieser bei ca. 100° getrockneten Niederschläge lagen zwischen 157,5—162°. Die FF. der Goldchloridsalze der 3 hauptsächlichsten Mydriatica sind bei *Atropin* 136—138°, *Hyoscyamin* 159—162°, *Hyoscin* 197—199°. — Das durch Behandeln der salzsauren Lsg. mit Tierkohle gereinigte Alkaloid hatte einen F. von 107° u. ein spezifisches Drehungsvermögen von $-20,4^\circ$. Reines Hyoscyamin schmilzt bei 108°, sein Drehungsvermögen ist -21° , der F. von dem opt.-inakt. Atropin ist 111°, das Hyoscin ist linksdrehend und bei gewöhnlicher Temp. fl. Aus den erhaltenen Werten ist ersichtlich, daß das gewonnene Alkaloid aus reinem Hyoscyamin besteht. Die ägyptische Varietät von *Hyoscyamus muticus* ist in der therapeutischen Wrkg. der officinellen Droge gleichwertig, wenn nicht überlegen u. gibt bessere Zubereitungen als letztere. (Amer. Journ. Pharm. 80. 201—4. Mai. Detroit, Michigan. Analyt. Abt. von PARKE, DAVIS & Co.) HEIDUSCHKA.

W. Schranth, *Über Quecksilberheilmittel*. Vf. bespricht die Verss. auf synthetischem Wege Hg-haltige Antiluetika herzustellen, die möglichst alle Vorteile in eins in sich vereinigen. Er ist der Ansicht, daß es bis heute nicht gelungen ist, dieses Problem in einwandfreier Weise zu lösen. Ein brauchbares Antiluetikum muß in W. schnell und ll. sein, die Lsg. darf Eiweiß nicht fällen, also zur subcutanen und intramuskulären Injektion verwendbar sein. Weiter muß die Resorption des Hg im Organismus allmählich und konstant sein, und endlich dürfen die Lsgg. durch Metalle nicht reduziert werden. Als aussichtsreich hält Vf. die Verss., das Hg an Fette oder wenigstens so an Fettsäuren zu binden, daß die Darst. von in W. l. Alkalisalzen möglich wird. (Chem.-Ztg. 32. 577—78. 17/6. Charlottenburg.) HEIDUSCHKA.

André Lesure, *Sterilisation der für subcutane Injektionen bestimmten wässrigen Cocainchlorhydratlösungen im Autoklaven*. Die Sterilisation der wss. Cocainlsgg. hat zu zahlreichen Kontroversen Veranlassung gegeben. Vf. hat die Frage, ob es möglich sei, wss. Cocainchlorhydratlsgg. unter Druck bei 120° in bestimmten, nahezu neutralen (Jena, Serax), bezw. in gewöhnlichen Gläsern von mittlerer oder selbst erhöhter Alkalinität zu sterilisieren, ohne eine teilweise Zers. befürchten zu müssen, durch eine Reihe von Verss. zu beantworten versucht und dabei folgendes festgestellt. — 1. Durch eine polarimetrische Unters. lassen sich sehr geringe Veränderungen des Alkaloids nicht nachweisen. — 2. Die Bestst. des Cocains und der Benzoesäure, sowie der Nachweis des Methylalkohols lassen erkennen, daß in allen Gläsern ein Bruchteil des Alkaloids durch die Sterilisation bei 120° zers. wird. — 3. Diese Zers. ist um so größer, je alkalischer das Glas ist. — 4. Die Zers. ist in allen guten Gläsern (Jena, Serax) durchaus unwesentlich, da sie kaum $\frac{1}{135}$ der Gesamtmenge des Alkaloids beträgt. — 5. Selbst bei Verwendung gewöhnlicher Gläser ist, wenn dieselben nicht zu alkal. sind, der Verlust an Alkaloid durch die Sterilisation nur ein sehr geringer ($\frac{1}{50}$ bei gewöhnlichen weißen Gläsern). — 6. Die geringe Zers., welche in den besseren Gläsern (Jena, Serax) eintritt, scheint nicht durch die Hitze an und für sich, sondern durch die ungenügende Neutralität dieser Gefäße hervorgerufen zu werden, denn in Quarzgefäßen ist die Zers. gleich Null. — 7. Selbst die Erhitzung auf 100° (Wasserbad) bewirkt, wenn in Glasgefäßen gearbeitet wird, eine minimale Zers. des Alkaloids. — 8. Die Sterilisation der wss. Cocainchlorhydratlsgg. im Autoklaven bei 110—120° kann in allen Gläsern unbedenklich vorgenommen werden, deren Alkalinität 3 cem $\frac{1}{100}$ n. Natronlauge pro 50 cem

Fl. nach einstündigem Erhitzen auf 120° nicht allzusehr übersteigt. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 474—80. 16/5. 526—31. 1/6.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Eduard Hotter, *Das Ergebnis zweijähriger Wiesendüngungsversuche*. Als Hauptergebnis der in 44 Wirtschaften vorgenommenen einfachen Düngungsvers. (Thomasmehl + Kainit gegenüber Ungedüngt) ist hervorzuheben, daß die Nachwrg. der Düngung im 2. Jahre eine sehr erhebliche und zum Teil größere war, als die Erstwirkung im Jahre der Düngung, und daß es vorteilhaft sein kann, die Wiesen nur alle 3—4 Jahre erneut zu düngen. Daneben ausgeführte Düngungen mit Kalk zeigten, daß die Kalkwrg. vielfach erst im 2. Jahre zum Ausdruck kommt, u. daß eine Gabe von Kalk allein nur wenig einträglich ist. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 521—30. Mai.) MACH.

A. Stutzer, *Düngungsversuche mit Kalksalpeter zu Tabak und zu Tomaten, ausgeführt 1907 in der Vegetationsanlage des agrikultur-chemischen Instituts zu Königsberg*. Nach den vorliegenden Gefäßverss. hat der *Kalksalpeter* bei *Tabak* wie bei *Tomaten* eine Wrg. gezeigt, die nicht wesentlich von der des *Chilesalpeters* verschieden war. Auch ist nach Vf. der Schluß zulässig, daß der *Kalksalpeter* die Brennbarkeit des *Tabaks* voraussichtlich nicht nachteilig beeinflussen wird. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 531—38. Mai.) MACH.

Frank T. Shutt, *Die befruchtende Wirkung des Schnees*. Frisch gefallener Schnee enthielt im Mittel mehrerer während eines Winters angestellter Unterss. 0,471 Tle. N in 1000000 Tln. Schnee, von denen 0,256 Tle. als freies NH_3 , 0,052 Tle. als Albuminoid- NH_3 und 0,163 Tle. als Nitrate und Nitrite vorhanden waren; es entspricht dies in Anbetracht der örtlichen Verhältnisse (Ottawa) einer Zufuhr von N auf 1 Acker von 0,912 engl. Pfund. Die Verss. sollen fortgesetzt u. erweitert werden. (Transactions of the Royal Society of Canada [3] 1. 35; Chem. News 97. 243—44. 22/5.) RÜHLE.

K. Andrlik und **J. Urban**, *Der Nährstoffverbrauch der Rübe im ersten Vegetationsjahre und seine Beziehungen zum Zuckergehalt der Wurzeln. II. Bericht*. Auf Grund ausgedehnter Verss. konnten Vf. feststellen, daß der Kaliverbrauch bei der Rübe im ersten Vegetationsjahre beeinflußt sein kann, durch Bodenbeschaffenheit, Düngung, Witterung u. Rübensamen. Unter günstigsten Bedingungen betrug der Minimalkaliverbrauch 156,9 kg auf 400 dz Rüben. In der Regel ist der Verbrauch ein höherer. Kaliumsalz- oder Stallmistdüngung erhöhen die Kaliumaufnahme. Der Kaliverbrauch hängt in verschiedenen Böden von der im Boden vorhandenen Menge oder der Pflanze zugänglichen Menge Kali ab. Die Größe der Wurzel- und Zuckerrate hängt nur bis zu einer gewissen Grenze vom Kaliverbrauch ab. Die zuckerbildende Kraft des Kalis ist der verbrauchten Menge nicht direkt proportional. Zur B. von 100 Tln. Zucker werden minimal 2,1, maximal 5,8 Tle. Kali verbraucht. Die Rübe lagert im Kraut einen größeren Kalianteil ab, als in der Wurzel. Bei größerem Kaliverbrauch scheidet sie in der Wurzel einen kleineren prozentuellen Anteil der Gesamtmenge aus und umgekehrt. In der Wurzel waren 41,5—32,1% des verbrauchten Kalis niedergelegt. Manche Samen setzen in der Wurzel mehr Kali ab, andere weniger. Für Fabrikzwecke ist die Rübe vorteilhafter, die in der Wurzel am wenigsten Kali ablagert. Umfangreiche Tabellen sind den Verss. bei-

gefügt. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 559—75. Juli. Prag. Versuchsstation f. Zuckerindustrie.) BRAHM.

F. Strohmer, H. Briem und O. Fallada, *Untersuchungen über das Abblättern der Zuckerrüben*. Nach einer historischen Einleitung teilen Vf. die Resultate eigener Verss. über den Einfluß des Abblätterns auf die Zus. der Rüben mit. Es wurde festgestellt, daß durch das vollständige Entblättern der Zuckerrüben sowohl die Gesamternte, als auch der Zuckerertrag herabgesetzt wird. Auch ein nur teilweises Entblättern ergab einen Ausfall in beiden Richtungen. Die unbedingte Schädigung ist am größten, wenn das Entlauben unmittelbar vor dem Eintritt jener Wachstumsperiode, in der die größte Zuckerbildung in den Blättern stattfindet, geschieht (Ende Juli, Anfang August), und daß der Wert des prozentischen Zuckergehaltes der genannten entblätternen Rüben hauptsächlich von dem Zeitpunkt abhängig ist, in dem die Pflanzen ihres Blattapp. beraubt werden. Ferner bewirkt ein frühzeitiges vollständiges Entblättern eine Erhöhung des Aschengehaltes und der Rohfaser in den Rüben. Entblättern zeigt fast dieselben Veränderungen wie bei Lichtmangel erwachsene Rüben. Durch das Entblättern wird ferner der Gesamttoxalsäuregehalt u. auch die wasserl. Oxalsäure wesentlich erhöht. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 37. 175—86. Juli. Chem.-techn. Versuchsstat. d. Zentralvereins f. Rübenzuckerindustrie.) BRAHM.

H. Uzel, *Mitteilung über Krankheiten und Feinde der Zuckerrübe in Böhmen im Jahre 1906*. Im Anschluß an eine frühere Mitteilung über Rüben nematoden (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 262; C. 1908. I. 1081) berichtet Vf. über Schädlinge und Krankheiten der Zuckerrübe, die an der dortigen phytopathologischen Abteilung festgestellt wurden. Es wurden beobachtet die Milbenspinne (*Tetranychus*), Wurzelbrand, Herzfäule, Trockenfäule, Drahtwürmer, die schwarze Blattlaus, ferner *Clasterosporium putrefaciens* und *Cercospora beticola*, zwei Pilze. Geringeren Schaden verursachen die Larven der Runkelfliege, Feldmäuse, Erdraupen und die Larven der Gartenhaarmücke (*Bibio hortulans*).

Verschiedene seltenere Schädlinge werden noch mitgeteilt, ebenso Schutzmaßregeln gegen einzelne derselben, die Resultate eines Übertragungsvers. des Pilzes *Rhizoctonia violacea* von der Zuckerrübe auf Luzerne u. Möhren u. die Resultate des Abstreifens des Zuckerrübenlaubes mit einem Fangnetz unter Angabe der dabei aufgefundenen Insekten. Diese Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 575—83. Juli. Prag. Versuchsstation f. Zuckerindustrie.)

BRAHM.

J. König und J. Schluckebier, *Über den Einfluß des Futterfettes auf das Körperfett bei Schweinen, mit besonderer Berücksichtigung des Verbleibs des Phytosterins*. Die Verss. bezwecken, die Ergebnisse früherer, von anderen Seiten angestellter Fütterungsverss., die kurz besprochen werden, zu erweitern, sowohl hinsichtlich der Arten des Futterfettes, als auch des Umfanges der Unterss. des Körperfettes, insbesondere aber auch hinsichtlich des Verbleibs des Futterphytosterins, das bis jetzt weder im Körperfett, noch in der Milch aufgefunden worden ist.

Zu den Verss. dienten 6—8-wöchige Schweine; je 2 wurden gefüttert mit Milch und Kartoffeln (78 Tage), Kartoffeln (70 Tage), Mais (90 Tage), Baumwollsaatmehl (52 Tage), Cocosnußkuchen (144 Tage), Sesamöl (70 Tage) und Fleischnahrungsmehl (73 Tage); ein Vers. mit Erdnußmehl mußte abgebrochen werden. Um die Freßlust anzuregen, mußten zum Teil Milch und Gerstenmehl als Beifutter gegeben werden. Die Fettgewebe des Rückens, des Kopfes, der Schinken, des Bauchspeckes und Flomenfettes wurden getrennt voneinander zerschnitten und auf dem Wasserbade

ausgelassen; die letzten Reste Fettes wurden den Geweben durch Ä. entzogen. Außerdem wurden Leber, Gehirn und Galle der Schweine der einzelnen Versuchsreihen zur Prüfung des Fettes auf Cholesterin gesammelt.

I. Untersuchung der Körperfette. Sie geschah durch Best. des F., der VZ., der Jodzahl und der Refraktometerzahl bei 40°; die beiden letzten Konstanten wurden sowohl vom Fett als auch dessen fl. Fettsäuren bestimmt. Die Ergebnisse der Unters. sind, daß der Einfluß der Futterfette auf die Körperfette unverkennbar ist, wie durch Vergleich mit dem Körperfette zweier Saugferkel festgestellt wurde; ferner, daß die einzelnen Körperfette im Mittel der 7 Versuchsreihen in ihren Konstanten keine wesentlichen Unterschiede zeigen, mit Ausnahme des Flomenfettes, dessen F. bedeutend höher (bei 41°) liegt, und dessen Jodzahl niedriger ist (58,2), als bei den anderen Fetten. Die Fette von allen 5 Körperteilen der mit Baumwollsaamenöl gefütterten Schweine zeigen eine positive HALPHENSche Rk. u. ebenso bei Fütterung mit Sesamöl eine positive BAUDOUIINSche Rk., die auch noch scharf bei der für die Unters. von Margarine vorgeschriebenen Verdünnung eintrat. Demnach verhält sich Sesamöl bei Schweinen und Milchkühen verschieden, denn bisher konnte der die BAUDOUIINSche Rk. gebende Stoff bei Fütterung von Sesamöl im Milchfett nicht nachgewiesen werden. — II. Der unverseifbare Anteil (Phytosterin oder Cholesterin) im Futter- und Kotfett. Es wurde das Futterfett der 7 Versuchsreihen u. das des entsprechenden Kotes, sowie Erbsenfett und Erbsenkotfett untersucht, außerdem Leber und Gehirn der Versuchstiere. Die Darst. des Phytosterins, bezw. Cholesterins geschah nach BÖMER (J. KÖNIG, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 3. Aufl., S. 534). Es ergab sich, daß das Kotfett stets mehr Unverseifbares enthielt als das Futterfett, worauf schon LÜHRIG hinweist (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 2. 484; C. 99. II. 215), und daß der nicht krystallisierende Anteil davon im Kotfett höher war als im Futterfett. Das Phytosterin und Cholesterin des Futters erschien im Kot zum Teil als Koprosterin, das nach NEUBERG (Ber. Dtach. Chem. Ges. 39. 1155; C. 1906. I. 1326) durch Reduktion hieraus entsteht. Bei Fütterung mit Baumwollsaatmehl und mit Sesammehl war die Menge des Unverseifbaren im Kote etwas geringer als im Futter. — III. Der unverseifbare Anteil der Körper- und Organfette. In den Körper- und Organfetten sämtlicher Versuchstiere ließ sich entsprechend den bisherigen Erfahrungen nur Cholesterin nachweisen. Demnach ist die Phytosterinacetatprobe von BÖMER nach wie vor zum Nachweise von Verfälschungen tierischer Fette mit pflanzlichen Fetten zu benutzen. Wegen der Einzelheiten der sämtlichen Verss. muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 641—61. 1/6. Münster i. W.) RÜHLE.

Analytische Chemie.

Emil Hatschek, *Der Mechanismus des Filtrierens*. Vf. erörtert den Einfluß der relativen Größen der zu filtrierenden Teilchen und der Filteröffnungen auf das Filtrieren, sowie die Beziehung zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Druck und bespricht im Anschluß hieran die verschiedenen Arten von Filtern u. das Verhalten mehrerer Ndd., an der Hand ihrer mkr. Photographien, beim Filtrieren. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 538—44. 15/6. [4/5.*] London Section.) FRANZ.

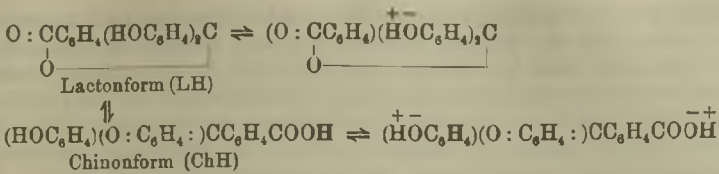
P. Jégou, *Apparatur zur Untersuchung der Empfindlichkeit von elektrolytischen Anzeigern*. Es wird die Apparatur beschrieben, mit deren Hilfe die von BRANLY (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 527; C. 1908. I. 1513) mitgeteilten Resultate über die Steigerung der Empfindlichkeit von elektrolytischen Anzeigern durch

Wärme erzielt wurden. Es ist schwierig, zu verschiedenen Zeiten an das Ohr gelangende Telephontöne in bezug auf ihre Stärke zu vergleichen. Exaktere Vergleiche ermöglicht die objektive Methode des Vfs. Die dünne Drahtwicklung eines kleinen Transformators wird an Stelle des Telephons in Serie mit dem elektrolitischen Anzeiger, der stärkere Draht in Serie mit den Telephonempfängern geschaltet. Die beiden Wicklungen lassen sich längs einer Noniusskala gegeneinander verschieben. Man verschiebt so lange, bis das Geräusch in den Telephonen vollständig verstummt, und liest ab. Eine Steigerung der Empfindlichkeit des Anzeigers läßt sich leicht dadurch erkennen, daß sich die Stelle des Tonminimums verschiebt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1256—58. 15/6.*.) BRILL.

S. W. Parr, *Über die Parrsche Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Steinkohlen.* Der hauptsächlichste Inhalt dieser Abhandlung ist nach Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1606; C. 1908. I. 165 referiert worden. Hervorzuheben wäre noch folgendes: In Amerika ist zur Darst. von H_2O - und CO_2 -freiem, sehr gleichmäßigem *Natriumperoxyd* ein besonderes Verbrennungsverf. vereinbart. Das Prod. wird luftdicht versiegelt in Zinnbüchsen von solcher Größe *aufbewahrt*, daß der ganze Inhalt auf einmal in den Glasbehälter entleert werden kann, aus dem es weiter verwendet wird. Zum Verschuß eignet sich nur ein Krug mit Hebelverschuß, ähnlich dem der Bierflaschen. — Peroxyd, welches das geringste Volumen an disponiblen O entwickelt, ergibt auch eine höhere Wärmeziffer; es hat Feuchtigkeit absorbiert, die Formel $Na_2O_2 \cdot 2H_2O$ angenommen und gibt bei der Verbrennung eine Wärmeentw. — Bestes *Naphthalin* von MERCK und KAHLBAUM enthält 0,16, resp. 0,13% S. — Ursachen der Explosionen der Bombe können sein: a) Überladung an Brennstoffen; die Sicherheitsgrenze scheint bei ungefähr 1,5 g Verbrennungszuschlag zu 10 g Na_2O_2 zu liegen; oder es wird die gebräuchliche Menge von $\frac{1}{2}$ g brennbarer Stoffe auf das Na_2O_2 geschüttet und die M. nur oberflächlich, statt durch Schütteln gründlich gemischt. — b) Ein lose eingeschraubtes oder fehlerhaftes Gasrohr. Die Enden der Patrone müssen ordentlich versiegelt u. festgehalten werden; unter und über dem Gasrohr muß vollständige Berührung zwischen W. und Metall bestehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 970—76. 15/5. [23/1.] Univ. von Illinois.) BLOCH.

G. Romijn, *Die biologische Beurteilung des Wassers nach Flora und Fauna.* Eine Besprechung der im Trinkwasser vorkommenden Pflanzen und Tiere und der Mittel zu ihrer Best., Aufstellung von Leitsätzen über die Bedeutung der biologischen Trinkwasseruntersuchung u. Literaturübersicht. (Erster Bericht zur Konferenz der Nahrungsmittelchemiker am 15. Juli 1908 in Zaandam. Beilage zu Chemisch Weekblad 30/5. 1908. 20 Seiten.) LEIMBACH.

H. Noll, *Zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure im Wasser.* Nach G. Lunge. Vf. will seine Korrektur (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 640; C. 1908. I. 1739) des LUNGESchen Verf. nur für Wässer mit höherem Eisengehalt befürworten, z. B. für Wässer mit 50 mg Fe_2O_3 und mehr in 1 l, die Vf. wiederholt untersucht hat, und die sich, wenn ihre sonstigen Eigenschaften nicht dagegen sprechen, nach ihrer Enteisung als Gebrauchswässer verwenden lassen. Der Ansicht LUNGES (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 833; C. 1908. I. 2201), daß nach dessen Verf. bei gewöhnlichen Trink- und Gebrauchswässern keine Fehler entstehen könnten, kann Vf. nicht durchaus beistimmen, da z. B. bei einem Gehalt von 20 mg Fe_2O_3 in 1 l die temporäre Härte hiernach um $1,4^\circ$ zu hoch gefunden würde. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1455—56. 3/7. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst. Direktor: Prof. Dr. DUNBAR.) RÜHLE.



Unter Berücksichtigung der vom Vf. für die Affinitätskonstanten tautomerer Verb. entwickelten Gesichtspunkte (Amer. Chem. Journ. 33. 1; C. 1907. II. 1172) wird die Affinitätskonstante so genau, als es mittels der jetzigen experimentellen Methoden möglich ist, durch die von der STIEGLITZschen sehr verschiedene

Gleichung: $\frac{(C_{LH} + C_{CHH}) \times C_H}{(C_{LH_1} + C_{CHH_1})} = \frac{K_2 + K_1 K_3}{1 + K_3} = K$ wiedergegeben. Die

STIEGLITZsche Gleichung gibt nicht nur nicht die Affinitätskonstante des Phenolphthaleins wieder, sondern zeigt auch nicht die Tendenz des Phenolphthaleins zur Bildung roter Salze, und zwar deshalb, weil sie nur die Tendenz zur Bil-

dung eines Salzes $(\text{MOOCC}_6\text{H}_4)(\text{HOC}_6\text{H}_4)\text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$ wiedergibt, welches nicht das

hauptsächlich in Betracht kommende gefärbte Salz $(\text{MOOCC}_6\text{H}_4)(\text{MOC}_6\text{H}_4)\text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$

ist. Die vom Vf. entwickelten Anschauungen über tautomere SS. u. Salze machen nicht nur die beim Phenolphthalein, Fluorescein etc. auftretenden Farbänderungen leichter verständlich, sondern erklären es auch, daß verschiedenartige Ester gebildet werden, wenn Alkylhalogenide auf die Salze solcher Verb. einwirken. (Amer. Chem. Journ. 39. 528—46. April. [6/3.] JOHNS HOPKINS UNIV.) ALEXANDER.

H. J. Hamburger, J. F. de Boer und G. A. Kalverkamp, *Injektionen mit Eiweiß- und Serumtusche zu mikroskopischen Zwecken.* Auf Grund eingehender Vers. mit kaltflüssigen Injektionsmassen zur Herst. histologischer Präparate empfehlen Vf. eine Mischung von filtrierter Hühnereiweißlg. mit GÜNTHER WAGNERscher flüssiger Perlusche im Verhältnis 1 + 1. An Stelle von Eiweiß kann auch Blutsrum (3 Vol. Serum + 2 Vol. Perlusche) genommen werden. Das Blutsrum braucht nicht von derselben Tierspezies zu stammen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 1—3. 23/6. [17/3.] Groningen. Univ. Physiol. Lab.) BRAHM.

C. Francis Bödecker, *Celloidinentkalkungs- und -entkieselungsmethode.* Zur Entkalkung und Entkieselung von Objekten, die wenig organische Substanz enthalten, empfiehlt Vf. ein Verf., das darauf beruht, daß Celloidin, sobald die S. die anorganischen Substanzen gelöst hat, an deren Platz tritt und die feinen organischen Strukturen vor dem Zusammenfallen schützt. Die Ausführung der Celloidinentkalkungsmethode geschieht in nachfolgender Weise. Nach Fixierung passiert das Präparat folgende Fl.: A. 40%ig. 1 Stde., A. 70%ig. 1/2 Stde., A. 96%ig. 1/2 Stde., absol. A. 12 Stdn., Ä. und absol. A. 1 Stde., dünnes Celloidin 12 Stdn., säuerliches Celloidin 1 Woche bis 2 Monate. Nachdem die Entkalkung vollzogen ist, wird ein Block ausgeschnitten in der Weise, daß man einen 3 mm breiten Rand Celloidin um das Präparat herum mitsamt demselben heraushebt. Der Block geht nun weiter durch A. 70%ig. 6 Stdn., A. 40%ig. 2 Stdn., 5%ig. wss. Alaunlg. 12 Stdn., fließendes W. 12 Stdn., A. 40%ig. 1 Stde., A. 70%ig. 1/2 Stde., A. 96%ig. 1/2 Stde., absol. A. 10 Minuten, Carbonsäurekristalle 1/3, Chlf. 2/3 oder Anilin 2/3 12—24 Stdn. Das Anilin oder Carbonsäure und Chlf. muß mehrere Male gewechselt werden so lange, bis das Präparat durchsichtig erscheint,

dann wird dem vorhandenen Volumen ein gleiches Quantum Chlf. zugesetzt und 6 Stdn. stehen gelassen. Endlich wird das Präparat 12 Stdn. in reines Chlf. gebracht. Dann auf dem Paraffinofen mit Chlf. und Paraffin 6 Stdn. zusammengebracht, im Paraffinofen 6 Stdn. in weiches Paraffin vom F. 45° und 12 Stdn. in hartes Paraffin vom F. 58° gebracht. Die Zeitdauer, während der das Präparat in den verschiedenen Reagenzien verweilt, variiert nach Größe und Durchlässigkeit des Objektes. Obige Angaben gelten für ein Präparat von 2 mm Stärke u. 4 mm Länge und Breite. Um 50 ccm saures Celloidin herzustellen, nimmt man 5 ccm HNO₃, die mit 20 ccm Ä. und absol. A. verdünnt ist, und fügt diese Mischung unter Umrühren tropfenweise zu 30 ccm Celloidin. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 21—29. 23/6. [28/4.] Berlin.) BRAHM.

A. Breckner, *Zur doppelten Einbettung in Celloidin und Paraffin*. Vf. empfiehlt zur Einbettung von kleinen Objekten, Plankton, eine Kombination von Celloidin u. Paraffin. Die wie für die gewöhnliche Paraffineinbettung vorbereiteten Objekte bringt man aus dem absol. A. in eine 2—3%ig. Celloidinlg. (5 g lufttrockenes Celloidin werden in 100 g absol. A. und 100 g Ä. gelöst). Je nach Größe verbleiben die Objekte mehrere Stunden bis Tage in dieser Lsg. Sodann werden dieselben 5—10 Stdn. in Chlf. gebracht, dann in Bzl., dann in angewärmtes Bzl., das Paraffin aufgelöst enthält, und dann in reines geschmolzenes Paraffin mehrere Stunden bis zur vollkommenen Durchtränkung. Die Schnitte werden wie gewöhnliche Paraffinschnitte behandelt. Die neue kombinierte Methode vereinigt alle Vorteile einer reinen Paraffineinbettung und mehrere des Celloidins. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 29—32. 23/6. [1/4.] Kiel. Univ. Zoolog. Inst.) BRAHM.

Wera Dantschakow, *Zur Herstellung der Celloidinserien*. Da die Celloidineinbettung sowohl für Gewebe des erwachsenen Organismus, als auch in der Embryologie erfolgreich gebraucht wurde, teilt Verfasserin eine Methode zur Herst. von tadellosen Celloidinschnittserien mit, die im Prinzip der RUBASCHKINschen Methode ähnelt, aber durch einige praktische Modifikationen verbessert ist. Die Ausführung geschieht in nachstehender Weise. Das in Celloidin eingebettete und in 75%igen A. aufbewahrte Objekt wird in 55—60%igem A. geschnitten und die Schnitte schon auf der Klinge mit dem Pinsel ausgerollt. Bis eine genügende Anzahl Schnitte vorhanden sind, bleiben dieselben in bestimmter Reihenfolge auf dem Messer liegen. Dann werden dieselben mit einem breiten, biegsamen Spatel einzeln oder zu mehreren auf den mit Eiweiß beschickten Objektträger gebracht. Der Überfluß des A. wird entfernt, und die Schnitte werden dadurch geglättet, daß man sie mit 4fach zusammengefaltetem Filtrierpapier fest an das Glas andrückt. Dann tröpfelt man auf die Schnitte eine Mischung von 2 Tln. Nelkenöl und 1 Tl. Anilin und läßt 1—2 Minuten einwirken, bis die Schnitte gänzlich aufgeheilt sind. Das Öl wird dann abgegossen, die Schnitte nochmals mit Filtrierpapier angepreßt und der Objektträger in 96%igen A. gelegt. Dann folgt nochmaliges Einlegen in 96%igen A., absol. A., A.Ä., absol. A., 96%igen A., 75%igen A. und dann in W. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 32—37. 23/6. [10/4.] Moskau. Kaiserl. Univ. Histol. Inst.) BRAHM.

L. Neumayer, *Zur Technik der Celloidineinbettung*. Behufs Anwendung eines möglichst wasserfreien Einbettungsmaterials bei der Celloidineinbettung empfiehlt Vf. das Einbringen der einzubettenden Objekte, die sich in einem Glasschälchen befinden, in einen Exsiccator, der mit gebranntem CuSO₄ und absol. A. beschickt ist. Auch Calciumcarbid eignet sich zur Entwässerung. Bei mehreren Objekten empfiehlt sich die Benutzung von Wägegläsern mit eingeschliffenem Stöpsel. Das

verwendete Celloidin zeigt bei diesem Verf. keinerlei Trübung, vorausgesetzt, daß die Objekte vor dem Einbringen wasserfrei waren. Nach der Einbettung kommen die Stücke auf einen Stabilitblock, werden mit der dicksten Celloidinlsg. überschichtet und 15—20 Minuten unter einer Glasglocke der Luft und 30 Minuten den Dämpfen 70—80%igen A. ausgesetzt und dann in 70—80%igen A. durchgehärtet. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 38—41. 23/6. [15/4.] München.) BBAHM.

Birger Carlson und Julius Gelhaar, Über Chlorit und Hypochlorit in Chloraten, deren Nachweis und quantitative Bestimmung. Da die von GARTENMEISTER (Chem.-Ztg. 31. 174; C. 1907. I. 1565) vorgeschlagene Prüfung sehr ungleichmäßige Ergebnisse liefert und fast in jedem, selbst reinstem Chlorat Chlorit und Hypochlorit anzeigt, haben Vff. eine genaue Vorschrift für Vornahme der Prüfung ausgearbeitet. Sie beruht darauf, daß *unterchlorige Säure* und ihre Salze in alkal., neutraler oder saurer Lsg. sofort mit Jodkaliumstärke Blaufärbung geben, *chlorige Säure* und ihre Salze aber nur in saurer Lsg.; es genügt der kleinste Überschuß an S., um die Rk. sofort auszulösen.

I. Qualitativer Nachweis: Eine Lsg. von 5 g Chlorat in 100 cem k. W. wird mit einem Tropfen Jodkaliumstärke versetzt. Tritt Blaufärbung nicht sofort ein, so ist Hypochlorit nicht zugegen; tritt eine solche auch nach Zusatz von 2 cem $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 nicht sogleich ein, so ist außerdem auch Chlorit nicht vorhanden. Die Rk. ist sehr genau; es geben noch 0,000002% Hypochlorit oder Chlorit in der Lsg. nach einigen Minuten eine schwache Bläuung, die bei letzterem etwas träger als bei ersterem eintritt; dies entspricht unter den Verhältnissen des Vers. etwa 0,00004% Hypochlorit oder Chlorit im Chlorate. Die Erkennung der Blaufärbung bei großen Verdünnungen wird erleichtert durch den Farbensschlag, der beim Zurücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat vor sich geht.

II. Quantitative Bestimmung. Nach vorstehendem Verf. kann Chlorit qualitativ nicht neben Hypochlorit nachgewiesen werden, wohl aber durch quantitative Best. Zu dem Zwecke ist letzteres zunächst, wie üblich, mit $\frac{1}{10}$ -n. As_2O_3 u. Zurücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. zu bestimmen; zur darauffolgenden Best. des Chlorits eignet sich die für reines Chlorit brauchbare Best. mit KJ in schwefelsaurer Lsg. u. Titrieren des Jods mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat nicht besonders, wohl aber ist dies hinreichend genau mit Indigo möglich. Hierzu dient eine Lsg. von etwa 6 g indigoschwefelsaurem Natrium in 1 l und eine etwa $\frac{1}{20}$ -n. Thiosulfatlsg., gegen eine jodometrisch bestimmte Chloritlsg. eingestellt. Zu der zu untersuchenden Chloratlsg. wird zunächst die dem zuvor besonders ermittelten Gehalte an Hypochlorit entsprechende Menge As_2O_3 zugefügt, dann auf 250 cem verd., wenn nötig, mit H_2SO_4 schwach angesäuert und bei 95° schnell mit der Indigolsg. titriert.

Nach den vorstehenden Verff. haben Vff. verschiedene Handelschlorate untersucht, ohne je Spuren von Hypochloriten und Chloriten finden zu können. Beide Verbb. kommen demnach in Handelschloraten wohl nie vor, so daß die von GARTENMEISTER (l. c.) empfohlene Prüfung in der Ausführung der Vff. überflüssig erscheint, und auch die Ausführungen von COULERU (Chem.-Ztg. 31. 217; C. 1907. I. 1566) gegenstandslos werden. (Chem.-Ztg. 32. 604—5. 24/6. 633—34. 1/7. Mänsbo, [Schweden].) RÜHLE.

G. Misson, Colorimetrische Phosphorbestimmung im Stahl. Verd. Lsgg. von P und Vd in HNO_3 geben in der Kälte mit Ammoniummolybdat eine orangegelbe Färbung, der Stärke der vorhandenen Menge P entsprechend. Es wird 1 g Stahl in 20 cem HNO_3 (1,20) gel., nach dem Aufkochen mit 10 cem $KMnO_4$ (8 g auf 1 l) mit 10 cem H_2O_2 (Lösen des Manganoxys), und hierauf mit 10 cem Vd-Lsg. versetzt und das H_2O_2 durch Aufkochen vertrieben. Nach dem Abkühlen wird auf

60–65 ccm verd., mit 10 ccm Ammoniummolybdatslg. (10%ig) versetzt und auf 80 ccm ergänzt. Nach 2–3 Minuten wird die entstandene Färbung mit solchen von Normalstäben verglichen. Ein Vers. ist in 10 Minuten auszuführen. (Chem.-Ztg. **32** 633. 1/7. Seraing. Lab. COCKERILL.) RÜHLE.

W. Moeller, Zur titrimetrischen Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten. Das von KOHN (Chem.-Ztg. **32** 475; C. 1908. I. 2205) vorgeschlagene Verf. gibt an wasserlöslicher P_2O_5 durchschnittlich 0,1–0,4% zu wenig; der Mindergehalt richtet sich nach den Rohstoffen, aus denen das untersuchte Superphosphat hergestellt wurde, und steigt mit deren Eisen- und Tonerdegehalt, da die sauren Eisen- und Tonerdephosphate zum Teil mittitriert werden; demnach ist er bei Floridasuperphosphaten am höchsten, bei Ozeansuperphosphaten am niedrigsten. Da sich durch Verwendung zweier Indicatoren die durch geringes Übertitrieren bedingten Fehlerquellen zum Teil ausgleichen, so kann das KOHNsche Verf. in einigen Fällen höhere Werte als das Citratverf. u. in vielen Fällen, bei Superphosphaten mit geringem Eisengehalte, richtige Werte geben. Das Verf. ist demnach höchstens als Betriebsverf. brauchbar, nicht aber zur Wertbest. von Superphosphaten im Handel. (Chem.-Ztg. **32** 631–32. 1/7. Memel.) RÜHLE.

Marcel Guedras, Bestimmung des Arsens in Eisenerzen. In einem Kolben von 500 ccm Inhalt werden 1 g des feinst gepulverten Erzes und 5 g $SnCl_2$ mit etwa 150 ccm HCl gekocht und das Destillat in einer gradierten Vorlage von 100 ccm Inhalt, die 50 ccm W. enthält, aufgefangen. Die Dest. wird abgebrochen, wenn 40 ccm übergegangen sind. Im Destillat wird das $AsCl_3$ nach dem Neutralisieren und schwachem Ansäuern und Zusatz einiger Gramme Natriumbicarbonat, wie üblich, mit Jod titriert. Nach diesem Verf. werden selbst die härtesten Erze in einigen Minuten zers. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 251–52. 28/6.) RÜHLE.

E. Salkowski, Über den Nachweis des Arsens im Harn. Statt des üblichen Oxydationsverf. mit HCl + $KClO_3$ benutzt Vf. folgende Methoden. 1. Schmelzverfahren. Der Harn (untersucht wurden nur Kaninchenharn) wird bei neutraler Rk. eingedampft, mit ca. 150 ccm A. extrahiert, filtriert, der Alkoholauszug verdunstet, auf den h. Rückstand 12–15 ccm HNO_3 (D. 1,48) gegossen und eingedampft. Der gelbliche Rückstand unter Zusatz von K_2CO_3 in W. gel., die trübe Lsg. in eine Platinschale gebracht, auf Wasserbad auf ein kleines Volumen eingedampft, dazu 15 g Salpetermischung (2 Tle. KNO_3 , 1 Tl. Na_2CO_3), welche die Fl. ganz aufsaugt, Schmelzen. Die Schmelze in W. gel., filtriert, Filtrat im Kolben mit H_2SO_4 angesäuert, zur Entfernung von CO_2 und salpetriger S. gekocht, eingedampft, mit Ä. gefällt, die alkoh. Lsg. abfiltriert, eingedampft, der Rückstand mit W. in den Kjeldahlkolben, 8–10 ccm konz. H_2SO_4 hinzugesetzt, ca. 1 Stde. erhitzt, nach dem Erkalten W. hinzugesetzt. Die schwefelsaure Lsg. in den MARSHSchen App. 2. Modifiziertes A. NEUMANNSches Verfahren. Die Unterschiede gegen das NEUMANNsche Verf. bestehen im folgenden. Es wird nicht der eingedampfte Harn selbst oxydiert, sondern der Abdampfrückstand des Alkoholauszuges. Es wird eine HNO_3 von D. 1,48 angewandt und diese zunächst für sich allein angewendet, indem man 15 ccm derselben (für die Tagesquantität Harn eines Kaninchens) direkt in die noch h. Schale gießt („Voroxydation“). Die H_2SO_4 (10 ccm) wird erst nachträglich hinzugesetzt, nachdem die salpetersaure Lsg. in den Kolben gebracht wird. Es wird nicht ein H_2SO_4 – HNO_3 -Gemisch nachtropfen gelassen, sondern nur einmal mit der Pipette je $\frac{1}{2}$ ccm HNO_3 von D. 1,48 hinzugesetzt. — Bei Ggw. von arseniger S., bezw. arsenigsaurem Alkali ist (beim stark alkal. reagierenden Kaninchenharn) das Arsen nicht im Alkoholauszug, sondern im Nd. zu suchen; dies gilt für

ionisiertes As überhaupt, welches sich somit auf diesem Wege von organisch gebundenem unterscheiden läßt. — Was die Best. des As nach MARSH anlangt, so ist zu bemerken, daß Ggw. von HNO_3 und Nitraten störend wirkt, geringe Mengen von gleichzeitig mit dem H sich entwickelnden H_2S den direkten Nachweis von zu Kaninchenharn zugesetzter arseniger S. vereiteln. Über viele Einzelheiten cf. Original. (Ztschr. f. physiolog. Ch. 56. 95—114. 11/6. [26/4.] Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. d. Univ.) BONA.

O. Brunck, *Metallanalyse*. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete. (Chem.-Ztg. 32. 549—50. 6/6. 562—64. 10/6.) BLOCH.

H. Wdowiszewski, *Zur Bestimmung des Nickels im Nickelstahl und Chromnickelstahl mit Dimethylglyoxim*. Man löst 1 g Ni- oder Chromnickelstahlspäne in einem Becherglas unter Erwärmen auf dem Sandbade in 15 ccm HCl (D. 1,124), fügt tropfenweise HNO_3 (D. 1,4) hinzu, bis die Farbe der Lsg. von Schwarz in Rot übergegangen ist, kocht zur Entfernung des Cl noch kurze Zeit, läßt erkalten und schüttelt zur Entfernung des Fe im ROTHSchen Scheideapp. mit Ä. + Aceton viermal aus. Die in ein Becherglas überführte, Fe-freie Lsg. wird jetzt mit h. W. auf ca. 100 ccm verd., stark ammoniakal. gemacht, bei Ggw. von Cr außerdem mit 0,5—1 g Weinsäure und nötigenfalls 5—10 ccm gesättigter NH_4Cl -Lsg. versetzt, bis fast zum Sieden erwärmt, vom ausgeschiedenen Mn abfiltriert, wiederum erwärmt, und nunmehr das Ni mit 1%,ig. alkon. Dimethylglyoximlg. unter Umrühren und Erwärmen niedergeschlagen. Den Ni-Oxim-Nd. filtriert man ab, wäscht mit h. W. aus, bringt ihn in einen tarierten Pt- oder Porzellantiiegel, versascht, glüht u. wägt. — Um eine Sublimation des Ni-Oxims zu verhindern, wird der auf dem Filter gesammelte Nd. mit den Filterrändern zugedeckt, der so gebildete Kegel in ein zweites, mit W. befeuchtetes Filter gelegt, eingewickelt u. zu einem zylindrischen Kuchen zusammengedrückt; auch muß das Verkohlen des Filters langsam vorgenommen werden. (Stahl u. Eisen 28. 960—61. 1/7.) HENLE.

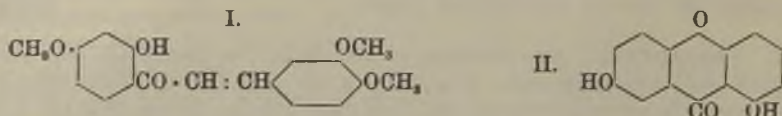
Ed. Defacqz, *Über eine neue Methode zur Trennung der Kieselsäure und des Wolframsäureanhydrids*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 848; C. 1907. II. 24.) Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß SiO_2 zwischen 600 u. 900° durch H nicht reduziert wird u. mit Cl keine Verb. eingeht, während WO_3 unter den gleichen Bedingungen durch H zu einer niederen Oxydationsstufe u. selbst zu Metall reduziert und alsdann durch Cl leicht in Hexachlorid oder Oxychlorid verwandelt wird. Die Arbeitsweise ergibt sich hieraus von selbst. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1319—20. [22/6.]) DÜSTERBEHN.

T. Warynski und B. Mdivani, *Stannimetrische Bestimmung der Vanadinsäure*. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 209. 15/6. — C. 1908. II. 202.) DITTRICH.

T. Warynski und A. Mdivani, *Gleichzeitige Bestimmung von Eisen und Vanadin auf volumetrischem Wege*. Zur Best. von Eisen und Vanadin titrieren Vff. in einem aliquoten Teil der Lsg. Eisen + Vanadin, wenn ersteres als Ferrisalz, letzteres als Vanadinsäure vorhanden ist, mittels Stannochlorid (s. vorst. Ref.), einen anderen Teil der Lsg. destillieren sie nach BUNSEN u. MOHR mit überschüssiger Salzsäure, fangen das durch die Einw. der Vanadinsäure frei gewordene Chlor in KJ -Lsg. auf und titrieren das angeschriebene Jod mit Thiosulfat; die Differenz beider Bestat. ergibt den Eisengehalt. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 210—12. 15/6. Genf. Univ.-Lab.) DITTRICH.

Th. Zerewitinow, *Quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in orga-*

nischen Verbindungen. Die Anwendbarkeit der Methode der *Best. von Hydroxylgruppen mittels Methylmagnesiumjodid* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2023; C. 1907. II. 97) wurde bei einigen Vertretern der Flavongruppe festgestellt. Das Verf. gestattet (eventuell unter kleinen Abänderungen) nicht nur die Hydroxylzahl, sondern überhaupt die Zahl aktiver Wasserstoffatome in organischen Molekülen zu ermitteln. Vorläufig ist dies für den Wasserstoff der Sulphydryl-, der Imid- und der Amidgruppe, sowie einiger tautomerer Verb. nachgewiesen worden. — Mit Hilfe von Methylmagnesiumjodid fand man für das *2'-Oxy-4',3,4-trimethoxychalkon* (I.) 1 OH und für das *Euxanthon* (II.) 2 OH; es reagiert also auch das in o-Stellung stehende



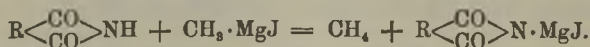
OH quantitativ mit CH_3MgJ . — Auch Polyhydroxylderivate des Flavons, nämlich Chrysin (1,3-Oxyflavon), Fisetin (3,3',4'-Oxyflavonol) und Morin (1,3,2',4'-Oxyflavonol) reagieren mit sämtlichen vorhandenen OH-Gruppen.

Desgleichen gab die *Best. der Hydroxyle in Hämatoxylin, Brasilin und Hämatein* Zahlen, die der v. KOSTANECKISCHEN Formel vollkommen entsprechen. — Bisweilen findet man bei der Ausführung der Methode zu hohe Werte, was seinen Grund darin hat, daß die durch die Rk. hervorgerufene Temperaturerhöhung die Einw. von CH_3MgJ auf Pyridin, welche sich unter Gasbildung abspielt, beschleunigt. Zur Vermeidung dieses Übelstandes muß man das Rk.-Gemisch so lange energisch umschütteln, wie das Hg im Meßapp. noch rasch sinkt; sobald es beginnt, langsam zu fallen, kühlt man mit W.

In derselben Weise läßt sich die *quantitative Best. der Sulphydrylgruppen* ausführen: $\text{R}\cdot\text{SH} + \text{CH}_3\cdot\text{MgJ} = \text{CH}_4 + \text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{MgJ}$. Es wurden untersucht Propyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Benzylmercaptan, sowie Thiophenol. Als Lösungsmittel für die *Mercaptane* kam sowohl Amyläther wie auch Pyridin zur Anwendung. — Nach SUDBOROUGH und HIBBERT (C. 1904. H. 415) reagieren primäre Amine mit CH_3MgJ in Amyläther bei gewöhnlicher Temperatur nach:

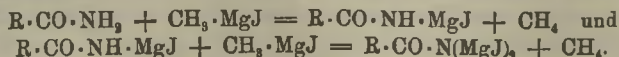


bei höherer Temperatur: $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{MgJ} + \text{CH}_3\cdot\text{MgJ} = \text{CH}_4 + \text{R}\cdot\text{N}(\text{MgJ})_2$. — Die sekundären Amine scheiden in der Kälte wie in der Wärme ein CH_4 -Molekül aus: $\text{CH}_3\text{MgJ} + (\text{R})(\text{R}')\text{NH} = \text{CH}_4 + (\text{R})(\text{R}')\text{N}\cdot\text{MgJ}$. Tertiäre Amine liefern überhaupt kein Gas. — Die *quantitative Best. der Imid- und Amidgruppen* wurde in Pyridin ausgeführt. — Analog den sekundären Aminen reagieren die Säureimide; sie liefern in der Kälte wie beim Erhitzen nur 1 Mol. CH_4 für jede NH -Gruppe:



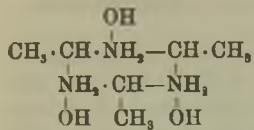
Man arbeitet bei der *Best. des aktiven H* in Imidverb. ebenso wie bei der OH-*Best.*; untersucht wurden: Succinimid, Glutarimid, Diäthylloxamid, Phthalimid, Oxalanilid, Benzoyl-o-tolidin und Diphenylharnstoff.

Wie die primären Amine reagieren auch die Säureamide, d. h. in der Kälte mit 1 H-Atom, während beim Erhitzen auch das zweite H-Atom der NH_2 -Gruppe in Rk. tritt:



Brauchbare Resultate erhält man jedoch nur bei Beachtung gewisser Vorsichts-

maßregeln. Im ersten Stadium ist durch gehörige Kühlung dafür zu sorgen, daß die Temp. beim Zusammenbringen von CH_3MgJ u. Pyridin nicht wesentlich steigt, da sonst auch das zweite H-Atom der Amidgruppe zum Teil in Rk. treten könnte; in der Regel genügt Schütteln in W. von Zimmertemperatur. Das zweite Stadium der Rk. wird dadurch kompliziert, daß die Mg-Lsg. mit Pyridin in der Wärme eine gewisse Menge Gas entwickelt. Um den hierdurch entstehenden Fehler zu eliminieren, bestimmt man diese Gasmenge in einem besonderen, blinden Vers. und bringt sie von der beim eigentlichen Vers. gefundenen in Abzug. Untersucht wurden Acetamid, Trichloracetamid, Thioacetamid, Oxamäthan, Benzamid, Malonamid, Urethan u. Aldehydammoniak. — Das auch in Amyläther l. Urethan lieferte in diesem Lösungsmittel denselben Wert wie in Pyridin. — *Trichloracetamid* bildet insofern eine Ausnahme, als es schon in der Kälte mit beiden H-Atomen reagiert. — Das Verhalten des *Aldehydammoniaks* (trimolekular), das in der Kälte mit 2,



beim Erhitzen mit 3 H-Atomen reagiert, würde sich vielleicht durch nebenstehende Formel erklären lassen. — Recht eigentümlich verhalten sich *Harnstoff*, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, und *Thioharnstoff*, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, die nach der allgemeinen Regel in der Kälte mit 2 H, beim Erhitzen mit 4 H reagieren müßten. Es zeigt sich, daß in der Kälte zwar

2 H in Rk. treten; in der Wärme jedoch lassen sich nur 3 H nachweisen. *Phenylthioharnstoff*, *Phenylharnstoff* und *Menthonsemicarbazon*, die das letztgenannte Verhalten zeigen müßten, reagieren aber kalt und warm nur mit 2 H. — *Symm. Diphenylcarbamid* reagiert mit seinen 2 H-Atomen schon in der Kälte. — Bei den Verbb. also, welche 2 NH_2 oder 1 NH_2 und 1 NH an einem C-Atom enthalten, entzieht sich ein aktives H-Atom der Einw. des CH_3MgJ . — *Tautomere Verbindungen* reagieren bei 100° mit einem H-Atom (auch Acetylaceton und Benzoylaceton). — In der *Malonsäure* treten nicht nur die 2 H-Atome der Carboxylgruppen, sondern auch 1 H der Methylengruppe in Rk.; letzteres ist auch beim Malonsäureester der Fall. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2233—43. 27/6. [16/6.] Moskau. Chem. Lab. d. Kais. Techn. Hochschule.)

JOST.

Carl G. Schwalbe, *Zur Hydratwasserbestimmung in Cellulosematerialien*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 20. 2166; 21. 400; C. 1908. I. 1264. 1336.) Die Toluolmethode wie die Schnelldest. im Metallapp. mit Toluol und Petroleum sind für die Best. von Hydratwasser unbrauchbar. Dagegen läßt sich eine etwaige Hydratisierung der Cellulose auf rein chemischem Wege quantitativ bestimmen, indem nämlich bei gleichlanger *Hydrolyse* einer normalen u. einer Hydratcellulose letztere größere Mengen Zucker ergibt. Man kocht ca. 3 g der zu untersuchenden mercerisierten Cellulose mit 250 ccm 5%ig. H_2SO_4 $\frac{1}{4}$ Stde. im Rührkolben, neutralisiert mit der erforderlichen Menge NaOH in 25 ccm W., gibt 100 ccm FEHLING'sche Lsg. zu und bestimmt das Cu elektrolytisch. Bei einem Vers. betrug z. B. die Kupferzahl nach der Hydrolyse bei nicht mercerisierter Cellulose 3,3, bei mercerisierter 6,9. Diese neue Schnellmethode der Hydrolyse scheint die Erkennung verschiedener Hydratzustände zu gestatten. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1321—23. 12/6. [26/5.] Darmstadt.)

HÖHN.

B. Tollens und F. Rorive, *Über Farben- und Spektralreaktionen der Zuckerarten mit Naphthoresorcin und Salzsäure*. Ähnlich wie mit Phloroglucin, Orcin u. Resorcin geben die Zuckerarten auch mit Naphthoresorcin besondere *Spektral- und Farbreaktionen*, wenn man sie bei Ggw. dieser Substanz mit Salzsäure erwärmt u. event. den entstandenen „Absatz“ in A. löst. Die einzelnen Zuckerarten zeigen dabei folgendes Verhalten: Die aus *Arabinose* und *Xylose* erhaltenen Lsgg. in A.

fluorescieren grün und weisen eine Bande im Grün des Spektrums auf. *Rhamnose* u. *Fucose* geben violettblaue Lsgg. von außerordentlich starker grüner Fluorescenz; Bande auf der D-Linie und im Grün. Mit *Fructose* und *Sorbose* entstehen purpurrote Lsgg.; die Absatzalkohollsg. ist gelbbraun. Die alkoh. Lsg. aus *Glucose* und *Mannose* zeigt eine Bande in Grün. *Galaktose* reagiert langsamer als *Glucose*; Bande im Grün u. auf der D-Linie. Ist zugleich *Fructose* vorhanden, so tritt die D-Bande erst nach Zerstörung der *Fructose* auf. *Polysaccharide* u. *Glucoside* geben die Bkk. der einfachen Zuckerarten, aus welchen sie aufgebaut sind. Mit *Glucuronsäure* entsteht eine blaue Absatzalkohollsg. mit einer Bande auf der D-Linie (vgl. das nachfolg. Ref.). Die Farb- und Spektralrkk. werden in allen Fällen durch die beim Erwärmen der Kohlehydrate mit SS. entstehenden huminartigen Stoffe veranlaßt. *Formaldehyd* gibt mit Naphthoresorcin u. HCl flockige, bald dunkel werdende Fällungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1783—87. 13/6. [9/5.]; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 521—26. Juni.) MEISENHEIMER.

B. Tollens, Über einen einfachen Nachweis der *Glucuronsäure* mittels Naphthoresorcin, Salzsäure und Äther. (Vgl. das voransteh. Ref.) Schüttelt man das beim Erwärmen von *Glucuronsäure* mit Naphthoresorcin u. HCl entstehende Reaktionsgemisch mit Ä. aus, so geht die blaue Farbe in den Ä.; die Ätherlsg. weist auch die dunkle Bande an der D-Linie auf. Die Rk. eignet sich sehr zum Nachweis der *Glucuronsäure* und gepaarten *Glucuronsäuren* (*Purree*, *Urochloralsäure*, *Euxanthinsäure*) neben *Pentosen*, insbesondere im Harn: Ein hirsekorngroßes Stückchen der zu prüfenden Substanz wird im Reagensrohr mit 5 ccm W. gemischt, 1 ccm einer 1%ig. Lsg. von Naphthoresorcin in A. und 6 ccm konz. HCl zugesetzt u. 1 Min. gekocht. Nach 4 Min. kühlt man u. schüttelt mit dem gleichen Volumen Ä. aus. Bei Ggw. von Zuckerarten ist die Farbe mehr violett bis rot, bleibt aber auch noch bei sehr geringen Mengen *Glucuronsäure* (0,1%) deutlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1788—90. 13/6. [2/5.]; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 526—28. Juni. Göttingen. Agrikulturchem. Lab. d. Univ.) MEISENHEIMER.

C. Tollens, Der Nachweis von *Glucuronsäure* nach B. Tollens im menschlichen Harn. Vf. hat die im voranstehenden Referat beschriebene Reaktion auf zahlreiche Urine gesunder und kranker Menschen angewandt und in 67% aller Fälle *Glucuronsäure* deutlich nachweisen können, auch dann, wenn die anderen vorgeschlagenen Proben negativ oder sehr schwach ausfielen. Viel deutlicher wurde die Rk., wenn die Patienten Campher, Chloralhydrat, salicylsaures Natrium, Kreosot oder Kreosotal eingenommen hatten. In einem Falle von Diabetes mellitus fiel die Rk. stets negativ aus. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 115—16. 11/6. [22/5.] Kiel. Städt. Krankenanstalt.) MEISENHEIMER.

A. Krenz, Neues Verfahren zur Bestimmung des Fettgehalts im Kakao. 1—1,5 g Kakao werden in einem Erlenmeyerkolben von 100—150 ccm Inhalt mit 2—3 g festen Chloralalkoholats auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen und dann die noch h. Schmelze in 10—15 ccm Ä. gleichmäßig verteilt. Nach dem Zusatze von weiteren 30—35 ccm Ä. wird filtriert; das Filtrat ist gewöhnlich sofort klar. Der Rückstand wird noch 3-mal mit wenig Ä. nachgewaschen, dann das Filtrat auf dem Wasserbade verdunstet und das erhaltene Fett bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Vergleichende Verss. mit diesem und dem Verf. der „Vereinbarungen“ gaben hinreichende Übereinstimmung. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 680—83. 1/6. Straßburg i. E. Pharm. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

A. Burr und **F. M. Berberich**, Beitrag zur Beurteilung von Milchproben auf

Verwässerung auf Grund des Aschengehalts ihrer Spontansera. Ist eine Milch durch Einw. von Bakterien, abgesehen von den Milchsäurebakterien, bereits mehr oder weniger zers., so gibt die D. ihres Serums, ganz besonders bei Buttermilch, keinen sicheren Anhalt mehr dafür, ob eine Wässerung stattgefunden hat oder nicht; dagegen wird der Aschengehalt des Spontanserums von solchen Zers. nicht beeinflusst. Er besteht mit Ausnahme der aus dem Schwefel des Albumins stammenden H_2SO_4 , nur aus den eigentlichen Milchsäuren und ist somit noch geringeren Schwankungen unterworfen als der Aschengehalt der Milch selbst, der noch durch die aus dem Schwefel und Phosphor des Caseins stammende Schwefel- u. Phosphorsäure in verschiedenem Maße, je nach dem größeren oder geringeren Gehalte der Milch an Casein, beeinflusst wird. Vgl. auch Vff. und LAUTERWALD, S. 263. (Chem.-Ztg. 32. 617—18. 27/6. Kiel. Vers.-Stat. u. Lehranst. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

A. Brüning, Beiträge zur Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl. Die Verseifung mit alkoh. Lauge nach SENDTNER und mit Glycerinnatronlauge nach LEFFMANN und BEAM geben übereinstimmende REICHERT-MEISSELsche Zahlen, u. es verlaufen die Destat. bei beiden Verf. bei fast gleicher Temperatur (101,5—107,5°). Die nach beiden Verf. erhaltenen Destillate enthalten wägbare Mengen Schwefel noch unbekannter Herkunft. Die nach dem Verf. von DELAITE und LEGRAND (Bull. Soc. Chim. Belgique 20. 230; Ztschr. f. angew. Ch. 20. 274; C. 1906. II. 1289) erhaltenen höheren Werte sind durch Absorption von CO_2 aus der Luft bedingt. Die von beiden Vff. angenommene Depolymerisation der Fettsäuren durch Erwärmen und ihre Repolymerisation beim Stehenlassen der Seife vor der Dest. findet nicht statt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 661—67. 1/6. [März.] Düsseldorf.) RÜHLE.

X. Rocques, Erkennung und Bestimmung von Absinthessenz in Likören. Mit Rücksicht auf die in Belgien und in Frankreich geltenden gesetzlichen Bestst. ist die Erkennung u. Best. von Absinthessenz in Likören wichtig. Dieselbe gründet sich auf die LEGALSche Probe, welche jedoch auch andere Körper mit Aceton- u. Aldehydgruppen erkennen läßt u. nicht nur auf das Tujon allein beschränkt ist, welches in Absinthessenz manchmal in erheblicher Menge vorhanden ist. Vf. untersuchte daher eine Reihe von alkoh. Auszügen von Pflanzen mittels der LEGALSchen Probe (zu 10 ccm der alkoh. Lsg. fügt man 1 ccm einer frischen Lsg. Nitroprussidnatrium [1:10] u. $\frac{1}{2}$ ccm Sodalsg; nach $\frac{1}{2}$ Minute setzt man 1 ccm Eg. zu: Rotfärbung bei Ggw. von Aceton) u. fand, daß die Probe positiv ausfällt, wenn Tujon, Citral oder Carvol vorhanden ist. Citral, die häufigste der aldehydhaltigen Substanzen, läßt sich entfernen durch Kochen mit Anilinphosphat, wobei Tujon und Carvol unverändert bleiben. Die Unters. von Likören geschieht in folgender Weise: 200 ccm Liköre + 20 ccm W. werden destilliert; zu 200 ccm des Destillates wird 1 ccm Anilin u. 1 ccm sirupöse Phosphorsäure gesetzt u. das Ganze eine Stunde am Rückflußkühler erwärmt. Nach Zusatz von 20 ccm W. werden wieder 200 ccm abdestilliert; diese werden in einem Literdekantierzylinder gegeben, 120 ccm Ä. u. 400 ccm W. zugefügt und geschüttelt. Nun wird die untere Schicht abgelassen, der Ä. in eine flache Schale von 7 ccm Durchmesser u. 5 ccm Höhe gegeben, 10 ccm 95%ig. A. zugefügt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Der Rückstand (etwa 5 ccm) wird nach Aufnahme mit wenig A. mit der LEGALSchen Probe geprüft. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 227—32. 15/6.) DITTRICH.

Albert Buisson, Über die Folgerungen, welche bei einem Gutachten aus der Gegenwart von Nitraten in einem Wein oder einer Milch gezogen werden. Vf. warnt davor, bei einem positiven Ausfall der Nitratprobe voreilig auf eine Wässerung zu

schließen, weil wegen der großen Empfindlichkeit der Diphenylaminsulfatreaktionen ein Ausspülen des Gefäßes mit gewöhnlichem, nitrathaltigem W. bereits genüge, um eine positive Nitratreaktion zu erhalten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 569 bis 571. 16/6.)
DÜSTERBEHN.

J. Paessler, Bericht der Analysenkommission der „Deutschen Sektion“. Es sollte das Schüttelverfahren eingehend geprüft und Vorschläge gemacht werden, die eine größere Einheitlichkeit seiner Ergebnisse gewährleisten. Die zahlreichen Verss. ergeben, daß das Schüttelverf. dem Filterverf. hinsichtlich der Übereinstimmung der Ergebnisse keineswegs überlegen ist, und daß es erforderlich ist, die Vorschriften für seine Ausführung noch bedeutend enger zu fassen; ehe dies geschehen kann, müssen aber noch wesentlich mehr Erfahrungen bei der Anwendung des Schüttelverf. gesammelt werden.

Zu den Verss. diente fl. und fester Quebrachoextrakt, sulfithaltiger fl. Quebrachoextrakt, Kastanien- und Eichenholzextrakt. Diese 5 Extrakte wurden von jedem der Kommissionsmitglieder außer nach dem Schüttel- und dem Filterverfahren auch nach einem von VEIT vorgeschlagenen Verf. untersucht, das eine Vereinigung der beiden ersten Verff. ist und infolge seiner wesentlich einfacheren Ausführung sehr beachtenswert erscheint. Zu dem Schüttelverf. wurde teils bereits chromiertes Hautpulver (mit und ohne Verwendung von Kaolin) und teils frisch chromiertes Hautpulver verwendet und die Wassermenge abwechselnd auf 120 und auf 150 ccm ergänzt. Außerdem wurden die Verss. auf die Best. des Gesamtlöslichen, des Unlöslichen und des Wassergehaltes ausgedehnt, und es zeigten die Bestst. des letzteren stets gute Übereinstimmung, der ersten beiden Bestandteile aber nur zum Teil. Bei der Best. der Nichtgerbstoffe ergab das Filterverf. Unterschiede von im Mittel 1,1 und 1,45%, das VEITSche Verf. von im Mittel 1,3 und 2,25% und das Schüttelverf. von im Mittel 1,85 und 1,66%. Hierbei sind die von SICHTING ermittelten Zahlen außer Betracht gelassen worden, da er die Menge des bei Ergänzung auf 120 ccm W. zuzusetzenden W. nicht nach Vorschrift durch Wägen des nassen Hautpulvers, sondern durch direkte Wasserbest. ermittelte und hiernach zu von den nach der offiziellen Arbeitsweise erhaltenen Ergebnissen abweichenden (höheren) Werten gelangte. Die vergleichenden Unterss. ergaben weiter, daß bereits chromiertes Hautpulver annähernd die gleichen Werte wie frisch chromiertes Hautpulver liefert, und daß es gleichgültig ist, ob die Flüssigkeitsmenge auf 120 oder 150 ccm ergänzt wird. Wegen der Einzelheiten der Verss. und ihrer Ergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. (Collegium 1908. 209—40. 27/6. 241—43. 4/7. [31/5.*].)
RÜHLE.

George B. Pancoast und **W. A. Pearson**, Verfälschung von flüchtigen Ölen. Es wird die Verfälschung von äther. Ölen besprochen, insbesondere von Ol. amygdalae amarae, Ol. betulae, Ol. Gaultheriae, Ol. santali, Ol. sassafras. Folgendes sei davon angeführt: Die beste Wertbest. der Öle ist der Vergleich des Geruches durch Sachverständige. — Bei der offiziellen Best.-Methode von Benzaldehyd in Bittermandelöl halten ROBERTS und CARWITHEN es für besser, das Kerosin vor dem Versuch genau zu neutralisieren und die Flasche möglichst gut verschlossen zu halten. — Bei Santelholzöl ist es empfehlenswert die SZ. zu bestimmen. Wichtig ist der Gehalt an Santalol, doch gibt das offizielle Verf. in Ggw. von Chlf. zu hohe Werte. — Das hauptsächlichste Verfälschungsmittel von Sassafrasrindenöl ist eine bestimmte Fraktion des Campheröls. Ein solcher Zusatz ist ohne Zweifel die Ursache gewesen, daß Campher im Sassafrasöl gefunden worden ist. Um derartige Verfälschungen nachzuweisen, kann man die Eigenschaft unverfälschter Öle benutzen, daß sie ihren charakteristischen Geruch einem größeren Fl.-Volumen mit-

teilen, als alle ihre Zusätze. (Amer. Journ. Pharm. 80. 216—21. Mai. Unters.-Lab. v. SMITH, KLINE u. FRENCH Co.) HEIDUSCHKA.

Paul Stoepel, *Zwei neue Reaktionen für Elemi*. Im Wasserbade schmilzt Elemi zu einer klaren, gelblichgrünen Fl., die verd. H_2SO_4 (1:4) schön eosinrot färbt. Während Elemi in absol. A. gel. (1:10) neutral reagiert, rötet Terpentinlsg. blaues Lackmuspapier. In dieser Lsg. entsteht bei einwandfreiem Elemi auf Zusatz von W. eine reinweiße, milchige Trübung (Emulsion), während bei Ggw. von Terpentin sich harzige, bräunlichgelbe Flocken abscheiden. (Apoth.-Ztg. 23. 440. 17/6. Gehren. Thür.) HEIDUSCHKA.

Budde, *Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid*. Zurückweisung der Kritik von FENDLER u. KUHN. (Gummi-Ztg. 22. 710; C. 1908. I. 1650.) (Gummi-Ztg. 22. 955—56. 5/6.) ALEXANDER.

F. Eckhardt, *Die Prüfung der Flaschenscheiben*. Vf. erörtert die Gesichtspunkte, die bei der Prüfung von Flaschenscheiben maßgebend sind. Da die Ermittlung des Gehaltes an Reinkautschuk, an mineralischen Zusätzen, an Kautschuk-surogaten, an freiem und gebundenem Schwefel zeitraubend und schwierig ist, so beziehen sich die vom Vf. empfohlenen Prüfungen meist auf die physikalischen Eigenschaften. Es sollen geprüft werden Zerreißbarkeit, Dicke (ca. 2,5 mm) und Widerstandsfähigkeit gegen Belichtung. Niedrige D. ist kein Kriterium der Güte. Sodann wird empfohlen, die zu vergleichenden Scheiben auf einen Draht aufgereiht u. durch geeignete Biegungen des Drahtes voneinander getrennt in einem kleinen Kolben mit einer genügenden Menge alkoh. KOH (10 g KOH in 8 g W. gelöst u. mit absol. A. auf 1000 ccm verd.) 4 Stdn. lang unter Rückfluß zu kochen. Die Scheiben erleiden dabei, je nach ihrer Zus. größere oder geringere Veränderungen. Sie werden abgewaschen u. zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Ein Vergleich der jetzigen Größe mit der früheren zeigt oft wesentliche Unterschiede. Manche Scheiben sind kleiner und leichter geworden und haben an Elastizität eingebüßt. Solche Scheiben zeigen im Querschnitt eine schwarze Randzone über einem kleineren oder größeren rot gebliebenen Kern. Ein Teil des roten Farbstoffes, des Goldschwefels, ist in Lsg. gegangen. Alle Scheiben mit weit ins Innere gehendem Rand sind, weil faktis haltig, zu verwerfen, aber nicht alle Scheiben, die diesen Rand nicht aufweisen, sind faktisfrei. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 286—88. 26/6. München. Betriebsbrauerei der Pschorrbrauerei.) ALEXANDER.

Ferdinand Schulz, *Über den Säuregehalt der galizischen Rohöle*. Es ist zwischen den im Rohöl und seinen Fraktionen enthaltenen „Petrolsäuren“ und den „Naphthensäuren“, die erst bei der Raffination mit H_2SO_4 durch Oxydation der KW-stoffe entstehen, zu unterscheiden. Die nach ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 867) gereinigten Petrolsäuren zeigten eine SZ. von 238. Hiernach berechnete sich der Gehalt des Rohöles an Petrolsäuren zu 0,05—0,84%. (Chem.-Ztg. 32. 596. 20/6. Kolin.) RÜHLE.

Hugo Haerdtl, *Über die Eisenbestimmungen in Extract. und Tinct. malat. ferri*. Vf. hat die Methoden der verschiedenen Pharmakopöen verglichen, insbesondere aber das Verf. von FERNAU (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 46. 57; C. 1908. I. 1336. vergl. auch BLAU, Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 46. 134; C. 1908. I. 1581) nachgeprüft. Er kommt zu folgenden Resultaten: Letzteres Verf. ist der Pharmakopöemethode (Austr. 8.) gleichwertig. Es besitzt aber den Vorteil, schneller (innerhalb 2 Stdn.) ausführbar zu sein und das lästige Abrauchen mit HNO_3 füllt

dabei weg. Von den übrigen Methoden ist noch die der PH. CROATICO-SLAVONICA II. zu empfehlen. Erwähnt wird zum Schluß, daß bei der Probeentnahme einige Vorsicht zu gebrauchen ist, da die untersten Partien der Tiegel leicht höhere Werte geben können. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 46. 291—93. 30/5. 303—4. 6/6. Wien. Chem. Lab. d. Allg. österr. Apoth.-Ver.) HEIDUSCHKA.

Otto B. May, *Wismutsubgallat und Wismutsubsalicylat*. Auf Grund seiner Unterss. empfiehlt Vf. folgende Prüfungsmethoden: Wismutsubgallat, auf freie Gallussäure: wird 1 g Salz mit 10 ccm Ä. geschüttelt, letztere durch ein doppeltes Filter filtriert, so darf nach dem Verdampfen des Ä. kein wägbarer Rückstand bleiben und nach Hinzufügen von 2 Tropfen FeCl_2 -Lsg. (10%) keine sofortige Blauschwarzfärbung eintreten. — Wismutsubsalicylat, auf freie Salicylsäure: 1 g Salz werden mit 10 ccm Ä. wie vorher angegeben behandelt, der Rückstand (Salicylsäure) darf nicht mehr als 0,004 g betragen. — Das Volumengewicht beider Salze wird bestimmt, in dem 1 g in einem engen graduierten Zylinder gebracht wird, den man so lange schüttelt, bis keine Volumenverminderung mehr eintritt, das Volumen wird dann abgelesen. (Amer. Journ. Pharm. 80. 208—10. Mai. [16/3.])

HEIDUSCHKA.

C. Bartsch, *Prüfung der Fettdichtigkeit von Pergamentpapieren*. Die Blasenprobe, die in kurzem Erhitzen über einer Flamme besteht, wobei fettdichtes Papier blasenartig aufgetrieben wird, ist nicht immer zuverlässig. Besser ist, 4—5 Tropfen Terpentinöl kräftig mit dem Finger auf einem quartbogengroßen Stück des Papiers zu verreiben, wobei das Öl nicht durchschlagen darf (vgl. Vf., Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 303; C. 1908. I. 1337). (Seifensieder-Ztg. 35. 733. 1/7.)

RÜHLE.

Technische Chemie.

Frank T. Shutt, *Über die Reinigung von torfhaltigen Wässern durch Ausfrieren*. Der Ottawa- und der Rideaufluß in Kanada führen beide große Mengen von vegetabilischen, torfartigen Stoffen mit, das W. ist stark braun gefärbt und enthält 0,003, resp. 0,007% organische und 0,003, resp. 0,008% anorganische Bestandteile. Das Eis dieser Flüsse dagegen ist viel reiner. Wie ausführliche Analysen erweisen, ist durch das spontane Ausfrieren der Gehalt an organischen Stoffen bis auf 0,0004, resp. 0,0002%, der Gehalt an anorganischen Stoffen bis auf Spuren zurückgegangen. Auch der Vergleich des Gehaltes an eiweißgebundenem Ammoniak im W. und Eis zeigt, wie sehr die vegetabilischen Stoffe durch das Ausfrieren entfernt wurden. Immerhin genügt planmäßiges Ausfrieren in diesem Falle nicht, um das W. zu einem trinkbaren zu machen. (Chem. News 97. 270—71. 5/6.)

BRILL.

Wm. Jay Schieffelin und Thomas W. Cappon, *Die Fabrikation von Lithiumcarbonat aus Lepidolith*. Der fein gepulverte Lepidolith wird mit 10% mehr als dem gleichen Gewicht konz. H_2SO_4 vermischt und allmählich auf 340° erhitzt, wobei das Mineral zu ca. 94% im Durchschnitt aufgeschlossen wird. Das noch w. Prod. wird nun mit W. ausgelaugt und die Kieselsäure entfernt. Dann setzt man zur Lsg. so viel Kaliumsulfat, daß das Aluminiumsulfat völlig in Alaun übergeführt wird, der sich zum größeren Teil als schweres Krystalpulver innerhalb 6 Tagen abscheidet. Nach dem Zentrifugieren bestimmt man den Gehalt der Lsg. an freier S. und Aluminium, fügt die der freien S. und einem Drittel des Al äquivalente Menge Kreide in der Kälte hinzu, dekantiert vom gefällten Calciumsulfat, behandelt die Lsg. mit einer der Hälfte des vorhandenen Al entsprechenden Menge frisch

gefällten Aluminiumhydroxyds, kocht schnell auf u. dekantiert wieder vom gefällten basischen Alaun, der annähernd die Zus. $K_2SO_4 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 6H_2O$ besitzt. Der letzte Rest von Al wird h. mit Kreide gefällt, die Lsg. mittels gelöschtem Kalk deutlich alkal. gemacht und eingeengt. Nun fällt man das gel. Calcium als Oxalat und Eisen u. Mangan mit Kaliumhypochlorit und schließlich das Lithium als Carbonat. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 549—50. 15/6. [24./4.*] New-York Section.)

FRANZ.

Milton L. Hersey und Ira B. Lesh, Die Bedeutung der Chemie für die moderne Gießerei. Vf. fordern die Ersetzung der Bruchproben in der Eisengießerei durch die chemische Analyse, die sich auch auf die Rohmaterialien zu erstrecken hat, u. zeigen an einem Beispiel wie die Beschickung des Schmelzofens ihrer Zus. nach berechnet werden kann, um ein bestimmtes Prod. zu erzielen. Hiermit sind Kostenberechnung und Vorchriften für die Probeentnahme verbunden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 531—34. 15/6. [3/1.*] Canadian Section.)

FRANZ.

Otto Steiner, Die elektrische Raffination des Zinns. Da die meisten Zinnerze vor dem Verschmelzen gut gereinigt sind, hat man die elektrische Raffination des Sn erst spät in Angriff genommen. (10%ig. Na_2S -Lsg., $\frac{1}{2}$ —1 Amp. pro qdm, 90°, Elektrodenspannung unter 0,2 Volt, reine Sn-Kathoden, reine Elektrolytlösung, Zusatz von etwas S beim Einsetzen neuer Anoden.) Als Rohzinn wird in England ca. 90%ig. Peru- oder Bolivia-Zinn verwendet. Man erhält kompakte Sn-Ndd. von beliebiger Dicke, die nach dem Einschmelzen 99,9%ig. Sn ergeben. Der Vf. gibt genaue Rentabilitätsberechnungen. (Elektrochem. Ztschr. 15. 33—36. Mai. 63 bis 65. Juni. Grefeld.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Verfahren zur Behandlung von Pflanzenölen. Dieses Verf. von VAN DE KERCKHOVE dient dazu, Pflanzenölen Eigenschaften tierischer Ole z. B. ihre Schmierfähigkeit, Flüssigkeit usw. zu geben. Zu diesem Zwecke wird z. B. Cottonöl behufs Erlangung der Eigenschaften von Rinderklauenöl mit der gleichen Menge W. behandelt, dem man 10%₀₀ NaCl zufügt, bezw. noch 1,13 Tle. NaCl mehr oder weniger für je 0,002° über oder unter 0,963, der D. von Colzaöl. Man verfährt also nach dem Schema: 1000 Tle. Pflanzenöl + 1000 Tle. W. + 10 + n (1,13) Tle. NaCl für 0,963 ± n (0,002) der D. des Öls. Zu einer so bereiteten Ölemulsion fügt man auf 1000 Tle. des Öls 1,5 Tle. wasserfreies Na_2SO_4 , 0,03 Tle. $ZnSO_4$ u. 0,005 Tle. $SnCl_2$, wobei man etwa 2 Stunden bei 100—130° rührt. Colzaöl, Rübol oder dergl. behandelt man weiter z. B. 1000 kg mit 100 g Chlorperoxyd, bezw. 250 g $KClO_3$ in 125 g HCl, bei Cottonöl u. ähnlichen Ölen muß man außerdem 2%₀₀ $ZnCl_2$ zufügen. Schließlich gibt man noch zur M. 1,5%₀₀ einer 40%₀₀ig. Formaldehydls. bei 100 bis 130°, läßt sich absetzen, gibt bei höchstens 30° auf die Oberfläche des Öls eine dünne Schicht von 1%₀₀ Tonerde, bezw. geglühtem Alaun oder 2%₀₀ Talk, erhitzt von neuem 5—6 Stunden auf 110—130°, läßt wieder absetzen, dekantiert u. filtriert. (Les Corps Gras industriels 34. 356—57. 15/6.)

ROTH-Cöthen.

Victor Boulez, Die chemische Kontrolle der Seifenkonzentration. Bei der Fabrikation der Seife beschränkt man sich zwecks Verfolgung des Verflüssigungsprozesses meist auf das Messen der Konzentration in Beaumégraden; ein Verf., das als ganz ungenau bezeichnet werden muß. Will man rationell verfahren, so muß man alle für die Fabrikation zu verwendenden Stoffe genau abwägen oder abmessen; weiterhin verfolgt man den Prozeß zweckmäßig in der Weise, daß man zu geeigneten Zeitpunkten die in der Seifenmasse enthaltene Menge freien Alkalis durch Titration ermittelt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 208—18. Juni.)

HENLE.

Carl G. Schwalbe, *Zur Chemie der Sulfitzellstoffbleiche*. II. Kaltes und heißes Bleichen. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 21. 302; C. 1908. I. 1216.) Über die event. Schädlichkeit des heißen Bleichens sind die Meinungen geteilt. Dieses Verf. kann mit Verlust an Bleichmittel als gasförmiges Chlor oder Chlorat, ferner mit einer Schädigung der Stoffqualität verbunden sein. — Gasförmiges Chlor tritt bei alkal. Bleichfl. nicht auf. Der häufig auftretende Bleichgeruch kann durch B. von organischen Chloriden etc. entstehen. Der Chlorverlust durch Chloratbildung beträgt, wie durch Verss. in einem kleinen Holländer festgestellt wurde, bei 40° ca. 10%, es ist also diese Temp. schon etwas zu hoch. Da die Zersetzungsgeschwindigkeit der Hypochloritfl. mit je 7° um das Doppelte wächst, wird der Verlust bei ca. 30° minimal sein, u. man wird bis zu dieser Temp. ohne Schaden erwärmen können. Die Erwärmung dürfte zur Vermeidung lokaler Überhitzung am besten nicht durch Einblasen von Dampf, sondern durch w. W. bewerkstelligt werden. — Die Faserverluste sind bei h. Bleichen normal. Da sich ein Angegriffenwerden des Stoffes (Überbleiche) durch Erhöhung des Reduktionsvermögens infolge B. von Oxy- oder Hydrocellulose zu erkennen gibt, wurde die Kupferzahl gebleichter Stoffe bestimmt. Sie betrug bei Kaltbleiche 2,77, bei Heißbleiche 2,86. Daraus darf der Schluß gezogen werden, daß die alkal. Heißbleiche völlig unschädlich für den Stoff ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1356—57. 19/6. [14/5.] Darmstadt. Inst. f. organ. Chemie d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Felix Jacobsohn, *Kautschuk-, Guttapercha- und Balata*. Jahresbericht über die im Jahre 1907 erschienenen wissenschaftlichen Arbeiten. (Gummi-Ztg. 22. 819—22. 1/5. 848—55. 8/5.) ALEXANDER.

W. Schellmann, *Untersuchung von Manihotkautschuk*. Frühere Analysen (Der Pflanze 2. 131; C. 1906. II. 1535) veranlaßten den Vf. zur Prüfung der Frage, ob Manihotbäume, wenn sie gezapft werden, mit zunehmendem Alter eine Art Müdigkeit zeigen, die dadurch zum Ausdruck kommt, daß die Qualität der Kautschuksubstanz eine geringere wird. Es wurden im ganzen 48 vom Vf. selbst gesammelte Proben untersucht. Das Alter der gezapften Bäume betrug 10 Monate bis 11 Jahre. 5 der Proben von jüngeren Bäumen stammten von der Pflanzung Kwamhanja der Deutsch-Ostafrikanischen Kautschuk-Gesellschaft, die übrigen von der Plantage Lewa. Es wurden Waschverlust, Feuchtigkeit, Harz, Reinkautschuk, Unlösliches u. Asche beim frischen ungereinigten Rohkautschuk, sowie Harz, Reinkautschuk, Unlösliches u. Asche beim gereinigten, getrockneten *Kautschuk* bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß, soweit die Unters. reichen, eine wesentliche Veränderung in der Zusammensetzung des Kautschuks mit dem Alter nicht stattfindet. Die Altersgrenze der Bäume liegt also wohl bedeutend über 11 Jahren. Bezüglich der Zus. konnte höchstens ein ganz geringer Rückgang des durchschnittlichen Harzgehaltes mit zunehmendem Alter konstatiert werden. Der durchschnittliche Waschverlust aller frisch gewogenen Proben betrug 52,9%. Der Waschverlust des frischen Kautschuks ist nicht größer, als die Einbuße, welche auch der ungereinigte Kautschuk auf dem Transporte erleidet. Dieser Umstand allein erweist schon den Vorteil des vom Vf. gemachten Vorschlages, eine Reinigung des Rohkautschuks an der Produktionsstätte vorzunehmen. (Der Pflanze 4. 39—44. 18/4.) ALEXANDER.

K. W. Wolf-Czapek, *Ersatzstoffe für Kautschuk und Guttapercha*. Ein historischer Rückblick. Es wird zunächst versucht, eine Einteilung der *Ersatzstoffe für Kautschuk und Guttapercha* zu schaffen. Zu den Ersatzstoffen gehören nicht die eigentliche Füllstoffe (Gips, Schwerspat, Kalk, Kreide, Ton, Kieselerde, Kaolin,

Kork, Wachs, Schellack etc.), da diese nicht imstande sind, den Kautschuk ganz oder teilweise zu ersetzen, durch ihre Anwesenheit die charakteristischen Eigenschaften des Kautschuks (Leichtigkeit, Dehnbarkeit, Elastizität, Isolierfähigkeit) vermindern und meist nur dem Zwecke dienen, ihm besondere, vom Wesen des Kautschuks verschiedene Eigenschaften (in bezug auf Gewicht, Struktur, Farbe etc.) zu geben. Ferner kommen alle Kautschukregenerate nicht in Betracht; denn diese stammen aus wirklichem Kautschuk und sind echter Kautschuk, wenn auch nicht in seiner natürlichen, sondern in vulkanisierter Form. Die verbleibenden Ersatzstoffe gliedern sich ungezwungen in natürliche (aus Pflanzen) und künstliche (aus Mineralien und verarbeiteten organischen Stoffen). Ihnen reihen sich als besondere Gruppe die Verss. zur Darst. von Kunstkautschuk (synthetischem Kautschuk) und ebensolcher Guttapercha an. Vf. bespricht sodann in kritischer Weise die zur Herst. von Ersatzstoffen dieser drei Gruppen bisher vorgeschlagenen Verff. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Gummi-Ztg. 22. 874—75. 15/5. 931—33. 29/5.)

ALEXANDER.

M. Debaisieux, *Die künstliche Seide*. Es werden Geschichte, Darstellungsmethoden u. Konsum der verschiedenen Arten künstlicher Seide besprochen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 195—208. Juni.)

HENLE.

William Hallock, *Blau-Gas: ein neues Gas für Beleuchtung, Heizung und Kraft*. Vf. berichtet über ein Gas, das BLAU in Augsburg durch Dest. bei ca. 600—700° erhielt. Dieses Gas ist verhältnismäßig reich an schweren KW-stoffen, die sich durch Druck leicht verflüssigen lassen und dann die schwer zu kondensierenden Gase in großen Mengen auflösen. Bei der Entspannung hat das Gas dauernd konstante Zus. Seine Verbrennungswärme und Explosionsgrenzen, sowie mit ihm erzielte Lichtintensitäten werden mitgeteilt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 550—51. 15/6. [24/4.*] New-York Section.)

FRANZ.

L. Volf, *Über die Entzündlichkeit der Schlagwetter durch Stahl- und Steinfunken und den Einfluß des freien Wasserstoffs auf die Grubengase*. Bekanntlich ist Methan als solches Gesteins- und Steinfunken gegenüber unempfindlich, da es durch eine beträchtliche „Zündungsverzögerung“ ausgezeichnet ist, die bei 650° ca. 10 Sek. beträgt. Diese Zündungsverzögerung geht nun verloren, wenn dem Methan Wasserstoff beigemischt ist, und infolgedessen kann Grubengas, welches freien H enthält, durch Stein- oder Steinfunken zur Entzündung gebracht werden. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 56. 323—27. 27/6.)

HENLE.

M. Dennstedt und F. Hassler, *Die Gefahren der Steinkohle. I. Die Explosionsgefahr*. Die in den Kohlenbunkern eines im Hamburger Hafen liegenden Dampfers vorgekommene Explosion machte eine schnelle Best. des Gasgehaltes der betreffenden Kohle erforderlich. Um in kürzester Zeit ein Urteil darüber zu erhalten, ob die betreffende Kohle überhaupt nennenswerte Gasmengen abgeben kann, wurde eine bestimmte Menge von ihr in einer luftdicht geschlossenen Kugelmühle zerkleinert, die dabei etwa abgegebenen Gase durch Luft verdrängt u. in einem Verbrennungsrohr über einen elektrisch zur Hellglut erhitzten Platindraht geleitet. An das Verbrennungsrohr schlossen sich wie bei der vereinfachten Elementaranalyse Chlorcalciumrohr und Natronkalkapp., deren Gewichtszunahme die Menge des bei der Verbrennung gebildeten H₂O und CO₂ ergab. Andere Proben derselben Kohle und Proben von anderer Kohle wurden dann in der Kugelmühle zerkleinert und darüber über Erwärmen auf 50—55° Luft geleitet und die gesamten Gase über den glühenden Platindraht geschickt. Das Verhältnis des gefundenen C: H war in

allen Fällen fast genau 3 : 1, so daß unter diesen Umständen nur Methan, kein CO oder H-ärmere KW-stoffe abgegeben worden sind. So ergab englische Cardiff-Kohle im Vakuum 22 ccm, bei 50—55° 123 ccm Gas, westfälische Kohle 28, bezw. 84 ccm.

Zur Best. der Gesamtmenge an Gas, d. h. der überhaupt in einer Kohle enthaltenen Gase konstruierten die Vf. einen besonderen *Apparat*, dessen Zeichnung und Wirkungsweise aus dem Original zu ersehen ist. Der App. gestattet, einmal die bei gewöhnlicher Temp. bei bloßer Evakuierung der zu Nußgröße gepulverten Kohle entweichende Gasmenge zu bestimmen — sie beträgt nur etwa 2% der Gesamtmenge —, dann die entwickelte Gasmenge aus der im Vakuum staubfrei gepulverten Kohle und endlich die bei der Dest. mit W. (bei etwa 50° im Vakuum) entweichende Gasmenge. Das gefundene brennbare Gas wurde nur auf die staubfreie Kohle bezogen, Kohle in groben Stücken gibt auch bei der Dest. mit W. im Vakuum nur ganz geringe Mengen Gas, etwa 5% der Gesamtmenge, ab. Es bestand bei den meisten Proben aus reinem Methan, in den späteren Fraktionen änderte sich das Verhältnis etwas zugunsten des C. Andere Kohlenproben geben neben Methan C-reichere Gase (vielleicht Äthan oder höhere KW-stoffe) ab. Der Überschuß von C war nicht durch die Ggw. von CO bedingt. Etwa 6% der ganzen Gasmenge wurden beim Evakuieren der gepulverten Kohle im trockenen, noch etwa 25% der gesamten Menge beim Evakuieren der befeuchteten Kohle bei gewöhnlicher Temp. erhalten. Grobzerkleinerte Kohle, mit W. bedeckt, im Vakuum bei 40—50° tagelang erwärmt, gibt etwa 15% der gesamten Gasmenge ab.

Für *Explosionen* kommt daher nur die pulverförmige Kohle in Betracht. Um den ganzen Schiffsraum mit dem explosiven Gemisch aus Methan und Luft zu erfüllen, müssen auf je 1 kg Kohle rund 50 ccm Methan und auf 1 kg Kohle 400 g, d. h. 40% Kohlenstaub gebildet werden. Die B. dieser Menge Staub ist aber ausgeschlossen. Doch braucht zur Explosion nicht der ganze Kohlenraum mit dem explosiven Gemisch angefüllt zu sein. Der Raum über der Kohlenladung genügt, und für das Zustandekommen einer Explosion ist dann eine viel kleinere Menge Methan nötig. — Zur Verhütung der Explosionen ist durch gute Oberflächenventilation das brennbare Gas aus dem Kohlenraum zu entfernen, vor allem in den ersten Tagen nach dem Laden, wo die Gasentw. aus dem frisch gebildeten Kohlenstaub besonders groß ist. Weiter sollten Kohlenräume nur mit zuverlässigen Sicherheitslampen betreten werden.

Das beschriebene Verf. eignet sich auch dazu, den Gasgehalt frisch geförderter Kohlen und den Gasverlust, den sie beim Lagern erleiden, zu bestimmen, ebenso den Gasreichtum von schlagende Wetter verursachenden Kohlen dauernd zu kontrollieren. Mit dem einmal zusammengestellten App. läßt sich eine Analyse in drei Tagen durchführen. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 21. 1060—64. 22/5. [30/3.] Chem. Staatslab. Hamburg.)

BLOCH.

Ernst Erdmann und Hugo Stoltzenberg, *Zur Frage der Selbstentzündung und Verwitterung aufgestapelter Braunkohle*. GRAEFE (Braunkohle 6. 713) hat festgestellt, daß durch Einw. von Licht, Luft und Regen verwitterte Braunkohle höheren Aschengehalt und geringeren Brennwert hat und beim Verschwelen eine geringere Ausbeute an Teer liefert, der indessen qualitativ besser, d. h. paraffinreicher ist. Dies steht in Übereinstimmung mit der Auffassung, daß es die ungesättigten Bestandteile der Braunkohle, nämlich in erster Linie die Huminsäuren sind, welche der langsamen Verbrennung unterliegen. — Daß die Huminsäuren ungesättigt sind, folgt daraus, daß sie Br in erheblicher Menge ohne HBr-Entw. aufnehmen. Zu ihrer Darst. extrahiert man entbitumenierte Braunkohle mit Sodalg. und säuert die filtrierte Lsg. an. Sie reagieren sehr lebhaft mit Ozon. Füllt man ein U-Rohr mit tetraederartigen, mit Huminsäurepulver unter Zusatz von W.

geformten Stücken und leitet ozonisierten Sauerstoff (2% O₃; 0,5 l pro Min.) durch, so erfolgt nach kurzer Zeit (23 Min.) Entflammung. Dementsprechend entzündet sich angefeuchtete, grob gepulverte Brikettkohle unter denselben Bedingungen nach ca. der dreifachen Zeit, während sie sich in lufttrockenem Zustand (9,76% W.) nur bis ca. 48° erwärmt.

Diese Beobachtungen führten die Vf. zu der Ansicht, daß die Selbstentzündung aufgestapelter Braunkohle auf Ozonwrkg. zurückzuführen ist. Schwefelkies erwärmt sich mit ozonisiertem Sauerstoff trocken gar nicht, in feuchtem Zustand um höchstens 12°. Mischt man Huminsäuren mit 10% Markasitpulver, so entzünden sie sich mit ozonisiertem O später als ohne diese Beimengung. Einen direkt die Selbstentzündung der Kohle fördernden Einfluß kann man dem Schwefelkies hiernach nicht zuerkennen. — Wahrscheinlich ist die Selbstentzündung der Braunkohle nicht durch den Ozongehalt der Luft bedingt, sondern durch Ozonbildung infolge Wasserverdunstung an der Oberfläche feuchter Kohle. — Mit dieser Auffassung stimmt überein, daß Selbstentzündung von aufgestapelten Kohlen besonders häufig an sonnigen Tagen nach feuchtem, regnerischem Wetter stattfindet, d. h. wenn die Verdunstung besonders stark ist. Das entstandene O₃ wird sofort von den Huminstoffen der Kohle unter B. von Ozoniden absorbiert; diese zerfallen unter Mitwrkg. des W., indem sich CO₂ und gesättigte Spaltungsprod. der Huminstoffe bilden. Die dabei freiwerdende Wärme akkumuliert sich bei genügendem Wärmeschutz; mit steigender Temp. wirkt auch der inaktive Luftauerstoff energischer ein, so daß unter günstigen Bedingungen die Temp. bis zur Selbstentzündung steigt. — Das Verhalten gegen Ozon von bestimmtem Gehalt bietet eine exakte Grundlage, um den Grad der Entzündlichkeit für eine beliebige Kohlensorte im voraus experimentell zu ermitteln.

Feuchte Cellulose (Filtrierpapier) läßt in 2% ig. Ozonstrom keine Temperaturerhöhung erkennen, Weizenkleie nur eine geringe (4,4°); dagegen entzündet sich mit Leinöl getränkte Putzwolle schon nach ganz kurzer Zeit. (Braunkohle 7. 69 bis 73. Juni. Halle. Univ.-Lab. f. angew. Chemie; Sep. vom Vf.) HÖHN.

Louis Meunier und Alphonse Seyewetz, *Theoretische Studie über die Gerbung mittels organischer Verbindungen*. Vf. sind mit den von STIASNY entwickelten Ansichten über die Theorie der Gerbvorgänge (Collegium 1908. 117; C. 1908. I. 2214) nicht in allen Punkten einverstanden und stützen ihre Einwände auf die Beziehungen zwischen der Hautfaser und deren Spaltungsprod., der Gelatine. Im Abschnitt I. berichten Vf. über die Unlöslichmachung der Gelatine durch organische Verb., wie sie durch die Arbeiten von LUMIÈRE und SEYEWETZ bereits bekannt geworden ist. Die Hauptpunkte dieser Studien sind folgende: Die mit Chinon behandelte Gelatine ist die beständigste Form der unl. Gelatine, da sie nicht nur der Wrkg. des sd. W., sondern auch den verd. SS. und Alkalien widersteht. Dagegen zersetzt sd. W. die mit Formaldehyd behandelte Gelatine und macht sie bei wiederholter Einw. wieder völlig l.; ebenso wird durch trockene Hitze aus der Formolgelatine nach und nach Formaldehyd freigemacht. Im Abschnitt II. erörtern Vf. sodann die Unlöslichmachung der Hautfaser durch Fischtran, pflanzliche Gerbstoffe und Formol im Anschluß an die Resultate der kürzlich (S. 112) von ihnen ausgeführten Unters. über die Einw. von Hydrochinon und dessen Oxydationsprod. auf die enthaarte Haut.

Nach FAHRION (Ztschr. f. angew. Ch. 16. 665; C. 1903. II. 534) wird die Unlöslichmachung der Hautfaser bei der Herst. des Sämischleders durch die Verb. der oxydierten Faser mit den Monoxyden der Fettsäuren bewirkt, während Vf. es für wahrscheinlicher halten, daß die oxydierte Faser mit den Peroxyden der Fettsäuren in Rk. tritt. Der Vorgang der Unlöslichmachung der Hautfaser durch

pflanzliche Gerbstoffe wird von den Vf. wie folgt erklärt: Sobald die Haut in eine Gerbflüssigkeit getaucht wird, bewirkt die Capillarität und Osmose zunächst ein Eindringen der Fl. in das Innere der Faser. Enthält die Fl. keine Oxydationsprodd., so löst sich das Tannin in der Faser oder geht mit derselben eine Molekularverb. ein, deren B. das Eindringen des Tannins begünstigt. Diese Molekularverb. zerfällt bei längerer Einw. des W., und die Faser wird nicht unl. Enthält aber die Gerbflüssigkeit Prodd. der Peroxydstufe, so gehen dieselben mit der Fasersubstanz eine chemische Verb. ein und machen die Faser unl. Ist der Gerbstoff an der Luft leicht oxydierbar, so setzt sich das Unlöslichwerden beim Trocknen des Leders fort. Die mit Formol behandelte Haut ist dagegen durch diese Art der Gerbung nicht unl. geworden. (Collegium 1908. 195—200. 13/6. 202—8. 20/6.) DÜSTERBEHN.

Edmund Stiasny, *Ist die Annahme chemischer Vorgänge zur Erklärung der Gerbprozesse notwendig?* Vf. gibt eine Zusammenstellung der ihm bekannten Erfahrungen, die gegen die Auffassung der Leim-Gerbstofffällung als Salzbildungsvorgang sprechen u. aus denen hervorgeht, daß für die Gerbvorgänge die Annahme chemischer Vorgänge zurzeit nicht einwandfrei möglich ist. Die Betrachtung der Gerbvorgänge als Adsorptionswrrkgg. steht aber mit den heute bekannten Forschungsergebnissen in Einklang. (Chem.-Ztg. 32. 593—94. 20/6.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 200391 vom 5/1. 1907. [16/7. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von haltbaren, für die Gärungsküpe direkt verwendbaren festen oder pastenförmigen Schwefelfarbstoffpräparaten.* Mischt man Schwefelfarbstoffe oder deren Leuko-, bezw. Hydroverbb. mit Kohlehydraten (z. B. Kartoffelmehl, Weizenkleie, Zuckersirup, Melasse od. dgl.) oder anderen Substanzen, die eine Wasserstoff entwickelnde Gärung erzeugen, wobei gleichzeitig auch noch Alkalien oder alkalisch wirkende Substanzen hinzugefügt werden können, so erhält man beständige Präparate, die beim Verdünnen mit W., sofern sie Alkalien usw. enthalten, ohne weiteres, anderenfalls nach deren Zusatz Küpen (Gärungsküpen) liefern, welche die Schwefelfarbstoffe in reduzierter Form enthalten, u. aus denen sich diese auf der Faser fixieren lassen. Man kann die Präparate auch in Pastenform bringen; in diesem Falle muß man jedoch, um Fäulnis zu verhüten, Alkalien oder Erdalkalien oder alkal. wirkende Substanzen hinzufügen. Verwendet man bei Herst. der Präparate gleich die Leukoverbb. derselben, so verhindern die in dem Präparate enthaltenen Gärungserzeuger beim Verdünnen mit W. eine Rückoxydation, bezw. sie reduzieren den durch Oxydation in der Küpe entstehenden Farbstoff. Statt die Präparate, wie vorstehend beschrieben, vorher zu mischen, kann man deren Mischung auch erst beim Ansetzen der Küpe vornehmen.

Kl. 12h. Nr. 200332 vom 23/3. 1907. [13/7. 1908].

Ernst Marquardt, Karow b. Berlin und Carl Warth, Charlottenburg, *Vorrichtung zur selbsttätigen Einleitung von wandernden Lichtbogen.* Die Einleitung von zwischen Elektroden emporsteigenden Lichtbogen geschah bisher durch Induktionsfunken oder mechanische Hilfsmittel; zur Vermeidung solcher hängt man nun die Elektroden an den oberen Enden beweglich oder federnd, parallel oder konvergierend auf; da die Elektroden vor dem Überspringen des

Lichtbogens entgegengesetzt statisch geladen werden, so ziehen sie sich gegenseitig an. Infolge der Anziehung der entgegengesetzten Ladungen werden die Elektroden an den unteren Enden sich am stärksten anziehen und so weit einander nähern, daß bei Anwendung von genügend hohen Spannungen ein Überspringen des Lichtbogens eintreten kann, bevor vollständige Berührung der Elektroden stattgefunden hat. Kurzschluß und Aneinanderschmelzen der Elektrodenenden werden auf diese Weise verhindert. Der Lichtbogen wandert in die Höhe, während die Elektroden in die Ruhelage zurückkehren. Ist der Lichtbogen oben angekommen und wieder erloschen, so wiederholt sich das beschriebene Phänomen. Es ist zweckmäßig, an dem unteren Ende der einen Elektrode ein kleines isolierendes Distanzstück aufzusetzen, so daß der zum Überspringen des Lichtbogens nötige kleinste Elektrodenabstand mechanisch fixiert ist. Das Überschreiten der Ruhelage der rückkehrenden Elektrode kann gleichfalls durch entsprechend angebrachte Isolierstücke verhindert werden.

Kl. 121. Nr. 200302 vom 18/11. 1906. [13/7. 1908.]

Georg Erlwein, Berlin, *Ozonapparat*. Die korrodierende Einw. der elektrischen Entladungen, bezw. der Ozonluft auf die metallischen Pole von Ozonapparaten hat man bisher ohne Erfolg durch Überziehen der Pole mit Lacken, Harzen, Emailen, deren Gemischen mit Füllstoffen, wie Oxyden oder Silicaten, zu verhindern versucht. Äußerst dauerhaft und für die Ozonerzeuger sehr geeignet sind nun *Entladungspole*, welche aus festen *Superoxyden* und *Oxyden*, wie *Bleisuperoxyd*, *Mangansuperoxyd*, *Eisenoxyd*, *Eisenoxyduloxyd* oder *Bleioxyd*, in Gestalt geeignet geformter Körper, oder auch aus Überzügen dieser Oxydkörper auf geeigneten Unterlagen bestehen.

Kl. 121. Nr. 200333 vom 26/8. 1905. [13/7. 1908.]

Dr. Wolters Phosphat, G. m. b. H., Schönebeck a. E., *Verfahren zur Gewinnung von Kaliumnatriumsulfat der Zusammensetzung $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ neben Kaliummagnesiumsulfat*. Bisher wurde dieses Doppelsalz durch Zusammenbringen von Glaubersalz mit Chlorkalium gewonnen, was jedoch infolge des hohen Preises des letzteren nicht rentabel ist; das neue Verf. bedient sich unreiner Kaliumsalzlösungen, u. zwar in der Weise, daß man Rohsalzlgg., z. B. von *Kainit*, mit den zur Bildung des Doppelsulfats erforderlichen Bestandteilen unter Einhaltung eines Schwefelsäuregehaltes von höchstens 4,3 Äquivalenten Schwefelsäure auf 3 Äquivalente Kali in der Hitze zur Krystallisation bringt und die Ausscheidungen noch in der Hitze von der Lösung abtrennt. Der Gehalt an Kalium-Magnesiumsulfat in der gewonnenen Alkalidoppelsulfatlg. hängt von der Menge des Kalis relativ zur Menge der Schwefelsäure ab. Bei Vermeidung eines Überschusses an Schwefelsäure sind in dem gefällten Alkalidoppelsulfat weniger als 15%, beim Überwiegen des Kaligehaltes dagegen etwa 2—3% Kaliummagnesiumsulfat vorhanden, wohingegen beim Überwiegen des Schwefelsäuregehaltes der Niederschlag aus über 50% Kaliummagnesiumsulfat in Form von *Langbeinit* besteht. Der feinkörnige Nd. aus dem gebildeten Alkalidoppelsulfat kann durch Decken von anhängender Chlormagnesiumslg. befreit und die Deckflüssigkeit zur Lsg. neuer Mengen benutzt werden. Manche *sylninhaltige Kainite* haben von vornherein die zur Darst. des Alkalidoppelsulfatsalzes richtige Zus., während *sylynfreie Kainite* durch Zusatz von *Sylvin* oder *Carnallit*, bezw. konz. Düngesalzen die günstigste Zus. erhalten. Da durch Chlormagnesium der Gehalt der Lsg. an Kochsalz herabgedrückt wird, so kann durch die teilweise Verwendung der Chlormagnesiumlauge zur Lsg. des Rohsalzes die Kochsalzmenge so geregelt werden, daß nach der Beendigung des Ein-

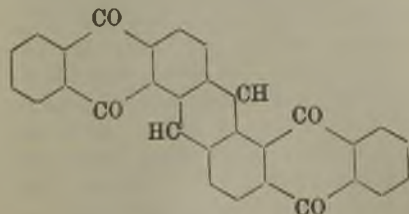
kochens oder Eindampfens, bezw. Erhitzung nur noch die gewünschte Menge Chlor-natrium in der Lsg. vorhanden ist.

Kl. 12n. Nr. 200427 vom 6/1. 1906. [16/7. 1908].

Reimondo Conedera, Massa Marittima (Toskana, Ital.), *Verfahren zur Gewinnung von eisenfreien Kupfersulfatlaugen aus gerösteten kupferhaltigen Kiesen unter Zutritt von Luft und ohne künstliche Erwärmung.* Das neue Verf. benutzt die bekannte Oxydation von Ferrosulfat durch den atmosphärischen Sauerstoff zu Ferrisulfat u. die ebenfalls bekannte Einw. von Kupferoxyd auf Ferrisulfat, bei der Kupfersulfat u. unl. basische Ferrisulfate entstehen. Diese Rkk. sind bereits zur Gewinnung von kupfersulfathaltigen Lsgg. ohne künstliche Erwärmung benutzt worden. So ist es bereits vorgeschlagen worden, geröstetes Erz in verwittertem oder unverwittertem Zustande auszulaugen u. die so erhaltene Mischlauge aus Kupfer- und Eisensulfat zu zementieren; oder aber das in Haufen geröstete Erz mit einer Eisenoxydulsalzlsg. zu durchtränken, auszulaugen, dann mehrere Jahre in freien Haufen verwittern zu lassen u. sämtliche Laugen zu zementieren. Das Resultat dieser bekannten Verff. war stets eine Kupfer u. Eisen nebeneinander enthaltende Mischlauge. Demgegenüber besteht das neue Verf. gerade darin, daß die in Haufen gelagerten kupferhaltigen Abbrände mit einer gesättigten Lsg. von Kupfer- und Eisensulfaten durchtränkt werden u. die aus den Abbränden ablaufende Lauge bis zu ihrer Eisenfreiheit wieder auf die gerösteten Erze gegeben wird. Praktisch wird dabei wie folgt verfahren: Die in geeigneter Weise zerkleinerten Erze werden geröstet; ein Teil der gerösteten Erze wird ausgelaugt, um die nötige Menge gesättigter Lsg. von gemischten Sulfaten zu erzeugen. Selbstverständlich entfällt diese Behandlung, wenn nur auf irgendwelchem anderen Wege hergestellte Mischlaugen durch das neue Verf. zu reinigen sind; der andere Teil der gerösteten Erze wird mit der gesättigten Mischlauge befeuchtet; die wie oben erläutert befeuchteten Erze werden, nachdem sie abgetropft sind, auf eine Lagerstelle der Einw. der Luft ausgesetzt. Die ablaufende Lauge wird von Zeit zu Zeit untersucht und, wenn noch nicht eisenfrei, stets von neuem wieder über das Erz gegeben. Erweist sich die ablaufende Lauge als eisenfrei, so wird die gesamte Erzmasse — zweckmäßig an Ort u. Stelle — mit W. ausgelaugt. Die so erhaltene eisenfreie Kupfersulfat-lauge kann sofort in üblicher Weise zur Krystallisation gebracht werden.

Kl. 12o. Nr. 199756 vom 25/3. 1905. [21/6. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines gelbgefärbten, in Alkalien unlöslichen Anthracenderivats.* Es wurde gefunden, daß β -Methylantrachinon durch Behandlung mit Kondensationsmitteln in eine gelbgefärbte Verb. der Formel $C_{30}H_{14}O_4$ übergeführt wird, die wahrscheinlich durch Zusammentritt von 2 Mol. β -Methylantrachinon unter B. eines neuen Benzolringes entstanden ist. Dieser Verb. würde bei der Annahme, daß die Kon-



densation an den zwischen der Methyl- und der CO-Gruppe liegenden Kohlenstoffatomen erfolgt, die nebenstehende Konstitution zukommen. Als Kondensationsmittel hat sich bisher Alkalihydrat, bezw. alkoh. Kali, Alkali u. Alkaliacetat bewährt. Als Ausgangsmaterial kann man auch in der Seitenkette substituierte Halogenverbb. des β -Methylantrachinons anwenden, z. B. das ω -Chlor- β -methylantrachinon, das ω -Dichlor- β -methylantrachinon (F. 199—200⁰), das ω -Brom- β -

methylanthrachinon (F. 200—202°) und das ω -*Dibrom- β -methylanthrachinon* (F. 216 bis 219°), welche durch Einw. des betreffenden Halogens auf das erhitzte β -Methylanthrachinon erhalten werden. Das Kondensationsprod. wird zweckmäßig zur Oxydation von vorhandener Hydroverb. mit einem Oxydationsmittel wie Hypochlorit behandelt, oder man setzt von vornherein Salpeter zu. Das Produkt krystallisiert aus h. Nitrobenzol in goldgelben Krystallen, die bei 360° noch nicht schm., wl. in Bzl., A., Ä. und Aceton, unl. in Alkalien. Lsg. in konz. Schwefelsäure bläulich rot. Durch Behandeln mit sulfierenden Mitteln entsteht eine Sulfosäure, die Wolle in echten braunen Tönen anfärbt.

Kl. 12o. Nr. 199757 vom 11/4. 1907. [23/6. 1908].

Ludwig Vanino, München, *Verfahren zur Darstellung von Thioverbindungen aus aliphatischen Aldehyden, Natriumthiosulfat und Säure*. Es ist bekannt, daß *Formaldehyd* beim Erwärmen mit *Natriumthiosulfat* in verd. Lsg. mit Salzsäure in geringer Ausbeute *Trithioformaldehyd* ergibt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3251; C. 1902. II. 1174). Es hat sich nun gezeigt, daß konz. Natriumthiosulfatlsgg. bei Ggw. konz. Salzsäure in der Kälte den *Formaldehyd* glatt in geschwefelten Aldehyd überführen. Auch andere Aldehyde führen zu *geschwefelten Aldehyden*, so der gewöhnliche *Aldehyd* und der *Paraldehyd*.

Kl. 12o. Nr. 199758 vom 23/7. 1907. [23/6. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Chloracylaminoanthrachinonen*. Bekanntlich wird das 1-Aminoanthrachinon durch Halogen in seine 2,4-Disubstitutionsprodd., bezw. intermediär (bei Anwendung von Brom) in das 2-Monohalogenderivat übergeführt, und analog erhält man aus 2-Aminoanthrachinon durch die Einw. von Brom sofort das 1,3-Dihalogenderivat, während z. B. aus 1,5-Diaminoanthrachinon 2,4,6,8-Tetrachlor-, bezw. 2,6-Dibromdiaminoanthrachinon etc. entstehen. Es hat sich nun gezeigt, daß man zu wertvollen Halogenacylaminoanthrachinonen gelangt, wenn man in der Weise verfährt, daß man die Aminoanthrachinone zunächst acyliert und dann der Einw. von Chlor unterwirft. Es tritt nämlich alsdann einerseits auf jede Aminogruppe nur ein Atom Halogen in das Molekül ein, und andererseits orientiert sich dieses bei den Acyl-1-aminoanthrachinonen in die p-Stellung zu der oder den vorhandenen Acylamino- gruppen, während es bei 2-Acylaminoanthrachinonen in die der Acylaminogruppe benachbarte α -Stellung eintritt. Diese neuen Chloracylaminoanthrachinone sind als Ausgangsmaterialien zur Darstellung neuer Farbstoffe von Bedeutung.

Die Chlorierung gelingt sehr leicht, indem man das betreffende Acylaminoanthrachinon in einem Lösungs- oder Suspensionsmittel, z. B. W., Essigsäure, Eg., Tetrachlorkohlenstoff etc., löst oder suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmen Chlor einleitet. Arbeitet man bei höherer Temperatur, so empfiehlt es sich, dem Reaktionsgemisch zur Vermeidung einer etwaigen Verseifung des Acylaminoanthrachinons (durch bei der Chlorierung auftretenden Chlorwasserstoff) säurebindende Mittel zuzusetzen, z. B. Natriumacetat, Soda, Kalk etc. Statt freien Chlors kann man auch chlorentwickelnde Mittel anwenden, z. B. Natriumhypochlorit und Salzsäure. *1-Acetamino-4-chloranthrachinon* (aus *1-Acetaminoanthrachinon*) krystallisiert aus Eg. in derben, gelben Krystallen, F. 203—204°. Beim Verseifen durch Lösen in Schwefelsäure u. Fällen mit W. entsteht *1-Amino-4-chloranthrachinon*, rote Nadeln, F. 179—180°; die p-Toluidinschmelze liefert das bekannte blaue halogenfreie Toluid. — *4,8-Dichlor-1,5-diacetyldiaminoanthrachinon* (aus *1,5-Diacetyldiaminoanthrachinon*) krystallisiert aus Nitrobenzol in derben, braunen Kryställchen, F. oberhalb 300°. — Das *4,8-Dichlor-1,5-diaminoanthrachinon* krystallisiert aus Nitrobenzol in roten, grünlänzenden Nadeln. — *4,8-Dichlor-1,5-anthrachinonylendiurethan* (aus

dem durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf 1,5-Diaminoanthrachinon erhältlichen 1,5-Anthrachinonylendiurethan) krystallisiert aus Nitrobenzol in derben, braunen Kryställchen. — 1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon (aus 2-Acetaminoanthrachinon) krystallisiert aus Eg. oder aus A. in hellgelben Blättchen oder Nadelchen, F. 240—241°. Das daraus durch Verseifung erhaltene 1-Chlor-2-aminoanthrachinon bildet derbe, rotbraune Krystalle, F. 234—236°. — 1-Chlor-2-anthrachinonylurethan (aus 2-Anthrachinonylurethan) bildet hellgelbe Blättchen, F. 189—191°.

Kl. 12o. Nr. 199873 vom 6/1. 1907. [29/6. 1908].

Nitritfabrik, Akt.-Ges., Cöpenick bei Berlin, Verfahren zur Darstellung von Diformin (Ameisensäureglycerinester). Die Darstellungsmethoden der Ameisensäureglycerinester aus Glycerin und Oxalsäure etc. ergeben nicht direkt reine Formine, sondern nur Gemische von verschiedenen Forminen mit Glycerin, d. h. Prodd., welche sich in Ä. nicht vollständig lösen, während reine Formine klar ätherlöslich sind. Bei den bisherigen Verf. konnte daher das Diformin nur durch Ausziehen der Reaktionsmasse mit Ä. rein erhalten werden. Es wurde nun gefunden, daß beim Erhitzen von Glycerin mit wasserfreier, bezw. hochprozentiger Ameisensäure das Glycerin glatt und vollständig in Formine übergeführt wird, d. h. bei Anwendung der hierzu erforderlichen Menge Ameisensäure Diformin bildet. Diese Kondensation geht außerordentlich rasch vor sich, gleichzeitig ist es möglich, das bei der Kondensation frei werdende W., sowie die überschüssige, als Kondensationsmittel benutzte Ameisensäure direkt abzudestillieren, so daß als Reaktionsprodukt im Destillierapp. direkt nur reines Formin zurückbleibt. Das Diformin soll als Ersatz für Acetin, z. B. in der Druckerei, sowie als Ersatz für Ameisensäure technische Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 199959 vom 3/1. 1906. [3/7. 1908].

Walther Miersch, Niedersedlitz b. Dresden, Verfahren zur Gewinnung aromatischer Sulfosäuren und ihrer Alkalisalze neben gasförmiger Salzsäure aus schwefelsäurehaltigen Sulfurierungsgemischen unter Anwendung von Kalium- oder Natriumchlorid zur Bindung der Säuren. Das Verf. zur Gewinnung aromatischer Sulfosäuren und ihrer Alkalisalze neben gasförmiger Salzsäure aus schwefelsäurehaltigen Sulfurierungsgemischen unter Anwendung von Kalium- oder Natriumchlorid zur Bindung der SS. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Sulfurierungsgemisch ohne erheblichen Zusatz von W. mit dem Alkalichlorid erhitzt. Das Sulfurierungsgemisch wird direkt mit festem Kochsalz (oder auch mit Chlorkalium) unter allmählichem vorsichtigem Erhitzen versetzt. Man erhält hierbei die aus der Umsetzung der SS. im Sulfurierungsgemisch mit dem Kochsalz sich ergebende Salzsäure in Gasform, ein (nach der Verdichtung) unmittelbar verwertbares Erzeugnis. Allerdings läßt sich die dabei erfolgende Umsetzung zu Sulfonat nicht quantitativ herbeiführen, dafür ist aber — neben dem Vorteil der Gewinnung handelsfähiger Salzsäure — die fernere Verarbeitung des Sulfoproduktes, die nach verschiedenen Verfahrensweisen erfolgen kann, nunmehr leichter und vorteilhafter, weil eine beträchtliche Menge der SS. neutralisiert ist. Hinsichtlich der anzuwendenden Chloridmengen gilt als Regel für ein rationelles Arbeiten mit dem vorliegenden Verf., daß einerseits möglichst viel Sulfonat, bezw. Bisulfat gebildet werden, andererseits aber möglichst alles Chlor als Salzsäure abgehen soll; es sei denn, daß man die nach dem Abtrieb der Salzsäure verbleibende M. etwa nach dem Aussalzverf. weiter behandeln will, in welchem Falle ein Chloridüberschuß unschädlich ist. Hinsichtlich des etwaigen Wasserzusatzes gilt, daß in dem Reaktionsgemisch das zur B. der Salzsäure erforderliche W. vorhanden sein muß. War im Sulfurierungsgemisch sämtliche Schwefelsäure als Hydrat enthalten und darüber hinaus noch etwas freies W.

(bei Benzolmonosulfosäure etwa 10%) vorhanden, so bedarf es eines Wasserzusatzes nicht; zweckmäßig sieht man aber darauf, daß die Schwefelsäure mit dem freien W. zusammen (getrennt von den übrigen Bestandteilen des Gemisches betrachtet) einer Schwefelsäure von 60 bis herab auf 50° B_é. entspricht. Man kann die Erhitzung so weit treiben, daß eine Sonderung der im Reaktionsgefäß verbleibenden M. in zwei deutlich getrennte Schichten stattfindet, von denen die obere wesentlich aus dem Sulfoprod., die untere fast vollständig aus Bisulfat besteht.

Kl. 12_p. Nr. 199844 vom 14/2. 1907. [26/6. 1908].

Emil Scheitlin, Altstetten b. Zürich, *Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon*. Es wurde gefunden, daß das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon leicht erhalten werden kann, wenn man auf das nach dem Verf. des Pat. 193632 (C. 1908. I. 1001) erhaltliche 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon Dimethylsulfat einwirken läßt. Die Rk. tritt erst bei Wärmezufuhr ein und kann bis zum Ende geregelt werden. Die B. von Nebenprodd. findet daher nicht statt, und die Ausbeuten entsprechen fast der Theorie.

Kl. 12_p. Nr. 200063 vom 27/4. 1907. [4/7. 1908].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von α -Bromisovalerianylchinin*. Es wurde gefunden, daß durch Einw. von α -Bromisovalerianylbromid oder α -Bromisovalerianylchlorid auf Chinin oder sein Salze eine Verb. entsteht, die wertvolle therapeutische Eigenschaften besitzt und im besonderen als Keuchhustenmittel sich nützlich erwiesen hat. Das α -Bromisovalerianylchinin ist amorph, hellgelb, ll. in Methylalkohol, Äthylalkohol u. in SS., schwieriger in Bzl. u. Toluol, swl. in Lg. und Ä. Es wird in saurer Lsg. durch Quecksilberjodidjodkalium gefällt.

Kl. 22_b. Nr. 200015 vom 21/9. 1907. [14/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 198025 vom 23/6. 1907; vgl. C. 1908. I. 1814.)

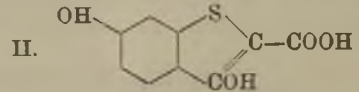
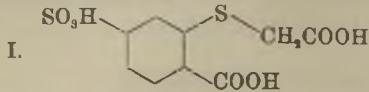
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von blauen Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. Im wesentlichen der gleiche Farbstoff wie nach dem Verf. des Hauptpat. (Beispiel 1) wird nun erhalten, wenn man das dort verwendete Diaminodianthrachinonylamin durch das entsprechende Dinitrodianthrachinonylamin (Pat. 186465, vgl. C. 1907. II. 866) ersetzt und letzteres mit rauchender Schwefelsäure und Schwefel in Ggw. von Essigsäureanhydrid oder Eisessig behandelt.

Kl. 22_e. Nr. 199492 vom 3/8. 1906. [18/6. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Dichlorthioindigoderivaten*. Nach Analogie der Verf. der Patt. 177345 und 198864 (vgl. C. 1906. II. 1887 und 1908. II. 215) gelangt man nun zu Dichlorthioindigoderivaten, welche aber nicht sulfuriert sind, wenn man Monochlorphenylthioglykolsäuren mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz solcher Mittel behandelt, welche die Kondensation, bezw. Oxydation fördern. Solche Mittel sind Schwefelsäureanhydrid, Borsäure, Ferrisalze, Quecksilber, Quecksilbersalze und Nitrokörper. Bei Mitbenutzung dieser Mittel kann man die Kondensation bei niedriger oder doch nur mäßig erhöhter Temperatur ausführen, so daß Sulfierung gar nicht eintritt. Die entstandenen Farbstoffe werden durch Eingießen der Reaktionsmasse in Eiswasser isoliert und sind nach dem Filtrieren u. Auswaschen mit W., bezw. anderen Lösungsmitteln direkt gebrauchsfertig. Die Verwendungsart der neuen Prodd. schließt sich der des Thioindigos durchaus an. In Färbeseigenschaften sind sie dem Thioindigo sehr ähnlich.

Kl. 22e. Nr. 200351 vom 20/7. 1907. [14/7. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines roten Küpenfarbstoffs*. Erhitzt man 4-Sulfohenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure (Formel I.) mit einem Gemisch von Ätzkali und Ätznatron, so entsteht Dioxithionaphthencarbonsäure (Formel II.). Bei Zusatz von Salzsäure in der Kälte



scheidet sich diese S. in kleinen Blättchen ab. Sie löst sich in kalter Sodalg. leicht auf; schon beim Erhitzen mit W. gibt sie Kohlensäure ab und geht in das bei 198° schmelzende 6-Dioxithionaphthen über. Mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert die Dioxithionaphthencarbonsäure einen *gelbroten Farbstoff*, welcher sich in Alkalien mit gelbroter Farbe auflöst, und dessen neutrale Alkalisalze aus ihren Lsgg. durch Salze in kleinen, rötlichen, grünlich schillernden Krystallnädelchen erhalten werden können, die sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen. Dieser Farbstoff läßt sich leicht verküpen, er liefert aber außerordentlich säureempfindliche Färbungen; das neue Verf. beruht nun auf der überraschenden Beobachtung, daß dieser wertlose Farbstoff bei der Behandlung mit *Formaldehyd* in einen völlig alkali- und säurebeständigen Farbstoff übergeht, der Wolle und Baumwolle in gelbstichig roten Nuancen echt anfärbt. Der Farbstoff, ein dunkles Pulver, löst sich in konz. Schwefelsäure violett und gibt mit Hydrosulfit eine gelbgefärbte Küpe, aus der Baumwolle in gelbroten Nuancen von sehr guter Echtheit angefärbt wird.

Kl. 22f. Nr. 199493 vom 11/6. 1907. [17/6. 1908].

Chemische Fabrik Marienhütte Gebr. Alberti, Langelsheim a. H., *Verfahren zur Reinigung von Zinklaugen für die Lithoponfabrikation durch Elektrolyse*. Die wesentlichste Veranreinigung der für die Lithoponfabrikation zu verwendenden Zinklaugen bildet das *Cadmium*; man entfernt dasselbe bisher, nach Abscheidung des Mangans und Eisens, durch Kochen mit Zinkstaub und gibt in ziemlicher Konzentration Kupfervitriol zu, um durch die sich bildende galvanische Kette die Abscheidung des Cadmiums zu unterstützen. Einfacher gelingt nun dessen Abscheidung, wenn man die Rohlaugen in einem verbleiten Bottich der *Elektrolyse* unterwirft. Als Anode dient metallisches Zink, das in Tafel- oder Stangenform in die Mitte des Bottichs gehängt wird. Das Zink löst sich in der neutralen Lauge in dem Maße, wie die Fremdmetalle ausfallen. Diese werden an der als Kathode dienenden Bleibekleidung des Bottichs schwammförmig abgeschieden. Der Vorzug dieser Anordnung ist, daß eine beständige Zirkulation der Fl. vom Zink nach den Wänden und dem Boden des Gefäßes stattfindet, so daß eine Rührung nicht notwendig ist. Die Elektrolyse wird beendet, sobald eine herausgenommene Probe frei von Cadmium ist. Dieser Punkt zeigt sich auch durch ein Steigen der Spannung, die zur Elektrolyse nötig ist. Der Wattverbrauch ist außerordentlich gering, weil die Stromausbeute bei der Neutralität der Lauge fast quantitativ und die aufzuwendende Spannung infolge der l. Anode minimal ist. Der Zinkverbrauch beträgt dem elektrochemischen Äquivalent gemäß etwas mehr als die Hälfte vom ausfallenden Cadmium, was auch einen großen Vorteil der bisherigen Arbeitsweise gegenüber bedeutet, die ungefähr das Sechs- bis Achtfache des ausfallenden Cadmiums an Zinkstaub verlangt, dessen Wert vielfach nicht im Verhältnis zu seinem Zinkgehalt steht. Als Anode kann Werkzink benutzt werden, dessen Fremdmetalle bei der niedrigen Spannung nicht in Lsg. gehen, sondern sich als Schlamm abscheiden.

Kl. 22b. Nr. 200524 vom 26/3. 1907. [18/7. 1908].

Heinrich Trillich, München, *Verfahren zum Härten von Teer, Teerprodukten, Harzen und Harzprodukten*. Aus Teer läßt sich durch Schmelzen mit fein verteiltem Kalk und Schwefel ein wesentlich härteres, asphaltartiges Produkt erhalten, doch erschwert die erforderliche feine Verteilung des Kalkes und des Schwefels das schon an u. für sich infolge der Verwendung von Kalk u. Schwefel teure Verf. erheblich. Wesentlich billiger gestaltet sich nun dieses Verf., wenn der Teer an Stelle der genannten teureren Reagenzien mit gebrauchter, event. mit trockenem *Kalkhydrat* vermischter *Gasreinigungsmasse* (*Lamingscher Masse*) gekocht wird, welche je nach Bedarf vorher von Cyan u. Ammoniak befreit („*entblaut*“) werden kann. Das erhaltene Prod. ist, da Schwefel in feinsten Verteilung wirkt und auch das *Eisenoxydulhydrat* außerordentlich harte Prodd. bildet, ein *asphaltartiges Pech*, das sich leicht in Rohbenzol und anderen Lösungsmitteln löst u. als *Eisenlack*, *Dachanstrich*, *Dachpappenanstrich* etc. vorzügliche Dienste leistet, durch seinen Gehalt an Eisenverbb. auch wesentlich wetterfester ist. Wird die gebrauchte *Gasreinigungsmasse* vor ihrer Verwendung nicht entblaut, so erhält man bei Anwendung des beschriebenen Verf. ein glänzend schwarzes Prod. In der gleichen Weise wie Teer lassen sich auch *Teerprodukte* (einschließlich *Asphalt*), *Harze* und *Harzprodukte* oder Mischungen hiervon mit gebrauchter *Gasreinigungsmasse* härten.

Kl. 23a. Nr. 200157 vom 11/7. 1906. [9/7. 1908].

Malcolm Mc Kenzie, Plainfield, V. St. A., *Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Terpentinöl und anderen Produkten aus Holz*. Bei diesem Verf. wird das Holz der Wirkung eines *Harzbades* oder ähnlicher Substanzen, wie Harzöle, andere Öle, KW-stoffe, das bis zu einer verhältnismäßig hohen Temp. erhitzt wird, unterworfen. Dabei zieht das erhitze Harz das *Holz* aus; die ausgezogenen Stoffe, insbesondere das *Terpentinöl*, werden nun aber nicht gleich in demselben Kessel, in welchem es aus dem Holz extrahiert wurde, sondern in einem zweiten Behälter, in welchen das Harzbad geleitet wird, in üblicher Weise durch Einleiten von Dampf vom Harz getrennt.

Kl. 23a. Nr. 199909 vom 29/12. 1906. [2/7. 1908].

Philipp Schwoerer, Straßburg i/E., *Vorrichtung zur Überführung der Ölsäure in Stearinsäure nach dem Kontaktverfahren*. Die Vorrichtung dient dazu, nach dem bekannten Verf., *Ölsäure* unter der Einw. von *Wasserstoff* bei Ggw. eines als *Katalyt* wirkenden *fein verteilten Metalles*, z. B. *Nickel*, technisch in *Stearinsäure* umzuwandeln. Die Vorrichtung besteht aus einer doppelwandigen, kolonnenartigen Heizkammer, in welcher eine vom Deckel bis zum Boden reichende Schnecke mit aufgebogenem Rand eingepaßt ist, über die die *Ölsäure* herabfließt. Um nun eine schädigende Einw. des allmählich innerhalb der Temp. von 250—270° im fl. Zustande gebildeten Teers auf den Katalysator zu verhindern, ist die katalytische Substanz (mit Kupfer- oder sonstigem Metallgerippe versehener, mit Nickel imprägnierter Asbest von möglichst großer Oberfläche) an der Unterseite der Schnecke angebracht, so daß dieselbe von dem Teer nicht benetzt wird. Beim Herabfließen der h. Fettsäuren über die Schnecke verdampfen sie, und der Öldampf tritt mit dem gleichzeitig eingeleiteten, überhitzten Wasserdampf und Wasserstoff unter Einw. des Katalyten in Rk., und die gebildete *Stearinsäure* destilliert durch das am Ende der Schnecke aus dem Reaktionsapparat austretende Abzugsrohr ab und wird dann kondensiert.

Kl. 28a. Nr. 199569 vom 11/12. 1906. [19/6. 1908].

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Verfahren zum Gerben mit Metallsalzen*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die in der Färberei
XII. 2. 31

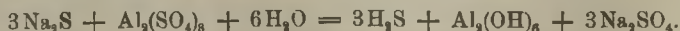
wegen ihres guten Beizvermögens geschätzten *Doppel- und Triplemordants*, in welchen ein *Metallsesquioxyd* mit zwei Metalloxyden (MeO) oder verschiedene Sesquioxide (Me₂O₃) miteinander und mit einem MeO Oxyd verbunden sein können, bei deren Verwendung in der *Mineralgerberei* ein besonders *festes Leder* ergeben, das außerdem die Erzielung echter Ausfärbungen, speziell mit soliden Beizenfarbstoffen, ermöglicht. So kann man z. B. die Haut zuerst mit einem basischen Chromoxydsalz (z. B. *basischem Chromichlorid*) gerben und dann etwa mit einer *Zinkoxydnatronlsg.* nachbehandeln. Das *basische Chromsesquioxidsalz* verliert durch das Natron seinen letzten Rest Säure. Das Cr₂O₃, seines Lösungsmittels beraubt, muß sich also niederschlagen und mit ihm in inniger Verb. das Zinkoxyd, das ja auch nur durch das Natron in Lsg. gehalten wurde. Die neue Verb. ist viel fester an die Haut gebunden als die einfachen Oxide. Das Zinkoxydnatron kann dabei durch andere ähnliche Verbb., z. B. *Tonerdenatron, Kupferoxydammoniak* etc., ersetzt werden. Da im Natronzinkat *Türkischrotmonopolöl* u. dgl. l. ist, so können die entsprechenden Fettsäuren ebenfalls als Metallverb. in die Fällung mitgerissen und dadurch dem Leder mehr Geschmeidigkeit und Undurchdringlichkeit verliehen werden.

Kl. 29b. Nr. 199885 vom 5/4. 1907. [27/6. 1908].

Ernst Berl, Zürich, *Verfahren zur Herstellung für die Zwecke der Fabrikation künstlicher Seide, von Schieß-, Sprengmaterialien u. dgl. besonders geeigneter Nitrocellulose*. Hochkonz., dabei dünnflüssige u. daher sehr gut zur Herst. *künstlicher Seide* geeignete *Nitrocelluloselösungen* (von niederer Viscosität) werden nun erhalten, wenn man die *Cellulose* vor der Nitrierung und nach der Entfernung des W. längere Zeit bei Gegenwart von *inerten sauerstofffreien Gasen*, wie z. B. *Kohlensäure, Stickstoff, Wassergas, abgekühlten Feuergasen* oder von *überhitztem Wasserdampf* auf höhere Temperaturen erhitzt, wobei eine *Depolymerisation der Cellulose* bewirkt zu werden scheint. Durch Veränderung der Temp. einerseits, der Dauer des Erhitzens andererseits läßt sich die Viscosität innerhalb gewisser Grenzen beliebig ändern. Auch für die Herst. von *rauchschwachen Pulvern* ist das neue Verf. vorteilhaft, weil die danach erhaltenen hochnitrierten Cellulosen hochkonz. Lsgg. geringer Viscosität liefern, womit gleichzeitig eine wesentliche Verbilligung der Herstellungskosten verbunden ist einerseits infolge erhöhter Ausbeute an nitriertem Prod. und der Möglichkeit öfterer Regenerierung des Nitriergemisches, andererseits infolge geringeren Verbrauches an Lösungsmitteln und Ersparnis an mechanischer Kraft beim Herauspressen der viscosen Lsgg. aus den üblichen Formen.

Kl. 29b. Nr. 200023 vom 23/4. 1907. [3/7. 1908].

Vereinigte Kunstseidefabriken, Akt.-Ges., Kelsterbach a. M., *Verfahren zur Herstellung von in Mineralsäuren zu glänzenden Fäden, Häutchen u. dgl. verarbeitbaren, von Sulfidverbindungen freien Celluloselösungen mit Hilfe von Aluminium- oder Chromsalzen aus Viscoselösungen*. Die für das Verspinnen in Mineralsäuren erforderliche Abscheidung der in der Rohviscose enthaltenen *Sulfidverbb.* gelingt nun in verd. Viscoselsgg. besonders vorteilhaft und ohne schädliche Beeinflussung des *Cellulosexanthogenats*, wenn man Aluminium- oder Chromsalze unmittelbar auf die nicht koagulierte Viscoselsg. einwirken läßt. Die Rk. verläuft dabei unter Verwendung von Aluminiumsalzen wie folgt:



Aus der so entstandenen, sehr verd. neutralen Lsg. scheidet sich beim Stehen freiwillig unter zeitweiligem Umrühren eine relativ reine, in W. unl. *Celluloseverb.* als flockiger oder breiförmiger Nd. ab, der, durch Schleudern oder Pressen von der wss. Fl. befreit, in fester Form gewonnen und in Alkalilauge gelöst und mit

Mineralsäuren koaguliert, sich zu glänzenden Fäden, Häutchen etc. verarbeiten läßt, die nach dem Auswaschen mit W. beim Trocknen wenig einschrumpfen, so daß sie beim Trocknen im gespannten Zustande infolge zu starker Dehnung weder reißen, noch eine Beeinträchtigung ihrer Festigkeit überhaupt erfahren.

Kl. 29b. Nr. 200265 vom 28/12. 1906. [13/7. 1908].

Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils, Lyon-Monplaisir, Verfahren zur Herstellung künstlicher Textilfäden aus Nitrocellulose. Bei dem *Verspinnen von Nitrocelluloselösungen* findet oft durch vorzeitiges Verdunsten des Lösungsmittels ein Schrumpfen der Fäden, ehe sie in die Erstarrungsflüssigkeit gelangen, statt, wodurch ihre Gestalt und Stärke verändert wird, so daß sie unansehnlich werden. Um diesen Übelstand zu vermeiden, durchwandern die aus den Spinndüsen kommenden *Kollodiumfäden*, bevor sie die Koagulationsflüssigkeit erreichen, in senkrechter Richtung ein Rohr oder dergl. von beträchtlicher Länge, in dem *hochgradiger Alkohol* verdampft wird, der das vorzeitige Trocknen des Fadens verhindert.

Kl. 30b. Nr. 199664 vom 7/4. 1907. [22/6. 1908].

Otto Hoffmann, Charlottenburg, Verfahren zur Herstellung von Zahnzementen. Zur Herst. dieser *Zahnzemente* sollen an Stelle der bisher verwendeten Tonerdesilicate diejenigen künstlichen *Zeolithe*, die ihrer chemischen Natur nach als *Aluminatsilicate* anzufassen sind, dienen. Man kann dieselben stark glühen, wodurch ihre Struktur dichter wird, ohne daß sie hierdurch die Fähigkeit verlieren, mit Phosphorsäure abzubinden. Zur Herst. von Zahnzementen mittels dieser *Aluminatsilicate* werden diese zweckmäßig für sich oder in Mischung mit Tonerdephosphaten oder Boraten oder den sonst für den gleichen Zweck benutzten Stoffen mit Phosphorsäurelösungen zu einer knetbaren M. verrührt. Die neuen Zemente zeichnen sich, wenn ihnen nicht erhebliche Mengen von Schwermetalloxyden beigemischt sind, durch ein schönes, durchscheinendes, dem natürlichen Zahnbein ähnliches Aussehen, sowie durch große Härte und Unlöslichkeit in den Mundsäuren aus.

Kl. 30b. Nr. 200252 vom 18/4. 1907. [10/7. 1908].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Herstellung eines bei Menschen wirksamen Streptokokkenserums. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß gerade *Affen* geeignet sind, in ihrem Blute nach Impfung mit menschenvirulenten Streptokokken auch beim Menschen gegen Streptokokken-erkrankungen wirkende Schutzstoffe zu erzeugen. Zur Herst. eines geeigneten Serums verwendet man vom Menschen gezüchtete, menschenvirulente, lebende Streptokokken, die dem Affen ins Blut und unter die Haut eingimpft werden. Nach Ablauf der Erkrankung und einer größeren, verschieden langen Erholungszeit wird den Tieren Blut entnommen und in bekannter Weise zu Serum verarbeitet.

Bibliographie.

Arrhenius, S., Das Werden der Welten. Neue Folge: Die Vorstellung vom Weltgebäude im Wandel der Zeiten. Leipzig 1908. gr. 8. XI und 191 SS. mit Figuren. Mark 5.

Böttger, W., Qualitative Analyse vom Standpunkte der Ionenlehre. 2., umgearbeitete u. stark erweiterte Auflage. Leipzig 1908. gr. 8. XVI u. 524 SS.

- mit Tabellen (21 SS.), 1 kolorierten Spektraltafel u. 24 Figuren. Leinenband. Mark 11,20.
- Tabellen allein, 21 SS., kart. Mark 0,80.
- Ciamician, G.**, La Chimica organica negli organismi. Bologna 1908. 8. Mark 2,50.
- Claassen, H.**, Die Zuckerfabrikation mit besonderer Berücksichtigung des Betriebes. 3., vermehrte Auflage. Magdeburg 1908. gr. 8. Leinenband. Mark 15.
- Dedekind, A.**, Beitrag zur Purpurkunde. Band III: Briefe des Nestors der Purpurforscher H. DE LACAZE-DUTHIERS u. Fortsetzung der Sammlung internationaler Quellenwerke für Purpurkunde. Berlin 1908. gr. 8. VIII und 778 SS. mit Tafeln, zum Teil in Farbenlichtdruck. Mark 15.
- Band I u. II. 1898—1906. 364 u. 411 SS. mit 4 Bildn. und 6 Tafeln. Mark 14.
- Demjanow, J., Winogradow, W., u. Gedorow, J.**, Landwirtschaftliche Analyse. Teil II: Dünger, Futter- u. Nährstoffe (Russisch). Moskau 1908. 8. 26 SS. mit Figuren. Mark 5.
- Handbuch der Physiologischen Methodik.** Unter Mitwirkung von L. ASHER, A. BETHE, C. BOHR u. a., herausgegeben von R. Tigerstedt. (In 3 Bänden.) Band I. Abteilung 2: Protisten, wirbellose Tiere, physikalische Chemie. Leipzig 1908. Lex. 8. 232 SS. mit 97 Figuren. Mark 7,50.
- Band I. Abteil. 1 in Vorbereitung.
- Jahresbericht über die Fortschritte des Zeugdrucks und verwandter Industrien.** Herausgegeben von A. Sansone. Leipzig. Mit Abbildungen u. Zeugproben. — Jahrgang I: 1908 (12 Lieferungen). Mark 24.
- Junowsky, E.**, Kommentar für die praktische Arbeit im chemischen Laboratorium. Berlin 1908. 8. 148 pg. Halbleinenband. Mark 4,80.
- Morochowetz, L.**, Die Einheit der Proteinstoffe; historische und experimentelle Untersuchungen. Band I: Das Globulin und seine Verbindungen (Albuminum autorum). Teil 1: Zoogloblin. Deutsche Ausgabe, aus dem Russischen übersetzt, mit Zusätzen vom Verfasser. Lieferung 2. Berlin 1908. Lex. 8. SS. 193 bis 384. Mark 5.
- Pizzighelli, G.**, Anleitung zur Photographie. 13., vermehrte Auflage. Halle 1908. 8. 474 SS. mit 27 Tafeln und 255 Figuren. Leinenband. Mark 4,50.
- Reitz, A.**, Chemische und bakteriologische Untersuchung von Milch und Milchprodukten. 2. Auflage. Stuttgart 1908. 8. 34 SS. mit Figuren. Mark 2.
- Rüdorff, F.**, Grundriß der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. Ausgabe B. 14. Auflage. Berlin 1908. gr. 8. 319 SS. mit 1 farbigen Spektraltafel u. Figuren. Mark 3,60.
- Einzel: Teil I: Anorganische Chemie. 247 SS. mit 1 farbigen Tafel u. Figuren. Mark 2,80.
- Spilker, A.**, Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle. Halle 1908. gr. 8. mit 36 Figuren. Mark 3,60.
- Stolze, F.**, Photographisches Lexikon. Halle 1908. 8. 201 SS. Mark 4,50.
- Teichmann, H.**, Komprimierte und verflüssigte Gase. Halle 1908. gr. 8. mit 38 Figuren. Mark 6,80.
- Truchot, P.**, Les Pyrites (Pyrites de fer; Pyrite de cuivre). Traité pratique. Paris 1907. 8. VIII et 348 pg. av. 77 figures. Mark 7,50.
- Uhler, H. S., and Wood, R. W.**, Atlas of Absorption Spectra. Washington 1907. 4. 59 pg. with 26 plates and 7 figures. Mark 7,50.
- Vulitch, V. de.**, Les produits industriels des Goudrons de Houilles et leurs applications. Paris 1908. 8. 168 pg. Mark 2.