# Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I.

Nr. 3.

22. Januar.

#### Apparate.

S. M. Revington u. I. G. Rankin, Ein einfach konstruiertes Wasserstrahlgebläse. Der App. besteht aus einer Glasflasche von ca. 4 l Fassungsvermögen, die durch einen vierfach durchbohrten Korkstopfen verschlossen ist; durch denselben hindurch führen zwei heberartig gebogene Glasföhren zum Ausguß, ein drittes Rohr dient zum Ableiten der Luft, wogegen in der vierten Durchbohrung ein weites, kurzes, in der Mitte verengtes Glasfohr angebracht ist, in welches das W. aus der Leitung in der Weise eintritt, daß es auf die Seitenwand des Rohres über der Verengung aufströmt. (Chem. News 96. 259—60. 29/11. 1907.) Henle.

W. Gaede, Verbesserung an der rotierenden Quecksilberluftpumpe. Die vom Vf. konstruierten rotierenden Porzellanquecksilberluftpumpen (Physikal. Ztschr. 6. 758; C. 1906. I. 1) zerbrechen leicht, wenn man nach dem Evakuieren unvorsichtig Luft in die Pumpe treten läßt, u. das Quecksilber auf beiden Seiten in dem engen Kanal zwischen den beiden Porzellanwänden der Trommel hochsteigt. Ein Ersetzen des Porzellangefäßes durch Eisen empfiehlt sich nicht. Versieht man aber den äußeren Porzellanmantel der Trommel mit Sicherheitsöffnungen, die durch ein um den Trommelumfang gelegtes Gummiband gemeinsam geschlossen gehalten werden, so kommt die schädliche Stoßwrkg. nicht zustande. Die Gummiventile beeinflussen die Erzeugung der extrem hohen Vakua nicht. Ferner ist die Reinigung der Trommel jetzt erleichtert, und sind die Kanäle noch weiter verengt, so daß die Gefahr, Luft aus dem Vorvakuum in das Vakuum zu verschleppen, geringer geworden ist. Bezugsquelle: E. LEYBOLD Nachf., Köln a/Rh. (Physikal. Ztschr. 8. 852-53; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 639-41. 15/11. [18/9.\*] 1907. Freiburg i/B.-W. A. ROTH-Greifswald. Dresden.)

J. Oudenampsen, Destillieren im Vakuum. Aus einem großen, im Luftbade stehenden Rundkolben A, in den man durch eine Glasröhre mit Hahnverschluß immer neue Destillationsflüssigkeit saugen kann, geht das Destillat in einen zweiten ebensolchen, aber gekühlten Rundkolben B über, der durch einen Rückflußkühler hindurch mit der Luftpumpe in Verb. steht. Außerdem ist dieser Kolben B noch mit einem dritten Kolben C durch Hahnglasröhre verbunden, um Fraktion für Fraktion aus ihm entfernen zu können, ohne den Apparat auseinander nehmen zu müssen. Man schließt zu diesem Zwecke alle Öffnungen am Kolben C und öffnet den Verbindungshahn nach B. Dadurch wird auch Kolben C evakuiert und das Destillat aus B beim Abstellen der Luftpumpe und Öffnen des Hahnes bei A von der äußeren Luft nach C gedrückt. Aus C läßt es sich auf einfache Weise heraushebern. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 1378—80. 23/11. [Okt.] 1907. Zutphen.)

C. Fredenhagen, Ein fahrbarer Regulierwiderstand für Laboratoriumszwecke.
Der Regulierwiderstand besteht aus 21 hintereinander geschalteten Einzelwider-XII. 1.
14

ständen, die auf 5 Gruppen so verteilt sind, daß die Summe der Widerstände einer Gruppe gleich einem einzelnen Widerstande der vorhergehenden Gruppe ist; die Gruppen enthalten daher 5 Widerstände zu je 0,05, 4 zu 0,25, 4 zu 1, 4 zu 4 und 4 Widerstände zu 16 Ohm. Außerdem ist der letzte Widerstand jeder Gruppe durch angelötete Kupferdrähte in 4 oder 5 Unterabteilungen geteilt, die durch besondere Kurbeln kurz geschlossen werden können. Der Vorteil dieses Systems gegenüber den gewöhnlichen Dekadeneinteilungen beruht auf der empfindlichen Regulierfähigkeit bei relativ kleiner Zahl von Einzelwiderstäuden und geringem Gesamtgewicht. Die Widerstände sind aus Nickelin; die größeren können direkt an die Lichtleitung von 220 Volt angelegt, die kleinsten bis 100 Amp. beansprucht werden. Der Widerstand ist gesetzlich geschützt und wird von A. DORN-FELD, Leipzig, angefertigt. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 749—51. 22/11. [Oktober.] 1907. Leipzig. Theor.-Phys. Inst.)

- A. Stroman, Ein Demonstrationselement und eine Spannungsbatterie. Vf. hat ein Cu-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zn-Element mit leicht verstell- und verschiebbaren, auch gegen Kohleund Pb-Platten auswechselbaren Metallplatten konstruiert. Über dem aus festen
  Stangen hergestellten, nur beim Einstecken eines Messingstöpsels tatsächlich geschlossenen Schließbogen steht eine Magnetnadel, unter ihm hängt ein Magnet.
  Mit diesem Element und einer entsprechenden Batterie entwickelt Vf. die Grundbegriffe des elektrischen Stromes. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 20. 361—64.
  Nov. 1907. Friedberg in Hessen.)
- F. Löwe, Über einen Spektralapparat mit fester Ablenkung. Ein Spektralapp. mit unbeweglichem Fernrohr hat für viele Versuchsanordnungen große Vorteile. Das Prismensystem lenkt, wenn es gedreht wird, der Reihe nach jede Farbe um denselben Betrag ab. Als Prisma empfiehlt sich das Abbesche mit einer inneren totalen Reflexion. Es werden zwei solche Prismen mit konstanter 60°-Ablenkung verwendet. Dadurch wird die Dispersion verdoppelt, und ist das Fernrohr bei richtiger Anordnung der Prismen dem Kollimator parallel. Für ultraviolettes Licht müssen zweiteilige Quarzprismen nach Straubel verwendet werden, die vollkommen frei von Doppelbrechung sind. Der "festarmige Spektralapparat" vereinigt in sich einen Monochromator, ein Spektroskop u. einen Spektrographen. (Physikal. Ztschr. 8. 837—40. 15/11. [17/9.\*] 1907. Jena-Dresden.) W. A. Roth-Greifswald.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

D. Vorländer, Über Polymorphie der Flüssigkeiten. Da der krystallinischflüssige Zustand chemisch-konstitutiver Natur ist, liegt die Annahme nahe, daß die
verschiedenen fl. Formen stereoisomer sind. Doch trifft dies nicht zu. Der
krystallinisch-flüssige Zustand geht durch Verzweigung des Moleküls verloren.
Mannigfache Verss., krystallinisch-flüssige Acetylenderivate darzustellen, mißlingen;
schließlich gelingt es bei den Acylderivaten des Dioxytolans: das Diacetat des Dioxytolans ist monotrop-krystallinisch-flüssig, das Dibenzoat enantiotrop-krystallinischflüssig (I. F. 214°, II. F. 254°). Die Tolanderivate unterscheiden sich in ihren
Eigenschaften kaum von den Stilbenderivaten; d. h. der Übergang von der zweifachen zur dreifachen Bindung wird am krystallinisch-flüssigen Zustand nicht bemerkbar. Stereoisomerie nach Art der Fumar- und Maleinsäure kann für die Erklärung der krystallinisch-flüssigen Modifikation nicht in Frage kommen.

Zu einem ähnlichen negativen Resultat führt die Unters. der DE. (gemeinsam mit B. Specht). Anisalaminozimtsäureäthylester wird zwischen 86 und 145° im

amorph-flüssigen, in zwei krystallinisch-flüssigen u. im krystallinisch-festen Zustand auf seine DE. untersucht. Die Zahlen schwanken wenig: zwischen 95 u. 145° nur zwischen 4,97 u. 5,40, während sich chemisch-konstitutive Änderungen sonst entschiedener ausprägen. 2 Übergangspunkte amorph-flüssig: krystallinisch-flüssig I, sowie krystallinisch-flüssig I: II bei 138 und 117° treten in den Dielektrizitätskonstanten hervor, indem Änderungen um etwa 0,2 auftreten. Der Übergangspunkt krystallinisch-flüssig II: krystallinisch-fest (108°) macht sich nicht bemerkbar. Der Vf. schließt aus der Kleinheit dieser Änderungen, daß der Körper im amorph-flüssigen u. krystallinisch-flüssigen Zustand die gleiche chemische Konstitution hat.

Eine große Zahl von optischen Beobachtungen deutet darauf hin, daß wahrscheinlich alle anisotrop-flüssigen Krystalle optisch ein ach sig (tetragonal oder hexagonal sind, während dieselben Verbb. im krystallinisch-festen Zustand meist monoklin oder rhombisch sind. Die krystallinisch-flüssigen Körper haben also meist einen höheren Grad von Symmetrie als die entsprechenden krystallinisch-festen. Ferner haben sie im weiteren Sinne eine Art von Isomorphie miteinander: die lineare Struktur. — Bei aromatischen Verbindungen begegnet man 2 Hauptformen: Krystalltropfen u. fl. Stäbchen, bezw. Blättchen; zur ersteren Gruppe gehören die krystallinisch-flüssigen Carbonsäureester. Die Zimtsäureesterderivate haben ein besonders hohes Krystallisationsvermögen. Eine Gruppe von ihnen zeigt die Erscheinung der Isodimorphie (zähflüssige Stäbchen u. dünnflüssige Tröpfehen). Beim Benzoat des Oxybenzalaminozimtsäureäthylesters scheinen drei krystallinisch-flüssige Phasen aufzutreten. Ersetzt man die Äthylgruppe durch Methyl, so ändern sich vielfach die Erscheinungen wesentlich. Die Gruppen: N—N, CH—N, N—N, CH—N können

sich vielfach isomorph vertreten. Bei den krystallinisch-flüssigen Substanzen zeigt sich die Morphotropie darin, daß die Moleküle eine geringere oder größere Tendenz haben, in den krystallinisch-flüssigen Zustand überzugehen u. darin zu verbleiben. Mit der chemischen Zus. ändert sich das Existenzgebiet der krystallinischen Fl., wie an mehreren Tabellen (s. Original) gezeigt wird. Bei Fll. sind die Verhältnisse bezüglich der Isomorphie und Morphotropie ähnlich wie bei festen Körpern.

Aus dem krystallinisch-flüssigen Zustand eines Benzolderivates kann man unbedenklich auf die Parasubstitution schließen, wie an zahlreichen Beispielen gezeigt wird (s. Original).

Das Hydroxyl des für sich nicht krystallinisch-flüssigen Cholesterins hat in den krystallinisch-flüssigen Acetyl- und Benzoylverbb, Ähnlichkeit mit einem Phenol-

hydroxyl.

Es gibt krystallinisch-flüssige Substanzen, welche in der Hitze bei Atmosphärendruck keinen zweiten F. haben, weil sie vor dem völligen zweiten Schmelzen im krystallinisch-flüssigen Zustand sublimieren (Dinitrodibenzal-p-phenylendiamin über dem Gebläse zwischen zwei Deckgläsern). Füllt man den Raum zwischen den beiden Gläsern ganz mit geschmolzener und wieder erstarrter Substanz und erhitzt nur die Mitte, so steht hier die Fl. unter dem hohen Druck des eigenen Dampfes; in diesem Fall wird der Klärungspunkt erreicht. Andere Fll. sublimieren deutlich vor Erreichung des zweiten F. Auf keinem Gebiete besteht zwischen dem festen u. fl. Aggregatzustand ein wesentlicher Unterschied. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4527—37. 23/11. [17/10.] 1907. Halle a/S. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

D. Vorländer, Systembestimmung und Achsenbilder slüssiger Krystalle. Eine Reihe von bisherigen Beobachtungen sprechen dafür, daß die fl. Krystalle optischeinachsig sind. Diese Beobachtungen betreffen: 1. die Doppelbrechung; 2. die Krystalltropfen der p-Azoxyphenoläther, die abgerundete Kanten u. Flächen zeigen, sind nach den Abbildungen in LEHMANNS Buch optisch einachsig; 3. die Aus-

löschung ist gerade und die Auslöschungsrichtung parallel der Hauptachse; 4. die fl. Krystalle von Azoxybromzimtsäureester hat Vf. kürzlich (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 363; C. 1907. I. 340. 1775) als fl. Krystalle mit geraden Kanten u. Winkeln erhalten: unter bestimmten Bedingungen konnte er völlig entwickelte fl. Bipyramiden mit quadratischen Basen unterscheiden, die sehr wahrscheinlich dem tetragonalen System angehören und optisch einachsig sind.

Außerdem ist es dem Vf. nunmehr gelungen, von den fl. Krystallen des Anisalaminozimmtsäureester im konvergenten polarisierten Licht Achsenbilder zu erzeugen, n. zwar entsteht beim Übergang vom isotropen in den dunkelanisotropen Zustand ein schwarzes Kreuz mit konzentrischen, farbigen Ringen, ganz analog wie bei optisch einachsigen Krystallen. Allerdings öffnet sich das Kreuz schon bei geringer Drehung des Objekts. Diese Achsenbilder bilden einen neuen Beweis dafür, daß hier wirklich fl. Krystalle vorliegen, und daß dieselben einachsig sind. (Ztschr. f. pbysik. Ch. 61. 166—70. 26/11. [Sept.] 1907. Halle a. S.)

C. V. Raman, Die Krümmungsmethode zur Bestimmung von Oberstächenspannungen von Flüssigkeiten. Nach Lord Kelvin kann man aus dem Krümmungsradius an der tiefsten Stelle eines hängenden Tropfens die Oberstächenspannung berechnen; hierzu ist die Kenntnis der x., y-Koordinaten verschiedener Punkte der Oberstäche notwendig. Ihre Ausmessung gelingt genau u. bequem, wenn man den hängenden Tropfen auf eine Platte photographiert, die vorher mit einem Koordinatensystem versehen ist. Für reines destilliertes Wasser von 30° ergab sich auf diese Weise eine Oberstächenspannung von 76 Dynen/ccm. Hall (Philos. Magazine 1893) hatte den abweichenden Wert 71,3 angegeben. (Philos. Magazine [6] 14. 591—96. Nov. 1907. Physical Lab. Presidency College. Madras.)

Andre Mayer, G. Schaeffer und E. Terroine, Einfluß der Reaktion des Mediums auf die Größe kolloidaler Teilchen. Vff. zeigen, daß der Zusatz einer Spur Alkali die Wrkg. hat, kolloidale Teilchen in einer positiven Lsg. zu vergrößern, in einer negativen zu verkleinern. Der Zusatz von SS. wirkt umgekehrt. Die Vergrößerung läßt sich nachweisen aus dem Übergang einer stabilen Lsg. in eine unstabile Suspension mit schließlicher Ausscheidung, aus dem optischen Verhalten gegenüber dem einfallenden u. diffus zerstreuten Licht u. aus den Erscheinungen im Ultramikroskop. Vff. machen ihre Beobachtungen an kolloidalen Metallisgg. -Vergrößerung durch Zusatz von SS. - an As, S, u. HgS, die sich ebenso verhalten, während in Ferrihydroxydlsgg. Alkali die Vergrößerung hervorruft. Auch Seifen, Farbstoffe und Indicatoren, Alkaloide, Stärke, Eiweiß u. Emulsionen von Lecithin, Mastix usw. zeigen gleiches Verhalten. Auch wenn man negativ kolloidale Lsgg. mit Alkali oder positiv kolloidale Lagg. mit S. versetzt der Dialyse unterwirft, läßt sich die Vergrößerung bis zur Ausfällung erzielen. Wenn man die elektrische Polarität eines Kolloids in einer Lsg. kennt, kann man demnach wissen, ob eine saure oder alkal. Rk. des Mediums den kolloidalen Zustand haltbarer macht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 918-20. [25/11, 1907.\*].) Löb.

Rudolf Höber, Zur Kenntnis der Neutralsalzwirkungen. In sehr eingehenden Versuchsreihen, deren Wiedergabe auszugsweise nicht angängig ist, wird gezeigt, daß die Neutralsalzwikgg. in homogenen und kolloidalen Systemen hochgradig abhängig sind von der Reaktion der Systeme. Bei saurer Rk. ist die Stufenfolge der einzelnen Kationen u. Anionen, welche den Grad ihrer Wrkg. bemißt, gerade umgekehrt, wie bei alkal. Rk. Bei saurer Rk. lautet die Stufenfolge: Cs<Rb<K</br>
Na<Li und SO<sub>4</sub><Cl<Br<J, bei alkal. Rk. lautet sie: Li<Na<K<Rb<Cs und J<Br<Cl<SO<sub>4</sub>. Bei annähernd neutraler Rk. kommen gelegentlich unregelmäßige

Reihen vor, welche als Übergangsreihen zwischen den genannten Endreihen aufzufassen sind. Die Verss. beziehen sich auf Ovalbumin, Serumalbumin, Lecithin, auf die Säurekatalyse u. die Esterverseifung u. auf Löslichkeitsbeeinflussungen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 35—64. Dez. 1907. Zürich. Physiolog. Inst. d. Univ.)

H. Bechhold, Ultrafiltration. (Biochem. Ztschr. 6. 379-408. — C. 1907. II. 661, 1374.)

Morris W. Travers, Über Adsorption und Okklusion. Die Natur der sogenannten festen Phase. Gelegentlich der Arbeit von Freundlich (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 385; C. 1907. I. 441) resümiert Vf. seine, in seinen Arbeiten über Adsorption (cf. Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 9; C. 1907. II. 571) ausgesprochene Theorie der Adsorption und Okklusion. Er nimmt an, daß (vielleicht infolge B. abnormer Oberflächenbedingungen) der Stoff in der festen Phase, in einer amorphen Substanz, gelöst wird, und daß Diffusion des gel. Stoffes in den festen Körpern stattfindet, die zur B. einer schließlich stationären Diffusionssäule führt. Für solche Lsgg. darf der Ausdruck "feste Lösungen" nicht angewendet werden, vielmehr sollte dieser Ausdruck streng auf isomorphe Gemische beschränkt werden, d. h. auf homogene Gemische, die selbst krystallinisch sind, und deren Bestandteile ähnliche Krystallform besitzen. Adsorption erfolgt aber nur durch Lsg. in einer amorphen Substanz.

Diese Anschauung über Adsorption stimmt mit allen bisherigen Beobachtungen überein. Die Adsorption von Wasserdampf, Farbstoffen usf. durch Baumwolle, Wolle etc., die Adsorption von Gasen durch Holzkohle oder durch Palladiumblech folgen alle ähnlichen Exponentialgesetzen u. lassen sich, ebenso wie die Adsorption von Helium und anderen Gasen in Mineralsubstanzen, durch B. einer Lsg. in dem amorphen Stoff erklären. Damit stimmt überein, daß das Absorptionsvermögen von Holzkohle um so geringer wird, je höher sie erbitzt wird, wahrscheinlich weil durch das Erwärmen die amorphe (gewissermaßen fl.-starre) Substanz in eine krystallinische Form übergeführt wird. Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Adsorption von Stoffen aus Lsgg. durch Ndd. während der Fällung. Bariumsulfat z. B. fällt amorph aus, aber die Adsorption von gleichzeitig anwesendem Fe-Salz erfolgt nicht rasch genug vor dem Krystallinischwerden, also nicht bis zum Gleichgewichtspunkt.

Der Einfluß der Temperatur auf die Adsorption ist durchaus nicht gering, wie FREUNDLICH behauptet, sondern entspricht, z. B. bei Gasen, für mäßig hohe Temperaturen dem HENRYschen Gesetz. Auch ist es nicht richtig, daß, wie FREUNDLICH behauptet, die Adsorption von der Natur des absorbierenden Materials unabhängig ist. (Ztschr. f. physik. Cb. 61. 241—48. 26/11. [Mai.] 1907. Kalkutta.) BRILL.

H. Freundlich, Bemerkungen zu der Abhandlung von M. W. Travers: "Über Adsorption und Okklusion". (cf. vorstehendes Ref.) Vf. stellt richtig, daß er niemals behauptet hat, daß die Adsorption von der Natur des adsorbierenden Materials unabhängig sei, sondern nur, daß die Reihenfolge, in der verschiedene Stoffe adsorbiert werden, von der Natur des festen Körpers unabhängig ist. Von dieser Regel sind Ausnahmen wohl möglich, ihre allgemeine Gültigkeit aber ist durch die Arbeiten von Freundlich und Losev (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 284; C. 1907. II. 271) bewiesen worden. — Was den Temperatureinfluβ betrifft, so gibt Vf. zu, daß derselbe beträchtlich ist, und er zeigt, daß die Temperaturabhängigkeit für die Adsorption von Essigsäure in wss. Lsg. durch Kohle ungefähr dieselbe ist wie die der Adsorption von CO<sub>2</sub>-Gas durch Holzkohle, was wieder die völlige Analogie zwischen den Adsorptionserscheinungen von Gasen mit denen in Lsgg. bestätigt.

Was die Theorie der Adsorption anbelangt, so stimmt Vf. der Ansicht TRAVERS zu, daß es sich um B. von Lsgg. in der festen Phase und um Oberflächenvorgänge handelt. Nur glaubt er im Gegensatz zu TRAVERS, daß für gewöhnlich die Oberflächenverdichtung das Wesentliche ist und die B. von "festen Lsgg." nur sekundär in Betracht kommt, und erst bei höheren Temperaturen auch die Lösungsvorgänge in den Vordergrund rücken (daher dann z. B. bei 100° das Adsorptionsgleichgewicht für Holzkohle-CO<sub>3</sub> sich langsamer einstellt). (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 249—54. 26/11. 1907.)

Walter P. White, Spannungsmessungsschaltung, insbesondere für hohe Temperatur und thermoelektrische Arbeit. Die Schaltungsanordung ist so getroffen, daß Schnelligkeit und Genauigkeit der Ablesung gesichert sind, wie sie bei der Beobachtung von Silicatschmelzen notwendig u. durch Pyrometer u. Widerstandsthermometer nicht zu erreichen sind, während Thermoelement mit Spannungsmessung zum Ziele führen. Wichtig ist für konstante Galvanometerempfindlichkeit durch Einschaltung von konstantem Widerstand in den Nebenschluß des Spannungsmessers zu sorgen. Die Gesamtschaltung und deren Begründung wird im Original ausführlich behandelt. (Sonderabdruck aus Physical Review 25. 334—52. Nov. [3/6.] 1907. Washington. Carnegie Inst. Geophysic. Lab.)

Ch. M. Van Deventer u. H. Van Lummel, Aluminium und die Spannungsreihe. Während man nach 1893 in der Spannungsreihe der Metalle das Al dem Zn folgen ließ, schreibt man die Reihe seit den Arbeiten NEUMANNS (Ztschr. f. physik. Ch. 14. 217; C. 94. II. 143): Mg, Al, Mn, Zn etc. Auch nach Unterss. der Vff. spricht das chemische Verbalten des amalgamierten Al dafür, ferner die Stromstärke einer Zn-Säure Al-Zelle, die auf den Einfluß eines halbisolierenden Häutchens hinweist, und die Stromrichtung bei Verwendung von verschiedensten Metallelektroden, darunter auch Elektroden aus amalgamiertem und nicht amalgamiertem Zu. Vff. erklären das anormale, elektrische Verhalten des Al mit dem Prinzip des durchlässigen Isolators, als welcher das Oxydhäutchen um das Metall wirkt, und der dadurch bedingten Änderung in den verschiedenen Potentialabfällen des Systems. Wie durchlässige Isolatoren wirkten auch Athyl- und Propylalkohol mehr oder weniger mit W. und S. verunreinigt, durch deren Verwendung als Zellenflüssigkeiten es z. B. gelang, das normale Stromverhalten zwischen Mg u. Zn umzukehren. Einem Thermostrom kann man diese Umkehrung nicht zuschreiben. (Chemisch Weekblad 4. 771-81. 23/11. [Sept.] 1907. Weltevreden.) LEIMBACH.

Julian Zedner, Die Nickeloxydelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator. Einige Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn F. Foerster über die Vorgänge im Eisen-Nickelsuperoxydsammler. (Vergl. Ztschr. f. Elektrochem. 13. 414; C. 1907. II. 570.) Vf. hält im Gegensatz zu Foerster (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 809; 12. 463; C. 1906. I. 17; II. 583) an der Anschauung fest, daß die Überladungserscheinungen an der Nickeloxydelektrode auf einer "Konzentrationspolarisation" und nicht auf der B. von NiO, beruhen. Auch zur Best. des Wassergehalts der Elektrode ist die vom Vf. benutzte physikalisch chemische Methode der analytischen vorzuziehen. Schließlich ist auch der Foerstersche Beweis, daß die 2. Entladungsstufe auf die B. eines zwischen Ni, Os und NiO liegenden Oxyds, u. nicht auf Sauerstoffbeladung zurückzuführen sei, nicht als gelungen zu bezeichnen. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 752 bis 755. 22/11. [3/11.] 1907.)

A. Löb, Eine Deutung der sogenannten Wechselstrompassivität. LE BLANC u. Löb hatten beobachtet (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 79; C. 1906. I. 728), daß geglühte und dann abgeschreckte Cu-Platten durch Wechselstrom weniger aufgelöst

wurden, als geschmirgelte, und hatten diese Erscheinung auf eine Passivität der Elektrode zurückgeführt. Der Elektrodenverlust stellt sich jedoch als Differenz zwischen der Auflösung und der durch den entgegengesetzten Stromstoß hervorgerufenen Abscheidung dar, er wird daher auch durch eine vermehrte Abscheidung verringert. Diese vermehrte Metallabscheidung kann durch eine Erhöhung der Überspannung der Elektrode gegen Wasserstoffabscheidung erklärt werden, u. tatsächlich ruft eine Amalgamierung der Elektrode bei Cu, Zn und Pb, die nachweislich mit einer Vergrößerung der Überspannung verbunden ist, eine Erhöhung der scheinbaren Passivität hervor. Außerdem nimmt die Passivität mit abnehmender Wechselzahl ab, während gleichzeitig die mit der Überspannung verknüpfte Metallabscheidung gegenüber der Auflösung in den Hintergrund tritt. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 789—90. 6/12. [11/11.] 1907. Pforzheim.)

Bertram D. Steele, Über die Elektrolyse von Salzlösungen in flüssigem Schweftigsäureanhydrid bei niederen Temperaturen. (Vgl. STEELE, Mc Intosh, Proceedings Chem. Soc. 19. 220; C. 1904. I. 72; Mc Intosh, Steele, Proc. Royal Soc. London 73. 450; C. 1904. II. 398; MAGRI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 171; C. 1907. I. 1381). Der Vf. gelangte bei der Elektrolyse von Kaliumjodid in fl. SO, zu folgenden Resultaten: 1. Wird eine fast gesättigte Leg. von KJ in SO, zwischen Elektroden aus dünnen Platindrähten und mit einer Potentialdifferenz von zwischen 10 u. 20 Volt elektrolysiert, so wird im ersten Augenblick ein Strom von etwa 80 bis 100 Milliampères erhalten. Der Strom beginnt unmittelbar u. rasch zu sinken zu einem solchen von beträchtlich weniger als 1 Milliampere; mit einer Potentialdifferenz von etwa 40 Volt tritt anscheinend Gasentw. ein (möglicherweise Sd. von SO<sub>2</sub>), und beim Unterbrechen des Stromes wird eine Polarisationsspannung von über 1 Volt erhalten. - 2. Bei stärkeren Platinelektroden fällt der Strom viel langsamer, aber nach mehreren Stunden auf einen ähnlichen ganz tiefen Wert; in diesem Fall ist eine Polarisationsspannung kaum wahrzunehmen. - 3. Ähnliche Resultate werden mit Quecksilberelektroden erhalten, aber das Sinken des Stromes ist nicht so markant. - 4. Mit Pt- u. Hg-Elektroden scheint der Strom, welcher sehr veränderlich und inkonstant ist, von der Vorbenutzung der Elektroden abzuhängen. - 5. Ein konstanter und kräftigerer Strom kaun bei Anwendung von Silber-, Kupfer- oder Eisenkathoden von großer Oberfläche erhalten werden.

6. An der Anode treten folgende Veränderungen ein: bei einer Pt-Auode wird Jod in Freiheit gesetzt und in der umgebenden Lsg. aufgelöst; bei einer Zinkanode wird nicht J frei, und die Lag. bleibt gelb gefärbt, wahrscheinlich wird ZuJ, gebildet u. in der Lsg. aufgelöst; bei einer Fe-Anode wird kein J frei, aber die die Anode umgebende Lsg. wird schwarzgrün gefärbt; bei einer Hg-Anode wird Mercurojodid gebildet u. als ein den Strom unterbrechender Beschlag auf der Elektrode abgeschieden. - 7. An der Kathode treten folgende Veränderungen auf: bei Strömen von 20 Milliampères und darüber und einer Pt-Kathode wird ein dunkler, krystallinischer Nd. gebildet, welcher beim Trocknen in einer trockenen SO2-Atmosphäre weiß wird; kleine Mengen von Schwefel sind diesem Absatz beigemischt. Der Absatz hat sehr nahe die Zus. von Kaliumsulfit, ist in einigen Fällen jedoch viel reicher an SO, gewesen. Bei sehr schwachen Strömen ist die Pt-Kathode immer mit der K<sub>3</sub>SO<sub>8</sub>-Verb. bedeckt, enthält aber nur wenig, wenn überhaupt, beigemengten S, welcher indes in allen Fällen in der die Kathode umgebenden Leg. gefunden wurde. Die außergewöhnliche Schnelligkeit, mit welcher der Strom nach den ersten wenigen Momenten fällt, ist durch die Absetzung einer dünnen Schicht von isolierendem S auf der Oberfläche der Kathode zu erklären. Die Absetzung des S wird verhütet bei einer Ag- oder Cu-Kathode; hierbei scheidet sich ein schwarzer Nd. auf der Kathode ab, der wahrscheinlich Ag,S oder CuS ist, welche beide Leiter

sind. — Eine Abscheidung von metallischem K an der Kathode war bisher nicht wahrzunehmen.

8. In allen Fällen wurde (mittels eines besonderen App.) ein Anwachsen des Widerstandes der die Kathode umgebenden Lsg. gefunden. — In gleicher Weise, wie das Freiwerden von H an der Kathode während der Elektrolyse einer Lsg. von KJ in H<sub>2</sub>O anzusehen ist als Kriterium für das Auftreten von Wasserstoff-Kationen in der wss. Lsg., zeigt das Freiwerden von Schwefel an der Kathode das Auftreten von Schwefel-Kationen in einer Lsg. von KJ in SO<sub>2</sub> an, u. ebenso ist die B. des K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (?) in diesem System analog der B. von KOH in der wss. Lsg. Eine mögliche Vorstellung der Veränderungen geben folgende Gleichungen:

$$S:: +40 = S; 4K' + 20'' + SO_2 = 2K_2SO_3,$$

S und K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> setzen sich zusammen an der Kathode ab u. verringern die Leitfähigkeit der Lsg. um die Kathode. — 9. Es wurden die Bedingungen für einen ständigen Strom ausgearbeitet u. ein besonderer App. zur Messung der Ionengeschwindigkeiten in SO<sub>2</sub>-Lsg. konstruiert, sowie einige Vorverss. mit diesem App. ausgeführt. (Chem. News 96. 224—25. 8/11. [29/10.] 1907. Faraday Soc.). BLOCH.

Frederick L. Shinn, Über die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Äthylamin. Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten gereinigten Äthylamins ist ca. 0,4·10<sup>-6</sup> bei 0°. — Folgende Salze sind in Äthylamin leicht löslich: Ammoniumchlorid (unter Entw. von NH<sub>3</sub>), Lithiumchlorid, Silbernitrat (unter starker Wärmeentw.). — Wenig löslich in Äthylamin sind: Ferrichlorid, Cadmiumjodid, Silbercyanid, Quecksilbercyanid. — Unlöslich sind: Zinnchlorür, Kaliumjodid, Natriumnitrat. — Die folgenden Salze reagieren beim Auflösen mit Äthylamin unter B. eines unl. Nd.: Kobaltochlorid, Bleibromid, Bleijodid und Bleinitrat.

Für die Best. der Leitfähigkeit in Äthylamin kommen demnach nur die erstgenannten drei Salze in Betracht. Die molekularen Leitfähigkeiten λ sind für Verdünnungen V: Silbernitrat für V 0,934, λ 9,062; für V 75,15, λ 2,310. — Lithiumchlorid für V 0,511, λ 1,920; für V 0,867, λ 2,384; für V 95,67, λ 0,191. — Ammoniumchlorid für V 0,95, λ 4,198; für V 78,76, λ 0,255. — Die molekularen Leitfähigkeiten nehmen also bis zu Verdünnungen von etwa ½00-n. mit wachsender Verdünnung ab. Von da an scheinen die λ-Werte wieder ein wenig zu wachsen, doch dies ist wegen der größeren Messungsfehler unsicher.

Der Vergleich dieser Messungen mit den Leitfähigkeiten von Salzen in fl. Ammoniak, Methylamin, Amylamin, Pyridin und Piperidin zeigt zunächst, daß die Leitfähigkeiten des gleichen Salzes (AgNOs) in Äthylaminleg. kleiner sind als die in Methylamin, aber noch etwa 10 mal größer als in den entsprechenden Lsgg. in Amylamin. Geht man von den Lsgg. in fl. NH, aus und vergleicht sie mit den Legg. in den homologen primären Aminen, so zeigt sich, daß die Leitfähigkeiten abnehmen, und gleichzeitig, daß der Parallelismus zwischen molekularer Leitfähigkeit und Verdünnung, wie er in fl. NH, beobachtet wird, sich beim Fortschreiten in der homologen Reihe mehr und mehr umkehrt. Vf. glaubt, daß eine derartige Änderung des Verhaltens eines und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln durch die elektrolytische Dissoziationstheorie nicht erklärt werden kann, und glaubt mit KAHLENBERG, daß die Rolle des Lösungsmittels bei dem Transport des elektrischen Stromes eine gleich aktive ist wie die des gel. Stoffes. (Journ. of Physical Chem. 11. 537-41. Oktober [18/5.] 1907. Wisconsin. Univ. Lab. of Physical Chem.) BRILL.

Jean Becquerel, Über die magnetische Rotationsdispersion in der Gegend der Absorptionsbänder. Vf. hatte (Physikal. Ztschr. 8. 632; C. 1907. II. 1652) aus der

DE. und dem Verhältnis der Ladung der Elektronen zu ihrer Masse die Gesamtladung und die Gesamtmasse der verschiedenen Arten absorbierender Elektronen berechnet. In der vorliegenden Arbeit zeigt Vf., daß man aus der Messung der Veränderung des magnetischen Drehungsvermögens innerhalb der auf ein magnetisches Feld empfindlichen Streifen auch auf andere Art, deren theoretische Berechtigung durch Voigt (Ann. der Physik [3] 67. 345) erwiesen ist, die Dielektristtätskonstante berechnen kann u. gute Übereinstimmung mit den auf frühere Weise berechneten Daten erhält. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 916—17. [25/11. 1907\*.].)

W. G. Cady und H. D. Arnold, Über den elektrischen Bogen zwischen Metallelektroden. Steigert man zwischen Eisenelektroden allmählich die Stromstärke, so verändert sich plötzlich bei einem gewissen kritischen Punkte das Aussehen des Bogens; die genauere Unters, ergab, daß die erste Form des Bogens an die Abwesenheit irgendwelcher Verdampfung an der positiven Elektrode geknüpft ist. Während des Übergangs von der ersten Form zur zweiten findet ein Sinken der Klemmspannung statt. Auch bei Anoden von Kupfer und Silber wird ein ähnlicher kritischer Punkt beobachtet, doch ist er nicht so leicht zu beobachten wie beim Eisen. Die Stromspannungskurve hat bei beiden Formen des Bogens ein ganz verschiedenes Aussehen. Oberhalb des kritischen Punktes, aber bei einer Stromstärke von weniger als 2 Amp., beginnt das positive Ende des Bogens zu rotieren, so daß an der Anode ein leuchtender Ring entsteht. Gleichzeitig wird ein pfeifender Ton wahrnehmbar. Diese Erscheinung ist durch einen periodischen Rückfall in die erste Entladungsform zu erklären. Die übrigen Einzelheiten der Unters, bieten ausschließlich physikalisches Interesse. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 383-411. Nov. [Juli.] 1907; Physikal. Ztschr. 8. 890-906. Scott Lab. of Physics. WESLEYAN Univ. Middletown. Conn.)

A. Joffe, Eine Bemerkung zum photoelektrischen Effekt. Die von Planck gegebene Theorie der Wärmestrahlung führt zu der Vorstellung, daß die strahlende Energie aus unteilbaren Elementen ε besteht, die proportional der Schwingungszahl ν sind, also ε = hν ist. Einstein, welcher diese Behauptung als eine notwendige Voraussetzung der Planckschen Theorie hinstellte, hat auch auf eine mögliche Prüfung dieser Hypothese durch den photoelektrischen Effekt hingewiesen. Es müßten die Geschwindigkeiten der fortfliegenden Elektronen unabhängig von der Lichtstärke sein und ihre kinetische Energie mit der Schwingungszahl des auslösenden Lichts linear wachsen. Vf. zeigt nun, daß die vor kurzem erschienene Arbeit von E. Ladenburg (Physikal. Ztschr. 8. 590; C. 1907. II. 1378) diese Folgerungen sowohl qualitativ, wie auch quantitativ bestätigt und gestattet das Wirkungsquantum auf eine neue Art zu berechnen. Vf. bekommt für dasselbe eine etwa halb so große Zahl, wie die von Planck berechnete. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. Physik. Teil. 248—52. 12/12. 1907. Petersburg.)

J. Herweg, Über die Herabsetzung des Funkenpotentials durch Bestrahlung der Funkenstrecke mit Kathodenstrahlen. Durch Bestrahlung einer Funkenstrecke mit Kathodenstrahlen und die hierdurch eintretende Ionisierung des Gases wird das Funkenpotential stets herabgesetzt, und zwar um so mehr, je stärker die Ionisation ist. Doch überschreitet die Herabsetzung einen bestimmten Grenzwert nicht. Dieser Grenzwert ist erreicht, wenn innerhalb der Funkenstrecke die Stromstärke sehr weit vom Sättigungsstrom entfernt ist, er ist abhängig von der Natur des Gases, das die Elektroden umgibt. In Wasserstoff kann das Funkenpotential maximal bis auf 1/3, in Luft bis auf 1/9,2 und in Kohlensäure bis auf 1/2 erniedrigt werden. Das Elektrodenmaterial und die Funkenlänge sind bei kleinen Funken-

strecken ohne Einfluß. Die Ergebnisse stehen mit der Theorie von MIE (Ann. der Physik [4] 13. 857) über den Feldverlauf zwischen Platten in einem ionisierten Gase in Einklang. (Ann. der Physik [4] 24. 326-50. 12/11. [3/9.] 1907. Greifswald.)

SACKUR.

J. A. Crowther, Über die sekundäre Röntgenstrahlung von Gasen und Dämpfen. Durch frühere Unterss., besonders von BARKLA (Philos. Magazine [6] 5. 685; 7. 543; C. 1903. II. 4) war festgestellt worden, daß alle Gase beim Durchtritt von Röntgenstrahlen eine Sekundärstrahlung aussenden, und zwar proportional ihrer eigenen Dichte. Da dieses wichtige Ergebnis nur an wenigen einfachen Gasen geprüft worden war, unternimmt der Vf. eine umfangreiche Unters. über die Beziehungen zwischen Primär- und Sekundärstrahlung in verschiedenen Gasen und Dämpfen. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind im Referat nicht wiederzugeben, zur Intensitätsmessung diente ein WILSONsches Elektroskop. Die Versuche wurden mit 17 verschiedenen Gasen und Dämpfen angestellt, und zwar mit Luft, Wasserstoff, Helium, Ammoniak, Stickstoff, Sauerstoff, Stickoxydul, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Methylacetat, Tetrachlorkohlenstoff, Nickelkohlenoxyd, Arsenwasserstoff, Äthylbromid, Äthylenbromid, Zinnchlorid und Methyljodid. Nur bei den einfachsten, wie Na, Oa, NHa, NaO, COa, bestätigte sich das Gesetz von der Proportionalität von Sekundärstrahlung u. D. Die meisten Gase, u. zwar alle, die Atome mit großem Atomgewicht enthalten, senden beträchtlich stärkere Strahlung aus, als ihrer D. entspricht. Es ergab sich, daß die Sekundärstrahlung eines Gasmoleküls die Summe der Strahlungen ist, die von den einzelnen Atomen ausgehen. Für eine gegebene Primärstrahlung ist die Sekundärstrahlung nur abhängig von der M. der vorhandenen Atome, nicht von der Art ihrer Vereinigung, dem Gasdrucke und anderen äußeren Variablen. Je größer das Atomgewicht ist, um so intensiver, aber auch um so absorbierbarer ist die Sekundärstrahlung. Im allgemeinen ist das Verbältnis der Intensitäten von Primär- u. Sekundärstrahlung von der Intensität und Härte der Primärstrahlen unabhängig. (Philos. Magazine [6] 14. 653-75. Nov. [24/7.] 1907. CAVENDISH Lab. Cambridge.)

E. Angerer, Ursprung der Wärmeentwicklung bei Absorption von Röntgenstrahlen. Bumstead glaubt gefunden zu haben (Philos. Magazine [6] 11. 292; C. 1906. I. 811), daß bei der Absorption von Röntgenstrahlen in Blei etwa doppelt so viel Wärme erzeugt wird wie in Zink. Vf. hat dieses Ergebnis nachgeprüft u. es nicht bestätigen können. Zur Temperaturmessung dienten Thermosäulen, zuerst aus Wismut-Antimon, später Eisenkonstantanelemente, die U-förmig gebogen waren, so daß die geraden und die ungeraden Lötstellen bestrahlt werden konnten. Alle Fehlerquellen wurden möglichst sorgfältig ausgeschaltet, trotzdem dürfte die beobachtete relative Temperatursteigerung des Bleis um 0,8% gegen die des Zinks unterhalb der Meßgenauigkeit liegen. (Ann. der Physik [4] 24. 370—80. 12/1. [25/9.] 1907. Würzburg. Physikal. Inst.)

Jakob Kunz, Das plötzliche Verschwinden der Phosphorescenzerregung durch positive Strahlen bei wachsendem Abstande. Aus den Unterss. von BRAGG und KLEEMAN (Philos. Magazine [6] 10. 318; C. 1905. I. 141) und anderen Forschern folgt, daß die α-Strahlen nach dem Durchgang durch eine gewisse Schicht von z. B. Luft plötzlich u. gleichzeitig ihre Fähigkeit, Gase zu ionisieren, die photographische Platten zu schwärzen u. Phosphorescenz zu erzeugen, verlieren. Ähnliches ist auch für die den α-Strahlen analogen positiven Kanalstrahlen zu erwarten. Zum Nachweis dienten zwei ineinander geschobene Röntgenröhren; die innere kommunizierte mit der äußeren durch eine röhrenförmige Kathode, die den Austritt von positiven

Strahlen in die äußere erlaubte. Die Elektroden der inneren waren durch Kupferspiralen mit denen der äußeren verbunden; außerdem konnte die innere längs der Achse der äußeren durch einen Elektromagneten verschoben werden. Die Kanalstrahlen fallen auf einen Schirm von Willemit, der sich am Ende der äußeren Röhre befindet und zur Hälfte durch Quarz geschützt ist. Bewegt man die innere Röhre auf diesen Schirm zu, so beginnt bei einer gewissen Entfernung plötzlich die durch die Kanalstrahlen erzeugte Phosphorescenz sichtbar zu werden und verschwindet wieder bei wachsender Entfernung. Diese kritische Entfernung betrug in Luft bei dem verminderten Drucke 41 cm. Auch in anderen Gasen trat dieselbe Erscheinung auf. Wahrscheinlich verschwindet das Ionisierungsvermögen des positiven Teilchens dann, wenn seine Geschwindigkeit so klein wird, daß sich das positive Ion mit einem negativen Elektron zu einem neutralen Molekül vereinigt. Eine Überschlagsberechnung bestätigt diese Annahme. (Philos. Magazine [6] 14. 614—17. Nov. [10/8.] 1907. Cambridge. CAVENDISH Lab.)

Édouard Sarasin u. Thomas Tommasina, Über die Verdopplung der Entaktivierungskurve der induzierten Radioaktivität. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 24. 437—62. — C. 1907. II. 1380.) W. A. ROTH Greifswald.

P. von Weimarn, Über die Möglichkeit der Erweiterung der ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze. Der vom Vf. früher (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 2. 76; C. 1907. II. 1293) ausgesprochene Satz, daß die Stoffe auch beim Lösen, Schmelzen, Verdampfen nie ihre krystalline Natur verlieren können, daß mit andern Worten die krystalline Struktur unmittelbar die inneren Eigenschaften der Materie ausdrückt, konnte bisher nur auf Grund seiner Folgerungen auf indirektem erperimentellen Wege bekräftigt werden. Vf. hofft, daß durch Erweiterung der Grenzen des Sehvermögens in den jetzigen Ultramikroskopen sich der Beweis unmittelbar führen lassen wird, da nach der Theorie der inneren Diffusion der Lichtstrahlen beim Durchgang durch ein "trübes Mittel" mit der Entdeckung ultravioletten Lichts von immer kleinerer Wellenlänge auch das Sehvermögen auf Stoffteilchen von immer geringeren Dimensionen sich ausdehnen wird. Vf. hat das optische Institut C. REICHERT in Wien veranlaßt, den von diesem in den Handel gebrachten "Spiegelkondensator" nach seinen Ideen für ultraviolettes Licht zu bauen: "Überultramikroskop". (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 175-77. Dez. 1907. St. Petersburg. Chem. Lab. d. K. Berginstituts.) GROSCHUFF.

Thomas Stewart Patterson, Andrew Henderson u. Frank Walter Fairlie, Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Drehung optisch-aktiver Verbindungen. X. Teil. Einfluß der Konfiguration und des Sättigungsgrades des Lösungsmittels. (Vgl. Ber. Dtsch. Ges. 40. 2564; C. 1907. II. 437.) Die verschieden großen Veränderungen, die durch die syn- und anti-Formen von Aldoximen im Drehungsvermögen des Weinsäureäthylesters hervorgerufen werden, ließ es wünschenswert erscheinen, auch andere Paare von sterisch isomeren Körpern zu untersuchen, um festzustellen, ob allgemein ein Unterschied in der Konfiguration des Lösungsmittels einen solchen Einfluß auf das Drehungsvermögen der gel. Körper ausübt. Hierzu wurde das Drehungsvermögen des Weinsäureesters in Maleinsäureester und Fumarsäureester bestimmt, wobei aber nur ganz unwesentliche Differenzen erhalten wurden; zum Vergleich wurde auch Bernsteinsäureäthylester herangezogen. Für unendliche Verdünnung erhält man:

	$[\alpha]^{20}$ D	[M] <sup>20</sup> D
Fumarsäureäthylester	+15,60	+32,140
Maleinsäureäthylester	+15,40	+31,730
Bernsteinsäureäthylester	+10.5°	+21,63°,

Ebenso wenig läßt sich bei diesen Verss. ein früher vermuteter Zusammenhang zwischen Lösungsvolumen u. Rotation feststellen. In gewissem Maße können aber diese Erscheinungen durch die Annahme einer Vereinigung von gelöster Substanz mit ihrem Lösungsmittel erklärt werden, da in den beiden ungesättigten Mitteln höhere Werte gefunden werden als im gesättigten, was mit der mehrfach gemachten Erfahrung übereinstimmt, daß der Eintritt ungesättigter Radikale in aktive Molekeln einen größeren Einfluß auf die Drehung ausübt als der des entsprechenden gesättigten Radikals. (Proceedings Chem. Soc. 23. 236. 4/11.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1838—46. Nov. 1907. Glasgow. Univ.)

Ralph H. Sherry, Das optische Drehungsvermögen von Lösungen in flüssigem Ammoniak, Methylamin und Schwefeldioxyd. Es werden die Drehungsvermögen folgender Substanzen bestimmt: I. In flüssigem Ammoniak. Saccharose, Il. in fl. NH<sub>s</sub> zu sirupöser Lsg.  $[\alpha]_{\rm p}^{20} = +75,9$  für eine Lsg. von 12 g in 100 ccm Lsg. bei 23°. Die Drehung ändert sich fast gar nicht zwischen 0 und 23° und nur wenig mit der Konzentration; Ggw. von NH<sub>4</sub>Cl in der Lsg. hat keinen Einfluß. — Asparagin.  $[\alpha]_{\rm p}^{20} = -27,1$  für eine Lsg. von 16,4 g in 100 ccm Lsg. bei 23°. Die Drehung scheint mit steigender Konzentration ein wenig abzunehmen. — Amygdalin.  $[\alpha]_{\rm p}^{20} = -53,7$  für eine Lsg. von 8,2 g in 100 ccm Lsg. (viel stärkere Drehung als in wss. Lsg.!). — Raffinose.  $[\alpha]_{\rm p}^{20} = 102,5$  für 16,4 g in 100 ccm Lsg. (ungefähr wie in wss. Lsg.). — Lactose.  $[\alpha]_{\rm p}^{20} = 33,2$  für 6,95 pro 100 ccm Lsg.; zeigt keine Multirotation. — d-Glucose.  $[\alpha]_{\rm p}^{20} = 54,7$  für 6,94 g pro 100 ccm Lsg.; bleibt konstant. — Cocain.  $[\alpha]_{\rm p}^{20} = -24,0$  für 4,1 g pro 100 ccm Lsg.; bleibt konstant. — Cocain.  $[\alpha]_{\rm p}^{20} = -24,0$  für 4,1 g pro 100 ccm Lsg. — Lävulose zeigt keine meßbare Drehung in Lsgg. in fl. NH<sub>8</sub>.

II. In flüssigem Schwefeldioxyd. Strychnin zeigt in fl. SO<sub>2</sub> Rechtsdrehung im Gegensatz zu den Lsgg. dieser Verb. in allen anderen Lösungsmitteln.  $[\alpha]_D^{20} = 69,5$  für 14,4 g pro 100 ccm. — Chinin, ziemlich stark gefärbte Lsg.  $[\alpha]_D^{23} = -208,0$ , dagegen  $[\alpha]_D^4 = -222,0$  für Lsgg. von 3,6 g pro 100 ccm; zeigt starke Abhängigkeit der Drehung von Temperatur und Konzentration. — Salzsaures Coniin.  $[\alpha]_D^{20} = 5,5$  für Lsgg. von 15,4 g pro 100 ccm. — Aconitin.  $[\alpha]_D^{20} = 16,9$  für Lsgg. von 7,7 g pro 100 ccm. — Außer diesen Verbb. sind die folgenden aktiven Körper in fl. SO<sub>2</sub> löslich: Cinchonin, Brucin, Cocain (die Lsg. dreht nicht), Nicotin (die Lsg. ist zu stark gefärbt), Atropin, Hyoscyamin, Codein und Veratrin. Dagegen sind Rohrzucker, d-Fructose, Weinsäure und Amygdalin in fl. SO<sub>2</sub> nicht 1.

III. In flüssigem Methylamin löst sich d-Fructose, aber die Lsg. hat kein Drehungsvermögen. — Sucrase.  $[\alpha]_D^{20} = 75.8$  für 12,6 g pro 100 ccm Lsg. (Journ. of Physical Chem. 11. 559—68. Oktober 1907. Kalifornien. LELAND-STANFORD-JUNIOR-Univ.)

Ludwig Geiger, Über die Begleiterscheinungen des inversen longitudinalen Zeemanessektes. Durch ein Versehen sind die in der gleichnamigen Abhandlung (Ann. der Physik [4] 23. 758; C. 1907. II. 1147) mitgeteilten Konstanten vor ihrer Reduktion auf absolute Einheiten angegeben und daher unvergleichbar. Der Vf. gibt nunmehr die endgültigen Tabellen. (Ann. der Physik [4] 24. 597—600. 26/11. [10/10.] 1907.)

P. Lazarew, Über das Ausbleichen von Farbstoffen im sichtbaren Spektrum. Die Unters. bezweckte, den zahlenmäßigen Zusammenhang zwischen der Quantität der entfärbten Pigmente und der Wellenlänge und Energie des auf sie einwirkenden Lichts festzustellen. Zu dem Zwecke wurden mit Cyanin, Lepidincyanin,

Pinacyanol, Pinaverdol, Chinaldincyanin und Pinachrom imprägnierte Kollodiumschichten der Einw. des Lichts einer Nernstschen Lampe unter besonderen Bedingungen ausgesetzt. Die erste Reihe von Verss. hatte ergeben, daß die Etiolierung von der Lichtstärke vollkommen unabhängig ist. Weitere Verss., die in verschiedenen Teilen des sichtbaren Spektrums unter Berücksichtigung der Absorptionsfähigkeit der fraglichen Farbstoffe für die betreffenden Lichtwellen ausgeführt waren, ergaben, daß in dem Gebiete der Absorptionsbanden die Menge des zerlegten Farbstoffs proportional der absorbierten Lichtenergie und unabhängig von der Wellenlänge desselben ist. Bezeichnet man für eine bestimmte Wellenlänge mit  $J_0$  die ungeschwächte Lichtintensität, mit  $J_1$  die durch Absorption der unzerlegten u. mit  $J_2$  durch Absorption des teilweise zerlegten Farbstoffs geschwächten Lichtintensitäten, ferner mit C die anfängliche und mit  $\Delta C$  die durch Belichtung zerlegte Farbstoffmenge, so galt für die betreffende Wellenlänge folgende Beziehung:

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\lg J_3 - \lg J_1}{\lg J_0 - \lg J_2}.$$

Die Energiemengen der am intensivsten absorbierten Lichtwellen, die zur Zers. von 1 g Farbstoff erforderlich waren, betrugen:

		g-Cal.				g-Cal.
		g				g
für	Chinaldincyanin	16 000	für	Lepidincyanin	 	58 000
17	Pinachrom	30 000	22	Pinaverdol	 	117 000
"	Cyanin	48 000		Date of the last		

Man ersieht daraus, daß nur ein ganz geringer Teil der auffallenden Lichtenergie zur photochemischen Rk. verwendet wurde, ihr Hauptteil diente zur Erwärmung der absorbierenden Schicht. (Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 39. Physik. Teil. 236—46. 12/12. 1907; Ann. der Physik [4] 24. 661—71. 17/12. 1907. Moskau. Phys. Univ.-Lab.)

v. Zawidzki.

F. Leder, Über die absolute Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Grunde der Alkalimetallspektren, über die Strahlung der Hefnerlampe und des Osmiums. Die Spektren der Alkalien bestehen außer den bekannten Linien auch aus einem kontinuierlichen Licht von häufig nicht unbeträchtlicher Helligkeit. Wie die vorliegende Unters. zeigt, ist auch dieses für jedes einzelne Alkalimetall charakteristisch. Zur quantitativen Ausmessung der Helligkeitsverteilung des kontinuierlichen Grundes diente ein Spektrophotometer nach HUFNER, zur Erzeugung des Spektrums verschiedener Salze des Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums, die in einem Pt-Schiffchen in die Bunsenflamme gebracht wurden. Als konstante Vergleichslicht-

quelle diente eine Osmiumlampe, die Werte  $\frac{J_{
m Alkali}}{J_{
m Osmium}}$  werden für alle Wellenlängen

tabellarisch mitgeteilt, nachdem der der reinen Bunsenflamme entsprechende Intensitätswert in Abzug gebracht war. An den Stellen starker Häufung von Nebenserienlinien trat immer eine Intensitätssteigerung des kontinuierlichen Grundes auf, so daß man mit LENARD diesen als eine starke Verbreiterung und Hofbildung der Nebenserien auffassen kann. Im Hof der Hauptserienlinien findet ein starker Abfall der Intensität statt,

Zur Zurückführung des Intensitätsverlaufes im kontinuierlichen Grunde auf absolute Maße mußte die Intensitätskurve der Osmiumlampe mit der des schwarzen Körpers verglichen werden. Dies geschah durch Vergleichung mit einer Hefner-

lampe, die ihrerseits von Angström bolometrisch ausgemessen worden ist. (L'Energie dans le spectre visible de l'étalon Hefner, Upsala 1903.) Außerdem wurden die Messungen Angströms mit der vom Vf. benutzten Versuchsanordnung wiederholt und bestätigt; der Intensitätsverlauf der Osmiumlampe im sichtbaren Spektrum ist sehr nahe identisch mit dem eines schwarzen Körpers von 2195° absol. Diese Temperatur ist daher die untere Grenze für die wahre Temperatur des Osmiums, die von dessen F. nicht weit entfernt sein dürfte. Das Emissionsvermögen des Os scheint ziemlich groß zu sein und dasjenige des Goldes u. Silbers zu übertreffen. Dieses Resultat würde den günstigen Nutzeffekt der Osmiumlampe bestätigen. (Ann. der Physik [4] 24. 305—25. 12/11. [1/8.] 1907. Kiel. Phys. Inst. d. Univ.)

Georg Gehlhoff, Über Kathodengefälle und Spektren einiger zusammengesetzter Gase. Bei zusammengesetzten, zersetzlichen Gasen ist eine unmittelbare Beobachtung von Kathodengefälle und Spektrum in der Entladungsröhre wegen der eintretenden Zers. nicht möglich, doch gelingt dieselbe, wenn man das Gas in dauerndem Strom durch das Entladungsgefäß hindurchleitet. Die Konstanz und Gleichmäßigkeit der Entladung wird dadurch gekennzeichnet, daß ein in den Stromkreis eingeschaltetes Telephon ruhig bleibt. Auf diese Weise gelangten die Gase Luft, Ammoniak, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Methan, Stickoxyd und Stickoxydul zur Unters. Die einzelnen Spektralbanden werden ausgemessen und das Kathodengefälle in Volt/cm angegeben. Das von Capstick (Proc. Royal Soc. London 63. 356) angegebene Gesetz, nach dem sich die Kathodengefälle zusammengesetzter Gase additiv aus dem für die Atome der Bestandteile berechneten Gefälle zusammensetzen sollen, konnte nicht bestätigt werden. (Ann. der Physik [4] 24. 553—78. 26/11. [3/10.] 1907. Physik. Inst. der Univ. Berlin.)

A. Pflüger, Über Absorption in luminescierenden Gasen. Die Unters. behandelt die Frage, wie weit die unter dem Einfluß elektrischer Entladungen leuchtenden Gase das KIRCHHOFFsche Gesetz wenigstens qualitativ erfüllen, ob sie also in ionisiertem Zustande diejenigen Strahlen absorbieren, die sie emittieren. Zur Prüfung wurde das Licht zweier gleicher, mit demselben Gase gefüllten Geißlerröhren, die hintereinander aufgestellt waren, in ein LUMMER-BRODHUNsches Spektralphotometer geworfen und die Intensität jeder einzelnen Röhre, sowie die der Summe von beiden gemessen. Findet eine Absorption in dem dem Photometer benachbarten Rohre statt, so muß sich diese durch eine Schwächung der Gesamtintensität beider Röhren bemerkbar machen. Doch wurde eine solche weder in Luft, noch in Wasserstoff bei etwa 1 mm Druck, auch nicht für einzelne Spektralgebiete oder -linien, festgestellt. Die Genauigkeit der Beobachtungen betrug 1-3%. Dagegen zeigt, wie schon SCHUMANN beobachtet hat, eine Wasserstoffröhre von einigen cm Druck die Selbstumkehr der Linien  $H_a$  und  $H_{\beta}$ . Wahrscheinlich ist daher die Absorption der sehr verd. Gase ebenfalls vorhanden, sie liegt jedoch unterhalb der Beobachtungsgrenze. Jedenfalls scheint sowohl die Emission, wie die Absorption an die Existenz der frei schwingenden Gasionen gebunden zu sein, da die nicht ionisierten Gase weder absorbieren, noch emittieren.

Von der HERAEUsschen Quecksilberlampe ist bekannt, daß sie mit Wechselstrom nicht betrieben werden kann, da der Ionisationszustand des Quecksilberdampfes schon nach sehr kleinen Bruchteilen einer Sekunde verschwindet; dagegen wird der der Ionisation entsprechende Zustand von Druck und Temperatur erst allmählich verschwinden können. Durch einen einfachen qualitativen Vers. wurde festgestellt, daß die Absorptionsfähigkeit des Quecksilberdampfes bei plötzlicher Stromunterbrechung ebenso rasch verschwindet wie die Emission, daß also auch hier Absorption

und Emission au dieselbe Ursache geknüpft sind. (Ann. der Physik [4] 24. 515—26. 26/11. [5/10.] 1907. Bonn. Physik. Inst.)

Gilbert Newton Lewis, Umriß eines neuen Systems der chemischen Thermodynamik. Die Methoden der Anwendung der Kreisprozesse in der chemischen Thermodynamik hat nach der Ansicht des Vf. zu "einer großen Anzahl unzusammenhängender Gleichungen, größtenteils von approximativem Charakter" geführt, indem bei den Ableitungen meist vorausgesetzt wurde, daß ein Dampf sich wie ein ideales Gas oder eine Lsg. wie eine ideale Lsg. (d. h. den Gesetzen der unendlich verd. Lsgg. folgend) verhält. Vf. versucht, exakter gültige Gleichungen zu erhalten, indem er zwei neue Begriffe einführt: 1. das "Entweichungsbestreben", d. i. die Neigung einer bestimmten Molekelart, sich aus dem Zustand, in welchem sie sich befindet, zu entfernen, und deren Maß die "Fugazität" w definiert wird als gleich dem Dampfdruck, den der betreffende Stoff haben würde, wenn sein Dampf ein vollkommenes Gas wäre. - 2. die "Aktivität", §, definiert dadurch, daß  $\xi = rac{\psi}{RT}$  ist. Während also die Fugazität dem Dampfdruck der üblichen Ableitungen entspricht, so hat die "Aktivität" die Dimension einer Konzentration. Die Aktivität eines idealen Gases ist gleich seiner Konzentration; die Aktivität eines gelösten Stoffes in einer idealen Lsg. ist (bei konstanter Temperatur u. Druck) proportional der Konzentration des Stoffes.

Auf Grund dieser Begriffe, namentlich der "Aktivität", werden dann auf die übliche Weise eine Reihe von thermodynamischen Gleichungen abgeleitet, welche völlig analog sind den bekannten Gleichungen, nur daß statt der Konzentrationen die Aktivitäten der betreffenden Stoffe eintreten. So ergeben sich z. B. für den Einfluß des Druckes auf die Aktivität einer reinen Substanz  $\left(\frac{d \ln \xi}{d P}\right)_T = \frac{v}{RT}$  und für den Einfluß der Temperatur  $\left(\frac{d \ln \xi}{dT}\right)_P = \frac{L-P_v}{RT^v}$ , worin L die "ideale Verdampfungswärme" (d. i. die Zunahme der Energie, wenn ein Molekül in das Vakuum verdampft). Für ein binäres Gemisch aus N<sub>1</sub>-Molekülen des Stoffes X<sub>1</sub> und N<sub>2</sub> Molekülen von X<sub>2</sub> wird,  $\left(\frac{N_1 d \ln \xi_1 + N_2 d \ln \xi_2}{dP}\right)_{T_1 N} = \frac{v}{RT}$  usf. Für eine unendlich verd. Lsg. wird danach  $d \ln \xi_1 = -\frac{dN_1}{N_2}$  (d. i. das RAOULTsche Gesetz in etwas allesweiner Form)

Gesetz in etwas allgemeiner Form.)

Für Gleichgewichte geht der Begriff Aktivität in den gebräuchlichen der aktiven Masse über, oder, wie Vf. meint, "die Aktivität  $\xi$  ist ein genaues Maß für das, was ziemlich unbestimmt die "aktive Masse" eines Stoffes genannt wird." Für die Dissoziation, etwa von HCl in wss. Lsg. gilt  $\frac{\xi_{H^{-\xi}CV}}{\xi_{HCl}} = K$ . Diese Gleichung gilt streng. Daß man nicht statt der Aktivitäten die Ionenkonzentrationen (gemessen aus den Leitfähigkeitsdaten) einsetzen kann, d. h. daß das Massenwirkungsgesetz in der üblichen Form  $\frac{C_{H^{-\xi}CV}}{C_{HCl}} = K$  hier für starke Elektrolyte nicht allgemein zutrifft, kann man mit dem Vf. so ausdrücken, daß man annimmt, daß zwar die Aktivität der Ionen ihren Konzentrationen proportional ist, die Aktivität des undissoziierten Anteils aber eine Funktion seiner Konzentration und der Gesamtionenkonzentration ist. — Ähnlich wird die Nernstsche Gleichung für die EMK. zu  $E = \frac{R}{v} \cdot I$  · ln  $\frac{\xi_M}{\xi_S}$ , und diese Gleichung ist nach Ansicht des Vfs. allge-

meiner giltig als die NERNSTsche.

Der numerische Wert der "Aktivität" läßt sich z. B. aus den Abweichungen von den Gasgesetzen berechnen. Im allgemeinen soll es aber genügen, das Verhältnis der Aktivitäten in zwei gegebenen Zuständen zu kennen. — Aus den Gleichungen des Vfs. lassen sich natürlich umgekehrt die bekannten und üblichen Formeln als "Näherungsgleichungen" erhalten, wenn man für die Aktivität die Konzentration einer gesättigten Lsg., resp. die Konzentration des gesättigten Dampfes einsetzt. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 129—65. 26/11. [8/5.] 1907. Boston. Massachusetts Inst. of Technology. Research Lab. of Phys. Chem.)

A. Smithells, Über die Eigenschaften der Flamme. Zusammenfassender Vortrag, gehalten in der Sektion B (Chemie) der British Association zu Leicester 1907, über die Entstehung, Temperatur, Leuchtkraft der Flamme u. die chemischen Vorgänge in derselben. (Naturw. Rundsch. 22. 609—11. 28/11.; 621—24. 5/12. 1907.)

Heinrich Mache, Zur Physik der Flamme. II. (Vgl. Ann. der Physik [4] 10. 408.) Vf. hat früher gefunden, daß die normale Explosionsgeschwindigkeit in einem Bunsenbrenner relativ gering ist und z. B. für ein Leuchtgas-Luftgemisch nur 0,5 m/sec. beträgt. Andererseits haben die Beobachtungen von BERTHELOT, MALLARD und LE CHATELIER, DIXON und anderen Forschern erheblich größere Werte für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Explosionswelle ergeben. Die vorliegende Arbeit sucht die Frage zu beantworten, wie es möglich ist, daß ein und derselbe Verbrennungsprozeß unter verschiedenen Umständen mit ganz verschiedener Geschwindigkeit in die unverbrannte Substanz fortgeleitet wird. Die Antwort wird mit Hilfe hydrodynamischer Prinzipien gegeben. Die entwickelten Anschauungen stehen auch mit den Verss. im Einklang und bestimmen die Gültigkeitsgrenzen des GOUYschen Satzes, daß der Verbrauch an Brennstoff für eine Flamme der Größe ihrer Oberfläche proportional ist (Ann. Chim. et Phys. [5] 18. 27). (Ann. der Physik [4] 24. 527-52. 26/11. [2/10.] 1907. Physik. Inst. der Univ. Innsbruck.) SACKUR.

- J. Livingston R. Morgan u. P. T. Owen, Geschmolzene krystallwasserhaltige Salze als Lösungsmittel für die Gefrierpunktsmethode. II. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 168—72. — C. 1907. II. 1826.)
- H. Lüdtke, Ein Farbengalvanoskop. Vf. hat die schon von Rebenstorff selbst angeratene Verwendung des Rebenstorffschen Farbenthermoskops (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 9. 237; 15. 145) auf dem Gebiete der Elektrizitätslehre nach den verschiedensten Richtungen hin durchgearbeitet u. berichtet über eine große Anzahl von Demonstrationsverss. dieser Art. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 20. 345—58. Nov. 1907. Altona a. Elbe.)
- F. Baschig, Vorlesungsversuche aus der Chemie der anorganischen Stickstoffverbindungen. Der Vf. beschreibt als Vorlesungsverss. einige N-Verbb., über welche im C. in anderem Sinne bereits kurz oder ausführlich referiert wurde. Es sollen hiervon nur frühere kurze Angaben etwas ausführlicher ergänzt werden.
- 1. Nitrilosulfosäure, N(SO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub>. (Vgl. Liebigs Ann. 241. 180; Ztschr. f. angew. Ch. 17. 402; C. 87. 1367; 1904. II. 1483.) Man gießt in ein Becherglas von <sup>8</sup>/<sub>4</sub> l Inhalt 125 ccm <sup>6</sup>/<sub>1</sub>-n. NaNO<sub>3</sub>·Lsg. (350 g in 1 l), einige Tropfen Phenolphthaleinlsg. und fügt zur schwach roten Lsg. auf einmal <sup>5</sup>/<sub>1</sub>-n. NaHSO<sub>3</sub>·Lsg. (etwa die im Handel vorkommende Lsg.). Das Gemisch erwärmt sich unter Rotfärbung, in der Lsg. ist nitrilosulfosaures Natrium entstanden nach:

Aus der Lsg. des sll. Na-Salzes fällt beim Eingießen in 1 l k. gesättigter KCl-

Lsg. sofort ein Krystallbrei von wl. nitrosulfosaurem Kalium aus.

2. Hydroxylamindisulfosäure, HO·N(SO<sub>8</sub>H), (LIEBIGS Ann. 241. 183; C. 87. 1367). Man fügt zu 100 ccm <sup>5</sup>/<sub>1</sub>-n. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. 200 g Eis, dann unter Umrühren 100 ccm <sup>5</sup>/<sub>1</sub>-n. NaHSO<sub>8</sub>, und schließlich 20 ccm Eg.:

$$NaNO_3 + 2NaHSO_3 = HO \cdot N(SO_8Na)_3 + NaOH.$$

Aus dem II. Na-Salz fällt mit dem gleichen Volumen k. gesättigter Kaliumacetatlsg. das zwl. Kaliumsalz, HO·N(SO<sub>8</sub>K)<sub>8</sub>, aus. Das K-Salz l. sich in k. W. unzers. auf, die Lsg. wird durch BaCl<sub>2</sub> nicht gefällt. Beim Erwärmen aber, besonders in Ggw. von Mineralsäuren, spaltet sich das Salz nach:

$$\text{HO} \cdot \text{N(SO_3K)}_{\text{s}} + \text{H_sO} = \text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO_sK} + \text{KHSO_4}_{\text{s}}$$

und mit BaCl<sub>2</sub> tritt Fällung ein. — Übergießt man 1 g des K-Salzes mit wenig W., fügt wenig NaOH, dann etwas PbO<sub>2</sub> (oder 10 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. Jodlsg.) zu, erwärmt unter Schütteln auf 40° und filtriert, so fließt ein violettes Filtrat ab von nitrosodisulfosaurem Kalium, ON(SO<sub>2</sub>K)<sub>2</sub>, welches glatt u. quantitativ mit KMnO<sub>4</sub> entsteht.

- 3. Nitrosodisulfosäure, ON(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> (Ztschr. f. angew. Ch. 18. 304; Liebigs Ann. 241. 223; C. 1887. 1367; 1905. II. 933). Zur Lsg. von hydroxylamindisulfosaurem Na (vgl. 2) gibt man 25 ccm NH<sub>2</sub> von 20°/<sub>0</sub> und dann 400 ccm ¹/<sub>1</sub>-n. KMnO<sub>4</sub>, rührt die Fällung von MnO<sub>2</sub> um und filtriert; die Färbung des Filtrats rührt ausschließlich von ON(SO<sub>3</sub>Na)<sub>3</sub> her und entfärbt sich mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl vollständig. Gibt man zu 250 ccm des Filtrats 500 ccm k. gesättigter KCl-Lsg., so fallen gelbe (wegen der Vierwertigkeit des N) Krystalle des K-Salzes, ON(SO<sub>3</sub>K)<sub>3</sub>, aus, die sich wieder mit violetter Farbe in W. lösen.
- 4. Nitrosisulfosäure, HO·NO·SO<sub>8</sub>H. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 18. 1308; C. 1905. II. 933.) Man löst in 900 ccm konz. H, SO, 70 g NaNO, gut getrocknet u. fein gepulvert, unter Umschütteln u. füllt dann mit H.SO, zu 1 l auf. Von dieser 1/1-n. Nitrosulfosäure gibt man zu 100 ccm einige Tropfen Hg und schwenkt um. Die S. färbt sich himmelblau (die Lsg. der Nitrosisulfosäure in H.SO4 ist blau). Schüttelt man andauernd, so verschwindet die Färbung wieder, Nitrosisulfosäure spaltet sich dabei in NO und H.SO4. Beständiger und intensiver blau gefärbt ist das mit Cu-Schnitzeln darstellbare Cu-Salz, ON CO Cu, das besser hergestellt wird, indem man zu 5 ccm k. gesättigter CuSO4-Lsg. 100 ccm konz. H2SO4 fügt u. NO-Gas (im Kippschen App. aus Cu und HNO<sub>3</sub> 1,2 entwickelt) einleitet. Durch Oxydationsmittel (einige Tropfen HNO<sub>3</sub>) verschwindet die Blaufärbung (B. von Nitrosulfosäure), durch Verdünnen mit W. tritt Zerfall in NO und H2SO4 ein. Beständig in wss. Lsg. ist dagegen das Ferrosalz, das als tiefbraune Lsg. entsteht, wenn man NO in FeSO4-Leg. leitet. - Nitrosisulfosäure entsteht auch, wenn schweflige S. u. HNO, bei Ggw. von starker H, SO, aufeinander wirken; man gibt 100 ccm 1/1-n. Nitrosulfosäure in einen Literkolben, schwenkt um u. schüttet dabei 10 g kryst. Na<sub>2</sub>SO<sub>8</sub> + 7H<sub>2</sub>O in erbsengroßen Krystallen auf einmal hinein. Die Färbung tritt unfehlbar ein, wenn man 10 ccm W. zugibt.
- 5. Bleikammer im Wasserglase (Ztschr. f. angew. Ch. 17. 1414; C. 1904. II. 1482). Zu 1 ccm <sup>5</sup>/<sub>1</sub>-n. NaNO<sub>2</sub> gibt man 400 ccm W. u. 100 ccm verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, fügt 1 ccm 10°/<sub>0</sub>ig. KJ-Lsg. und ein wenig Stärkekleister zu und läßt zu der tiefblauen Fl. (J-Ausscheidung) unter Schütteln aus einer Bürette verd. Disulfitlsg. zufließen (5 ccm <sup>5</sup>/<sub>1</sub>-n. Disulfit, verd. auf 100 ccm). Sobald die nach:

#### $2HNO_{s} + SO_{s} = HO \cdot NO \cdot SO_{s}H + NO$

(B. von Nitrosisulfosäure) entsprechende Menge (etwa mehr als 10 ccm) zugefügt XII. 1. ist, wird die Fl. wasserhell, sie enthält freie, schweflige S.; zugleich entweicht NO (gelbbraune Dämpfe über der Fl.). Schüttelt man weiter, so lösen sich diese gelbbraunen Dämpfe in der Fl. zu salpetriger S., reagieren wieder mit überschüssiger SO<sub>2</sub>, u. auf einmal kommt ein Punkt, wo letztere verschwunden ist, u. sich wieder J ausscheidet; es ist schweflige S. durch Nitrosisulfosäure in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> übergeführt worden. Bei weiterem Zulaufen von Disulfitlsg., Schütteln etc. beginnt das Spiel aufs neue (VOLHARDS Vers.).

6. Übersalpetersäure, HNO<sub>4</sub> (Ztschr. f. angew. Ch. 17. 1419; C. 1904. II. 1484). Entsteht in sehr verd., wss. Lsg. aus: HNO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = HNO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O; sie zer-

fällt in k., verd. wss. Lsg. nach etwa 1 Stunde vollständig nach:

$$HNO_4 + H_9O = HNO_8 + H_9O_9$$
,

sie macht aus KBr Br frei. — Man gibt zu 10 ccm H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. von 3°/<sub>0</sub> 100 ccm W., ein wenig verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und etwas KBr; ferner zu <sup>5</sup>/<sub>1</sub>-n. NaNO<sub>3</sub>-Lsg. 100 ccm W., verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und KBr-Lsg.; in beiden Fällen bleibt die Fl. farblos; gießt man beide Lsgg. zusammen, so wird das Gemisch intensiv gelb und zeigt Bromgeruch. Gibt man zu einem Teil des Gemisches erst nach 1 Stunde KBr, so tritt keine Gelbfärbung mehr ein.

7. u. 8. Über Monochloramin, NH<sub>2</sub>Cl, u. Hydrazin, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> aus Monochloramin u. NH<sub>3</sub> ist bereits ausführlich nach Chem.-Ztg. C. 1907. II. 1387 referiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4580—88. 23/11. [4/11.] 1907. Ludwigshafen a. Rh.) BLOCH.

H. Rebenstorff, Vom Rauch des rauchschwachen Pulvers. Zum Beweise dafür, daß durch die Explosion der Schießbaumwolle massenhaft Nebelkerne entstehen, die auch in ungesättigter Luft durch Kondensation von W. bis zur sichtbaren Nebelbildung anwachsen können, brennt Vf. Schießbaumwolle in einer Glasflasche ab, deren weiter Hals mit einem Kork verschlossen wird, von dem an eingesetzten Glasstäbehen ein schmaler Streifen des Gelatinehygroskops (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 17. 28) im oberen Drittel des Gefäßes herabhängt. Der Streifen nimmt eine Lage ein zwischen der in freier Luft und in wassergesättigter Luft. Mit Vermehrung der Feuchtigkeit wird auch die Nebelbildung stärker. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 20. 388—89. Nov. 1907. Dresden.)

A. Weinhold, Heftige Explosion beim elektrischen Zündversuch läßt sich vermeiden, wenn man den Vers. immer nur mit schwachen Ladungen anstellt. Verss. haben aber auch gelehrt, daß keine Explosion erfolgt, wenn das Zündgemisch, Kaliumchlorat und schwarzes Schwefelantimon, auf ausgespanntem Papier lag, und sich die entwickelten Gase ganz frei ausdehnen konnten. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 20. 390. Nov. 1907. Chemnitz.)

## Anorganische Chemie.

A. Colley, Über den Verlauf der Dispersion im elektrischen Spektrum des Wassers. Vf. hatte die Dispersion in dem elektrischen Spektrum des W. nach der von ihm ausgearbeiteten Drahtwellenmethode (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. Phys. Teil. 431; C. 1907. I. 1303) bestimmt. Die Hauptergebnisse seiner Unters. formuliert er folgenderweise: Es wurde das Vorhandensein zahlreicher Dispersionsbanden im elektrischen Spektrum des W. im Intervalle der Halbwellenlängen  $\binom{\lambda}{2}$  530—112 mm konstatiert. Die Natur dieser Banden ist mit denen im optischen Spektrum identisch. Damit wurde der Beweis erbracht, daß das Spektrum des W. sich in das

Gebiet langer elektrischer Wellen ausdehnt. Außerdem wurde ein bedeutender Einfluß der zeitlichen Dämpfung der Schwingungen auf den Verlauf der Dispersion nachgewiesen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. Physik. Teil. 210—38. 12/12. 1907. Moskau. Univ.-Lab.)

v. Zawidzki.

Herbert Brereton Baker u. Alexander Hutcheon Bennett, Das Atomgewicht des Tellurs. Zweck der vorliegenden Verss. ist, durch Fraktionierung mehrerer Tellurverbb. und Äquivalentgewichtsbestst. an den einzelnen Fraktionen die Frage nach der Einheitlichkeit des Tellurs zu beantworten, welche mehrfach zur Erklärung der Stellung des Tellurs im periodischen System in Zweifel gezogen worden ist. Das zur Verfügung stehende Material stammte aus Böhmen, Westaustralien, Südamerika und Japan. Zur Reinigung des Elementes, abgesehen von der besonderen Behandlung der untersuchten Verbb., wurde es in Königswasser gel., die Lsg. mehrfach mit HCl eingedampft, mit sehr verd. H,SO, verd., filtriert und mit SO, gesättigt; das gewaschene, getrocknete und fein verteilte Element wird im Leuchtgasstrom mit Kalium- und Natriumcyanid geschmolzen, die erkaltete M., vor Luft geschützt, mit h. W. behandelt und filtriert. Beim Durchleiten von Luft fällt aus dem Filtrat das Tellur krystallinisch aus, das mit Salpetersäure oder Chromsäure zu Tellursäure oxydiert wird, die nach vielfachem Umkrystallisieren in das Dioxyd übergeführt wird, das dann in salzsaurer Lsg. wieder mit SO, oder Hydrazinhydrat reduziert wird. Schließlich wird das Tellur in einem Strom reinsten Wasserstoffs destilliert.

Wäre im Tellur ein Element mit höherem At.-Gew. enthalten, so könnte erwartet werden, daß die von diesem abgeleitete S. weniger l. ist als die Tellursäure, also in den ersten Fraktionen zu finden sein müßte. Auf dieser Basis wird die erste Versuchsreihe durchgeführt; die hierzu erforderliche Tellursäure wurde nach BERZELIUS und nach STAUDEMAIER dargestellt. Zur Best. des Äquivalentes wurde das Verhältnis TeO,: O ermittelt; da aber die direkte Best. nicht genügende konstante Werte liefert, wurde die Methode angewendet, welche BERZELIUS einmal zur Best. des Verbindungsgewichtes des Arsens benutzt hat: In einem am unteren Ende des einen Schenkels mit einer Kugel versehenen IJ-Rohr wird das aus der S. dargestellte TeO, abgewogen, zu dem reinster Schwefel gegeben wird; nachdem die Schenkel des Rohres mit Silberfolie gefüllt sind, wägt man das Rohr, leitet dann trockenen Stickstoff hindurch und erhitzt die Substanz mit dem S in der Kugel. Bei 130° beginnt die Rk. und wird sehr langsam in 1 Stde. zu Ende geführt; das Ag hält allen S-Dampf sehr sicher zurück, so daß der Gewichtsverlust allein dem entwichenen SO, gleich zu setzen ist. Setzt man O = 16 u. S = 32,06, so berechnet sich für 6 Fraktionen der ersten Darst. der %-Gehalt des TeO, an O = 20,034 bis 20,055%, für 8 Fraktionen der zweiten Darst. 20,032-20,059%, so daß nicht auf eine Zerlegung des Tellurs geschlossen werden kann.

Aus der relativen Löslichkeit der Ba-Salze der Säuren der S-Gruppe müßte folgen, daß ein Element mit höherem At.-Gew. als das Tellur, ein leichter l. Ba-Salz geben müßte. Kocht man reinstes Bariumtellurat mit einer größeren Menge W. und filtriert, so erhält man durch Analyse des aus beiden Fraktionen des Ba-Salzes dargestellten TeO<sub>2</sub> nach dem eben beschriebenen Verf.: Te = 127,60 (gel. Salz); Te = 127,61 (ungel. Salz). — Die Dest. des Elementes im Vakuum oder in einer Wasserstoffatmosphäre gab nur Fraktionen mit demselben At.-Gew. Die Unters. des Äthyltellurids mußte der physiologischen Wrkgg. u. des üblen Geruches wegen aufgegeben werden. Tellurtetrachlorid wurde aus den Elementen dargestellt, h. mit gasförmigem HCl, dann mit N behandelt und durch Dest. in 4 Fraktionen zerlegt, deren Analyse Te = 127,58—127,64 ergab. Tellurtetrabromid dissoziiert bei der Dest., das entstehende Dibromid hält aber hartnäckig Brom zurück, so daß

es für die Unters. nicht geeignet ist. Auch die Dest. des TeO, machte große Schwierigkeiten, da selbst Quarz beträchtlich angegriffen wird, so daß eine Unters. des Rückstandes der Dest. nicht möglich war, das destillierte Oxyd also in seiner Zus. mit dem Originalmaterial verglichen werden mußte: das destillierte Oxyd enthielt

20,050°/0 O, das Original 20,052°/0 O.

Da die Hydride der Elemente der S-Gruppe eine mit steigendem At.-Gew. abnehmende Beständigkeit zeigen, und da H. Te bereits bei gewöhnlicher Temperatur dissoziiert, so dürfte das hypothetische, homologe Tellur nur bei sehr niedriger Temperatur eine H-Verb. bilden; Tellur aus H. Te müßte daher frei vom Homologen sein. H.Te wurde aus Aluminiumtellurid und W. dargestellt, und das aus ihm gewonnene Tellur über Tellursäure in TeO, übergeführt, das bei der Analyse einen O-Gehalt von 20,062 und 20,058% ergab. Die elektrolytische Darst. von H. Te (ERNYEI, Ztschr. f. anorg. Ch. 25. 313; C. 1900. II. 1255) hat den Vorzug, daß hier auch das nicht umgewandelte Te untersucht werden kann; beide Teile werden zur Reinigung mit dem Cyanidgemisch geschmolzen und destilliert. Zur At.-Gew.-Best. an diesem Material wurde das elementare Te in einem dem Bunsenschen CO.-Best. App. ähnlichen App. abgewogen; der App. wird dann mit trockenem Stickstoff gefüllt und in die obere Kugel reinstes Brom gebracht, das man in sehr kleinen Portionen zum fein gepulverten Te in die untere Kugel treten läßt, worauf man den mit eingeschliffenen Stopfen gut verschlossenen App. 12 Stdn. stehen läßt. Man erhitzt dann auf 50° u. leitet trockenen N hindurch, bis das austretende Gas nicht mehr mit KJ reagiert, worauf wieder mit trockener Luft gefüllt u. gewogen wird. Bestst. mit Tellur aus H. Te gaben ein Tetrabromid mit durchschnittlich 28,519% Te, 3 Bestst. mit zurückgebliebenem Te 28,515% Te; zum Vergleich der beiden Methoden wurden 6 Bestst. mit Te aus H.Te durch Einw. von S auf TeO. gemacht, wobei ein durchschnittlicher O-Gehalt von 20,049 % gefunden wird. Setzt man Br = 79,96, so berechnet sich nach dem Tetrabromidverf. Te = 127,601, nach dem Reduktionsverf. Te = 127,609.

Zur fraktionierten Elektrolyse wurde Te aus H<sub>2</sub>Te in das Tetrabromid verwandelt, das an einer Kohlenelektrode mit einem Strom von 0,1 Amp. abgeschieden wurde; die im Laufe von je 12 Stdn. erhaltenen Fraktionen wurden mit KCN geschmolzen, das Te aus der wss. Lsg. abgeschieden und in Wasserstoff destilliert. Diese Fraktionen, wie die der fraktionierten Fällung des TeCl<sub>4</sub> aus salzsaurer Lsg. durch langsamen Zusatz von W. ergaben nach dem Tetrabromidverf. keine neuen Werte.

Im ganzen gaben 25 Analysen von TeO<sub>2</sub> einen O-Gehalt von 20,048°/<sub>0</sub>, 18 Analysen von TeBr<sub>4</sub> einen Te-Gehalt von 28,518°/<sub>0</sub>; ersterem Wert entspricht Te = 127,609, dem anderen Te = 127,601; Te = 127,60 dürfte als richtig anzunehmen sein. (Proceedings Chem. Soc. 23. 240—41. 16/11.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1849 bis 1861. Nov. 1907. Oxford. Christ Church.)

V. Kurbatow, Über eine neue polymorphe Form von Jod. Bei den Untersuchungen der Krystallisation von Jod ergaben sich zwei verschiedene Krystallarten, je nach der Temperatur, bei niederer entstanden dendritenartige Krystalle, bei höherer die rhombischen. Jene entstanden auch aus CS, Petroläther, Chlf., A. bei rascher Verdampfung, diese bei langsamer. Es erschien daher fast zweifellos, daß bei verschiedenen Temperaturen das J verschiedene Krystallformen zeigt, die schon von FEDOROW gemessen worden sind (Bull. Acad. St. Pétersbourg 12. 287). Er hat gefunden, daß die gewöhnliche rhombisch-bipyramidal, die neue monoklin, pseudo-hexagonal ist. Die Dampftension beider ist nahe gleich. Die Existenzgrenze beider Verbb. stellte Vf. so fest, daß er das J an Oberflächen sublimieren ließ, die auf verschiedene Temperaturen erwärmt waren. Es ergab sich, daß die

dendritenartigen Krystalle unter  $46-47^{\circ}$ , darüber die rhombischen, festhaftenden Tafeln entstehen. Die Existenzgrenze liegt also bei  $46.5 \pm 0.5$ . Beide Formen haben optisch-metallische Eigenschaften. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 230-32. 25/11. [14/10.] 1907. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.)

MEUSSER.

Edward C. Franklin, Über den Siedepunkt des süssigen Ammoniaks. In den letzten Jahren sind von verschiedenen Forschern Bestst. des Kp. von Ammoniak ausgeführt worden, die zwischen —32,5 und —33,5° schwankende Werte ergaben. Vf. diskutiert eingehend die benutzten Methoden und kommt zu dem Schluß, daß der von GIBBS (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 851; C. 1905. II. 603) angegebene Kp. —33,46° der beste und auf ±0,1° genau sein dürste. (Ann. der Physik [4] 24. 367—69. 12/11. [Juni] 1907. California. STANFORD-University.)

Edward C. Franklin und Charles A. Kraus, Experimentelle Bestimmung der Verdampfungswärme von flüssigem Ammoniak bei seinem Siedepunkt unter atmosphärischem Druck. Die Methode ist die von MARSHALL u. RAMSAY (Philos. Magazine [5] 41. 38). Eine genau bestimmte Menge fl. Ammoniaks wird mit Hilfe eines elektrisch erhitzten Platindrahtes verdampft und die dabei verbrauchte elektrische Energie gemessen. Sie ist der Verdampfungswärme äquivalent. In drei ziemlich übereinstimmenden Verss, wird so die spezifische Verdampfungswärme von fl. Ammoniak pro Gramm beim Siedepunkt zu 341 cal. bestimmt. Die in ihrer vorläufigen Mitteilung ihrer Verss. (Amer. Chem. Journ. 21. 12; C. 99. I. 515) an diesem Resultat angebrachte Korrektur (Abzug von 4% zu 327) halten die Vff. jetzt für überflüssig. Die erhaltene Zahl ist ein wenig höher als die von BRILL (Ann. der Physik [4] 21. 176; C. 1906. II. 1708) aus seiner Dampfdruckkurve berechnete (321 cal.), gibt aber nach der VAN'T HOFFschen Gleichung für die molekulare Siedepunktserhöhung in fl. Ammonik k 3,37 in guter Übereinstimmung mit dem von den Vff. früher empirisch gefundenen Wert 3,40. (Journ. of Physical Chem. 11. 553-58. Juni [Okt.] 1907. STANFORD-Univ. California.)

Léon Brunel und Paul Woog, Über die Synthese des Ammoniaks aus den Elementen durch Katalyse. Vff. versuchten zunächst vergeblich, durch Überleiten eines Gemisches aus 1 Vol. N u. 3 Vol. H über ein Gemenge von Thorium- und Ceriumoxyd, über mit sehr fein verteiltem Pt imprägnierten Meerschaum, mit Pd überzogenem Bimsstein, über Ätzkalk, Natronkalk, CaCl, Calciummolybdat, BaO, SrO, MnO, Aluminiumphosphat, Magnesiumphosphat bei Temperaturen zwischen 15 u. 350° Ammoniak zu erzeugen. Ebenso erwies sich fein verteilter Kohlenstoff zwischen 170 u. 285° als wirkungslos, dagegen entstand eine geringe Menge Ammoniak infolge der durch das Verbrennen einer gewissen Menge Kohlenstoff erzeugten Hitze, wenn in dem Gasgemisch der N durch Luft ersetzt wurde. - Weiter wurde die katalytische Wrkg. des Nickeloxyds studiert. In dünner Schicht auf Stückchen von mattem Glas verteiltes grünes Oxyd wurde in einem erhitzten Luftstrom entwässert u. über das entstandene Sesquioxyd bei 180-2000 das Gasgemisch aus N und H geleitet. Hierbei bildete sich vorübergehend eine geringe Menge Ammoniak u. W. In der Annahme, daß die B. von Ammoniak auf die sich bei der Reduktion des Sesquioxyds zum Oxyd entwickelnde Hitze zurückzuführen sei, ersetzten Vff. in dem Gasgemisch den N wiederum durch Luft und erreichten so durch die abwechselnde Oxydation u. Reduktion des Nickeloxyds, daß sich letzteres am Anfang der Röhre bis zum Glühen erhitzte. Diese Temperatursteigerung bis zum Erglühen des Nickeloxyds zerstörte indessen das entstehende Ammoniak sofort wieder. Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelangten Vff. endlich dadurch zum Ziel, daß sie das Oxyd in Petroleum vom Kp. 200-240° suspendierten und in diese Fl.

das Gasgemisch einleiteten; verwendet wurde ein Destillationskolben mit einem auf 100° geheizten Rückflußkühler. Nach dreitägigem Betrieb wurde die gleiche Menge Ammoniak erzeugt wie zu Beginn des Vers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 922—24. [25/11\*. 1907.].)

Herbert Brereton Baker und Muriel Baker, Gasförmiges Stickstofftrioxyd. Nachdem BAKER (Journ. Chem. Soc. London 77, 645; C. 1900, I, 1201) gezeigt hatte, daß die Dissoziation von Ammoniumchlorid Mercurochlorid u. anderen Substanzen nur in Ggw. geringer Mengen Feuchtigkeit eintritt, kann nunmehr bewiesen werden, daß die Dissoziation des von RAMSAY (Journ. Chem. Soc. London 57. 590) im fl. Zustande dargestellten Stickstofftrioxyds bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit ebenfalls ausbleibt, so daß unter diesen Bedingungen gasförmiges Stickstofftrioxyd erhalten werden kann. Das für die Unters. erforderliche NaOs wurde aus Arsentrioxyd u. Salpetersäure (D. 1,3) dargestellt u. nach sorgfältigster Trocknung mit Phosphorpentoxyd in kleine Glaskugeln gefüllt, die zugeschmolzen wurden. Zur Analyse wurde das aus einer gewogenen Menge der fl. Substanz sich entwickelnde Gas über erhitztes Kupfer geleitet, dessen Gewichtszunahme den Sauerstoffgehalt ergab, während die vom freien Stickstoff aus einer Waschflasche verdrängte Wassermenge eine annähernde N-Best. zuläßt. Die bekannten analytischen Methoden mit Kaliumpermanganat, Kaliumjodid, Ammoniak, Harnstoff und die Nitrometermethode gaben keine konstanten Werte; bei der letzteren konnte nachgewiesen werden, daß neben NO auch Stickoxydul und Stickstoff entstehen. DD. Bestst. im LUNGEschen Nitrometer ergaben Werte, welche auf die Anwesenheit des höheren Polymeren NaOa neben NaOa hinweisen, dessen Isolierung aber noch nicht gelang. Innerhalb dieser Grenzen zeigen aber die Resultate ziemlich große Differenzen in den D.D., die möglicherweise auf Unterschiede in der Darst. zurückzuführen sind, beispielsweise auf verschieden lange Trocknung mit Phosphorpentoxyd. Läßt man konz. H.SO. in das Nitrometer eintreten, so wird das Gas so schnell absorbiert, daß das Nitrometer durch das Anschlagen des Quecksilbers zertrümmert wird. Durch Zusätz einer sehr geringen Menge W. sinkt D. sofort bis nahezu auf den Wert, der bei der Temperatur des Vers. für ein Gemisch von N.O., NO, und NO rechnerisch gefunden wird. Mol.-Gew.-Bestst. durch Gefrierpunktserniedrigung des Bzl. ergaben dieselben Werte wie die DD. - Fl. Stickstofftrioxyd hat D. ca. 1,11; die grüne Farbe geht bei -2° in Indigblau über; bei -81° ist der Körper noch fl., erst in fl. Luft bildet er tiefblaue Krystalle. Es ist höchstens wl. in W.; es sinkt in Eiswasser zu Boden und zers. sich langsam zu NO u. NO. -Ein Vers., Stickoxyd mit Kohlenoxyd zu kondensieren, ergab ein negatives Resultat. (Proceedings Chem. Soc. 23, 239-40, 16/11, 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1862-66. November 1907. Oxford. Christ Church.)

E. G. Acheson, Kolloidaler Graphit. Vf. fand 1901, daß durch Zusatz einer Gerbsäurelsg. die Plastizität des Tons vergrößert wird (vergl. Chem. Ind. 26. 512; C. 1903. II. 1217) und die Filtrierbarkeit verloren geht. Als es sich jetzt darum handelte, den feinen, reinen, schmierigen Graphit der Acheson Company als Schmiermittel geeignet zu machen, stellte sich heraus, daß zu ihm sowohl wie zum natürlichen ein Tanninzusatz für den Zweck passend ist. Die besten Resultate wurden erzielt, wenn 3-6% des Graphitgewichts an Tannin in wss. Lsg. verwendet und das Ganze lange gerührt wurde. Die Verwendung natürlichen W. mit ein wenig Ammoniakzusatz empfiehlt sich, weil die darin enthaltene CO<sub>2</sub> die Ausslockung verhindert. Den auf diese Weise erhaltenen kolloidalen Graphit bezeichnet Vf. als "entflockt" (deflocculated), er hält sich Wochen und Monate lang in Suspension u. läuft durch jedes Filter. Auf Zusatz von HCl erfolgt Ausflockung, doch ist der

Graphit dann immer noch so fein, daß er beim Trocknen eine harte Masse bildet. Der kolloidale Graphit hat sich als Schmiermittel für sehr rasch rotierende Wellen bewährt und schützt Eisen und Stahl im Wasser vor Rost. Notwendig war noch, den Grsphit auch in Öl suspendieren zu können, da der in W. suspendierte wegen der Verdunstung des ersteren eine ausgiebige Verwendung als Schmiermittel nicht zuließ. Auch diese Aufgabe ist gelöst, so daß zwei Präparate unter den Namen "Oildag" und Aquadag in den Handel kommen. (Journ. Franklin Inst. 164. 375 bis 382. Nov. 1907.)

W. Manchot und H. Fischer, Über Siliciumketten. 1. Vanadinaluminiumsilicide. Wie von Manchot und Kieser früher (Liebigs Ann. 337. 353; 342. 356; C. 1905. I. 334; II. 1773) berichtet worden ist, erhält man durch Zusammenschmelzen eines Metallsalzes mit Aluminium u. Kaliumsiliciumfluorid krystallisierte Doppelsilicide. Sehr schön krystallisierte Prodd. dieser Art bildet das Vanadin. Die Zus. des Prod. hängt von den Mengenverhältnissen der Komponenten ab, indem man im allgemeinen ein Gemisch verschiedener Verbb. erhält, die u. Mk. nach ihren verschiedenen Krystallformen erkennbar sind. Bei einem bestimmten Schmelzansatz gelang es, durch Auslesen ein einheitliches Prod. zu isolieren."- Hexagonales Vanadinaluminiumsilicid, V, Al, Si,s. Schön ausgebildete, große, hexagonale Krystalle von weißgrauer Farbe und starkem Glanz. D. 4,3. Härte etwas über 5. Das Vanadin liegt 2-wertig vor. Reagiert heftig mit Flußsäure unter B. einer rotvioletten Lsg. von Vanadinbisluorür, VF2, die bei Luftzutritt oder mit überschüssiger HF grün wird unter B. von VFs. Sehr widerstandsfähig gegen starke SS. und Hitze. Stürmisch l. in schm. Alkali. Chlor führt die Verb. bei Rotglut in flüchtige Chloride über. Zur Darst. schm. man 11,5 g Ammoniummetavanadat, 72 g Aluminium und 65 g K, SiF, ca. 3/4 Std. bei stärkster Glut im RÖSSLERschen Ofen und behandelt den Regulus mit Salzsäure.

2. Konstitution der Silicide. In ähnlicher Weise wie früher (l. c.) wurde der aus der Verb. mit Flußsäure und dann mit Kalilauge entwickelte Wasserstoff gemessen. Danach müssen in der genannten Verb. mehr als 8 Si-Atome untereinander zu einer Kette verbunden sein. (LIEBIGS Ann. 357. 129—39. 21/11. [3/10.] 1907. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

W. Manchot und P. Richter, Über Aluminiumtitanid. Die Vff. versuchten ohne Erfolg, den Aluminiumdoppelsiliciden (s. vorstehendes Ref.) analoge Titanide darzustellen, um das Titan auf die Fähigkeit zur Atomverkettung zu prüfen. Hierbei gelang die Isolierung eines Aluminiumtitanides, Al<sub>3</sub>Ti, das in unreinem Zustande schon Wöhler beschreibt. Zur Darst. dieser Verb. werden 24 g K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> u. 45,5 g Aluminium <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stde. im Rösslerschen Ofen zusammen geschmolzen und der Regulus bei gelinder Wärme in n. Natronlauge gel. Fast silberweiße, glänzende Krystalle (mkr. quadratische Blättchen). D. 5,5. Sehr spröde. Ritzt Stahl u. Glas kaum, Flußspat undeutlich. Wird von starken Laugen oder SS. beim Kochen gel. Läuft beim Erhitzen an der Luft an, ohne zu verbrennen. Reagiert mit Chlor beim Erhitzen unter Feuererscheinung. (Liebigs Ann. 357. 140—44. 21/11. [3/10.] 1907. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

M. Laue u. F. Martens, Bestimmung der optischen Konstanten von glühenden Metallen aus der Polarisation der seitlich emittierten Strahlung. Das Verhältnis der Intensitäten der senkrecht u. parallel zur Emissionsebene schwingenden Strahlungen wird an Platin gemessen, wobei der Platinstreifen (100  $\times$  10  $\times$  0,5 mm) elektrisch auf verschiedene Temperaturen gebracht wird. Mit Licht von ca. 630  $\mu\mu$  wird gearbeitet; die Temperatur wird aus der Ausdehnung des Streifens abgeleitet.

Die von den Vff. gefundene Kurve läßt sich mit den von HAGEN u. RUBENS aus Reflexions- und Absorptionsbeobachtungen abgeleiteten Werten des Brechungsexponenten und Reflexionskoeffizienten gut darstellen (n = 2,6-3,1; Reflexionskoeffizient ca. 67%). Zwischen 800 u. 1500° ändern sich jene Konstanten nicht merkbar. (Physikal. Ztschr. 8. 853-56. 15/11. [18/9.\*] 1907; Ber. Dtsch. Phys. Ges. 5. 522-28. Berlin-Dresden.)

- Henry F. Lewis, Der Einfluß von Aceton auf die Überführungszahlen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid in wässeriger Lösung. Die Überführungszahlen von Salzen in A.-W.-Gemischen, in Glycerin, Methylalkohol etc. sind nahezu dieselben wie in reinem W. Dagegen scheinen die Überführungszahlen in einem Gemisch von Aceton-Wasser erheblich niedriger zu sein als in reinem W. Vf. elektrolysiert in einem einfachen Überführungsapp. Legg. von KCl und NaCl in W. mit und ohne Zusatz von Aceton und vergleicht die Überführungszahlen von Cl'. Die Überführungszahl wird z. B. in rein wss. Leg. von KCl zu 0,49 gefunden, bei Zusatz von ½ Teil Aceton 0,37, bei Zusatz von ¾ Teilen Aceton 0,29. Analog so verhalten sich Legg. von NaCl. Die erhaltenen Zahlen sind nur ungefähre; sie zeigen aber, daß jedenfalls Zusatz von Aceton zu der wss. Leg. dieser Salze die Überführungszahl beträchtlich erniedrigt. (Journ. of Physical Chem. 11. 569—73. Okt. [Mai] 1907. Toronto. The University.)
- R. Kremann und F. Kerschbaum, Über die Löslichkeit von Kaliumjodid in Wasser und Wasser im Kaliumjodid bei tiefen Temperaturen. In den Löslichkeitsbestst. Meussers (Ztschr. f. anorg. Ch. 44. 79; C. 1905. I. 854) sind Angaben über das Intervall 53,5—42,7% KJ in Form experimenteller Beläge nicht gegeben, der eutektische Punkt wurde vielmehr extrapoliert. Die Vff. hielten für nicht unwahrscheinlich, daß bei diesem Verf. Krystallwasserhydrate entgangen seien, und haben die Löslichkeit des KJ eingehender verfolgt. Die Temperaturmessung geschah mit Thermoelement u. Spiegelgalvanometer, wobei das Auftreten, bezw. Auflösen der ersten Krystalle beobachtet wurde. Die Vff. fanden die Löslichkeitslinien ebenfalls ohne Anzeichen von Umwandlungspunkten verlaufend, jedoch etwas tiefer liegend als von Meusser angegeben, und sich den in Landolt-Börnsteins Tabellen angegebenen Werten noch besser anschließend. Der eutektische Punkt liegt bei einer Zus. von 52,2% KJ und —23°, oder genauer —23,1°. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 218—22. 25/11. [2/10.] 1907. Graz. Chem. Inst. d. Univ.)
- P. Oberhoffer, Über die spezifische Wärme des Eisens. Die Best. der spez. Wärme des Fe ist durch seine leichte Oxydierbarkeit bei höheren Temperaturen und die Existenz mehrerer Modifikationen erschwert. Infolgedessen zeigen die bisherigen Bestst. keine gute Übereinstimmung. Vf. arbeitete eine neue, die sog. Vakuummethode aus: Das innere Calorimeterrohr eines BUNSENschen Eiscalorimeters wird mit einem elektrischen Ofen (aus Glas mit Heizkörper aus einer spiralförmig geschnittenen Kohleröhre) luftdicht verbunden. Ofen u. Calorimeter können durch einen Hahn voneinander abgeschlossen (um die Strahlung des Ofens unschädzu machen) u. unabhängig voneinander mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden werden. In dem Heizofen ist ein LE CHATELIERsches Pyrometer, sowie eine Vorrichtung angebracht, den an einem dünnen Pt-Draht aufgehängten Versuchskörper im gewünschten Augenblick in das darunter befindliche Calorimeter fallen zu lassen. - Mittlere spez. Wärme von Kruppschem Flußeisen: bei 250° 0,1221; 500° 0,1366; 650° 0,1463; 700° 0,1594; 750° 0,1675; 800° 0,1698; 1000° 0,1678; 1250° 0.1666; 1500° 0.1667. - Jeder Modifikation des Eisens entspricht ein bestimmter Verlauf der Temperaturabhängigkeit der spez. Wärme. Zwischen 650 und 700°

zeigt die Kurve scharfe Richtungsänderung. Die spez. Wärme des  $\alpha$ -Eisens nimmt fast proportional mit der Temperatur zu, die des  $\gamma$ -Eisen bleibt praktisch konstant, die des  $\beta$ -Eisens ist die größte. Beobachtungen aus der Walzpraxis deuten in Ühereinstimmung mit der RICHARZSchen (Ann. der Physik 48. [2] 708 [1893]; 67. 704 [1899]; ferner cf. WIGAND, Diss. Marburg 1905) kinetischen Theorie fester Körper daraufhin, daß gerade  $\beta$ -Eisen die geringste D. besitzt. (Metallurgie Nr. 12. 13 und 14; nach Stahl u. Eisen 27. 1764—67. 4/12. 1907. Aachen. Eisenhüttenmännisches Inst. der Techn. Hochschule.)

- M. I. Wilbert, Nascierendes Ferrocarbonat stellt man dar durch Auflösen von 3,2 g Ferrosulfat in 1,5 ccm W., Verdünnen mit Glycerin, Zusatz von 1,6 g K-Carbonat in Glycerin und Auffüllen mit Glycerin bis auf 100 ccm. (Amer. Journ. Pharm. 79. 525—26. Nov. 1907.)
- I. Bellucci u. F. Carnevali, Über die Molekulargröße der Ferronitrosulfüre. (Vgl. Bellucci u. Venditori, Gaz. chim. ital. 35. II. 518; Bellucci u. Cecchetti, Gaz. chim. ital. 37. I. 162; BELLUCCI u. CARNEVALI, Gaz. chim. ital. 37. II. 22; C. 1906. I. 218; 1907. II. 378. 967.) Vff. haben zunächst die Verss. von MARCH-LEWSKI und SACHS (Ztschr. f. anorg. Ch. 2. 175), die einzigen bisher ausgeführten Unterss. über die Molekulargröße der Ferronitrosulfüre wiederholt, aber gefunden, daß bei ebullioskopischen Bestst. auch mit ganz reinen Nitrosulfüren (K- Na- und Pyridinsalz), sowie sorgfältig gereinigtem Ä. immer schwankende, untereinander wenig übereinstimmende Zahlen erhalten wurden. Bei unreinem, alkoholhaltigem A. wurden sogar statt Erhöhungen des Kp. Erniedrigungen beobachtet. Die Best. der elektrischen Leitfähigkeit was. Lagg. von sorgfältig gereinigtem [Fe,(NO), Sa] Na ergab, verglichen mit den von WALDEN (Ztschr. f. physik. Ch. 2. 53) gefundenen Werten der Leitfähigkeit von AsO4H2Na u. C3H7COONa, daß den Nitrosulfüren ein einfaches Mol.-Gew. zukommt. Kryoskopische Bestimmungen in W. ergaben für [Fe4(NO)7S8]Na ein Mol.-Gew. von 262,7, bezw. 288,9 (Theorie 552), ebensolche ebullioskopische für [Fe4(NO), Sa]K 269,9 u. 293,6 (Theorie 569,6). Danach erleiden die Na- und K-Nitrosulfüre in starker wss. Verdünnung eine völlige n. elektrolytische Dissoziation, ein weiterer Beweis für ihre stark komplexe Natur. Da in Bzl. keines der bisher dargestellten Nitrosulfüre l., führten Vff. ebullioskopische Bestst. von [Fe4(NO),S3]Na,2H2O, bezw. [Fe4(NO),S3]K in Aceton, sowie mit dem K-Salz noch kryoskopische Bestst. in Nitrobenzol durch. In allen diesen Fällen waren die Nitrosulfüre vollständig dissoziiert und leiteten gut den elektrolytischen Strom. Diese Verss, bestätigten die schon mehrfach hervorgehobene komplexe Natur der Nitrosulfüre, die auch dadurch erwiesen wird, daß eine Lsg. von [Fe4(NO), S3]K in 99% ig. A. im geschlossenen Gefäß selbst mehrere Tage sich in direktem Sonnenlicht unverändert, ohne Zers. aufzuweisen, hält, so daß man nach Verdampfen des Lösungsmittels das ursprüngliche Nitrosulfür in guten Krystallen wiedererhält. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 584-90. 20/10. 1907. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Peters, Die elektrolytische Trägheit des Ferrioxyds. In den DRP. 180672 und 190236 findet sich die Angabe, daß sich auf chemischem Wege hergestelltes Ferrioxyd nicht oder nur schwer elektrolytisch reduzieren läßt. Demnach müßten aus ihm hergestellte negative Platten des alkal. Akkumulators eine geringere Kapazität haben als aus Eisenmonosulfid erhaltene. Zur Prüfung dieser Angabe wurde FeS einerseits und natürlicher, also auf chemischem Wege entstandener Eisenglanz mit Graphitflocken zu Pastillen gepreßt und abwechselnd elektrolytisch reduziert und oxydiert. Die schließlich formierten Platten zeigten keine wesentlichen Unterschiede

in ihrer Kapazität. Auch an auf verschiedenen Wegen hergestellten künstlichen Eisenoxydpräparaten konnte keine elektrolytische Trägheit festgestellt werden. (Zentralblatt für Akkumulatoren 8. 165—66. 20/10. 1907. Sep. v. Vf.) SACKUR.

H. Reynolds, Mangan und das periodische System. Die meisten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Mangans lassen sich besser erklären, wenn man dasselbe in die achte, statt, wie es gewöhnlich geschieht, in die siebente Gruppe des periodischen Systems einreiht. (Chem. News 96. 260. 29/11, 1907.)

HENLE.

A. Werner, Über mehrkernige Metallammoniumsalze. Eine durch Luft oxydierte ammoniakal. CoNO<sub>8</sub>-Lsg. scheidet auf Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Gemisch von rotem u. grünem Salze aus. Mit der roten Reihe hat sich Vf. und BASELLI schon früher beschäftigt und die Salze als Imidooctammindioldikobaltisalze bezeichnet (Ztschr. f. anorg. Ch. 16. 111; C. 98. I. 770). Durch vorliegende Unters. hat Vf. aber festgestellt, daß das zugehörige Nitrat keiner Nitratoreihe angehören kann, weil sämtliche NO<sub>a</sub> u. im entsprechenden Rhodanat alle SCN durch andere Säurereste ersetzbar sind. Für die Formel  $\left[ (H_8N)_4\text{Co} \cdot \text{NH} \cdot \text{Co} < \stackrel{\text{OH}_2}{\text{(NH}_8)_4} \right]$  ist bewiesen, daß die Co dreiwertig, jedes Co 4NH, kettet, die Bindung der Co durch ein N ermittelt wird und das komplexe Radikal noch eine Gruppe mit 10 enthält. Neben dieser gibt es noch eine zweite Formel [(NH<sub>8</sub>)<sub>4</sub>Co<\(\frac{OH}{NH\_8}\)>Co(NH<sub>8</sub>)<sub>4</sub>]. Da ein Nachweis für das Vorhandensein einer Imidogruppe nicht gelingt (z. B. mit NO, keine Nitrosoverb.), ferner die Verbb., wie nach der ersten Formel zu erwarten war, nicht sauer reagieren, und sich auf Grund der zweiten Formel alle Eigenschaften der Verbb. erklären lassen, so entscheidet sich Vf. für die letztere. Auf diese Weise stellen sich die Salze dieser Reihe an die Seite der früher beschriebenen Octamindioldikobaltisalze  $\left[ (NH_8)_4 Co < \stackrel{OH}{OH} > Co (NH_8)_4 \right] X_4$ . Vf. schlägt für die neue Reihe die Bezeichnung Octammin-u-amino-ol-dikobaltisalze. Die Diolsalze lassen sich durch konz. HCl in ein Mol. Diaquotetrammin und Diacidotetramminsalz spalten, ebenso kann die Ol-Brücke der hier beschriebenen Salze durch k. Halogenwasserstoffsäure zur Verb. [H<sub>2</sub>O (NH<sub>2</sub>) Co·NH<sub>2</sub>·Co Cl (NH<sub>2</sub>)] Cl<sub>4</sub>, Acidoaquooctammin-μ-aminodikobaltisalze gespalten werden, während die Aminobrücke nicht angegriffen wird.

Experimenteller Teil. I. Darst. von Vortmanns Sulfat. 100 g [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>] (NO<sub>8</sub>), werden in 100 ccm H<sub>1</sub>O gel., die filtrierte Lsg. wird mit 846 ccm 23% igem NHa u. 154 ccm W. vermischt. Die braunrote Lsg. wird bei 30-32° durch 8-stdg. Durchsaugen von Luft oxydiert, so daß sich aber keine Krystalle von Oxykobaltiaknitrat abscheiden. Die oxydierte Fl. läßt man über Nacht stehen, verteilt sie auf 2 Kolben u. neutralisiert durch Zufließenlassen von verd. H, SO, bei 10°. Im Neutralisationspunkte tritt kräftige Gasentw. ein. Aus der neutralisierten Lsg. scheidet sich das Sulfat in rotbraunen bis braunschwarzen Krystallschüppehen ab. 50 g davon werden mit 100 g konz. HNO3 verrieben. Die entstandene blaurote M. verreibt man mit W. und laugt aus, bis die grüne Lsg. einer roten Platz macht. Das rote Salz ist das Octammin-μ-sulfatoaminodikobaltinitrat. Dieses wird mit der 15-fachen Menge konz. HCl überschichtet und stehen gelassen, bis sich das rotviolette Salz in braunes umgewandelt hat. Das Salz wird säurefrei gewaschen u. in W. gelöst und durch HCl gefällt als braunviolette Krystalle, die als Chlorochlorid zunächst bezeichnet werden, aber noch der Unters. bedürfen. - Octammino-u-amino-ol-Chlorid,  $\left[ (H_3N)_4 Co < \stackrel{NH_2}{OH^2} > Co(NH_3)_4 \right] Cl_4 + 4H_2O$ . B. aus dem dikobaltisalze.

Chlorochlorid durch Einw. von W., glänzende, flach prismatische, braunrote Krystalle, die in 36 Teilen schwach essigsaurem Wasser löslich sind. — Bromid,  $[(H_8N)_4\text{Co} <_{OH}^{NH_2} > \text{Co}(NH_4)_3]\text{Br}_4 + 4H_2\text{O}$ . B. aus dem aus dem Sulfat erhaltenen Bromid durch essigsaures W. primatische Krystalle von granatroter Farbe. — Nitrat,  $[(H_8N)_4\text{Co} <_{OH}^{NH_2} > \text{Co}(NH_5)_4](NO_8)_4$ . B. aus 2 g Chlorid, gelöst in 50 ccm essigsäurehaltigem Wasser, auf Zusatz von  $^{1/3}$  Mol. konz.  $\text{HNO}_8$ . Der entstehende Rückstand wird wieder gelöst und mit etwas  $\text{AgNO}_3 + ^{1/2}$  Mol. konz.  $\text{HNO}_8$  versetzt. Dunkelrote Nädelchen. — Sulfat,  $[(H_8N)_4\text{Co} <_{OH}^{NH_2} > \text{Co}(NH_8)_4]\text{SO}_4 + 2H_2\text{O}$ . B. aus dem Chlorid, etwas  $\text{AgNO}_3 + \text{verd}$ .  $H_2\text{SO}_4$  granatrote, prismatische Kryställchen. — Dithionat,  $[(H_8N)_4\text{Co} <_{OH}^{NH_2} > \text{Co}(NH_8)_4](S_3O_6)_2 + 2H_2\text{O}$ . Bildung aus dem Chlorid +  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  federartige, dunkelhimbeerrote Blätter. — Rhodanat,  $[(H_8N)_4\text{Co} <_{OH}^{NH_2} > \text{Co}(NH_8)_4](S\text{CN})_4$ . B. aus dem Chlorid + KSCN rote, in federähnlichen Aggregaten verwachsene Krystalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4605 bis 4615. 23/11. [12/11.] 1907. Zürich. Univ.-Lab.)

A. Werner, Über 1,2-Dichlorotetramminkobaltisalze (Ammoniakvioleosalze). Bei den Tetramminverbb. ist bisher nur für die Dinitrito- und Disulfitosalze Stereoisomerie nachgewiesen worden. Es ist gelungen, diese Erscheinung auch bei Dichloroverbb. wiederzufinden. Die bis jetzt bekannten Dichloroverbb. [Cl. Co(NH<sub>s</sub>)<sub>4</sub>]X sind vom Vf. und Klein als grüne Praseosalze beschrieben worden (Ztschr. f. anorg. Ch. 14. 28; C. 97. I. 683). JÖRGENSEN hat äthylendiaminhaltige Verbb. der allgemeinen Formel [Cl<sub>2</sub>Co en<sub>2</sub>]X dargestellt und eine violette, isomere Violeosalze genannte Reihe beschrieben. Verfasser hat das Chlorid der Violeoammoniakreihe bei der Spaltung der Oktamindioldikobaltisalze (Seite 9) mit HCl beobachtet, wobei es neben 1,2-Dichlorotetramminkobaltichlorid entsteht. Das Gemisch ist blasbläulichrot, gibt an Wasser das leichter lösliche Diaquosalz ab und läßt ein schwerer lösliches Salz von blauer Farbe (Violeosalz) zurück. Zur Reinigung führt man das rohe Produkt in das in Wasser fast unlösliche Dithionat über, aus dem beim Verreiben mit NH4Cl reines Chlorid erhalten wird. Von den äthylendiaminhaltigen Verbb. unterscheiden sich die vorliegenden durch erhebliche Verschiebung des Farbtones nach blau, die Löslichkeit nimmt vom Chlorid nach dem Jodid hin ab. Die Beständigkeit der Salze in was. Lag. ist geringer als die der entsprechenden Praseosalze, indem sie in Chloroaquoverbb. übergehen. Violeochlorid verwandelt sich unter konz. HCl in Praseochlorid, daß die beschriebenen Salze der cis-Form angehören müssen, ergibt sich aus ihrer Bildungsweise unter Beachtung des Konfigurationsmodells, was außerdem mit den für die äthylendiaminhaltigen Verbb. abgeleiteten Formeln in Einklang ist.

Experimenteller Teil. Aus Carbonatotetramminkobaltsulfat wird durch verd. H<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> und NH<sub>3</sub> (nachträglich) + A. Hydroxoaquotetramminsulfat gebildet, dieses durch Erhitzen während 12 Stdn. in Diolsulfat u. letzteres durch Eintragen in NH<sub>4</sub>Cl in das Chlorid verwandelt. — Violeodithionat. 5 g Chlorid werden unter guter Kühlung mit 10 ccm bei —12° gesättigte HCl verrieben und schnell auf Tonplatte mit A. gewaschen. Die wss. Aufschwemmung des Rückstandes läßt beim sofortigen Filtrieren ein blaues Salz zurück. 1 g dieses Salzes wird mit eiskaltem W. geschüttelt, die entstandene Lsg. mit Dithionat versetzt, wobei sich das eis-Kobaltdithionat in kleinen blauvioletten Kryställchen abscheidet u. sofort abfiltriert werden muß. — 1,2-Dichlorotetramminkobaltichlorid, [Cl<sub>2</sub>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl·<sup>1</sup>/<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O. B. aus

dem Dithionat und NH<sub>4</sub>Cl violettstichig dunkelblau in W. ll. Nadeln oder Prismen. In der wss. Lsg. erzeugen NH<sub>4</sub>Br, NH<sub>4</sub>SCN, NH<sub>4</sub>NO<sub>8</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> krystallinische Salze. Durch konz. HNO<sub>8</sub> + ½ verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällt Nitrat und Sulfat als violettblaues Krystallpulver aus. Andere Ndd. entstehen mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>8</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>O4</sub>. — Bromid, [Cl<sub>2</sub>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Br, violettblaue, derbe, zu Aggregaten vereinigte Kryställchen. — Jodid, [Cl<sub>2</sub>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]J, glänzende, graublaue, in W. weniger als Bromid und Chlorid l. Kryställchen. — Nitrat, [Cl<sub>2</sub>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]NO<sub>3</sub>, violettblaue, sechseckige Blättchen. B. aus der wss., eiskalten Lsg. durch konz. HNO<sub>3</sub>. — Dithionat, [Cl<sub>2</sub>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>6</sub>, glänzende Blättchen u. Nadeln. — Sulfat, [Cl<sub>2</sub>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + ½ H<sub>2</sub>O, blauviolette, derbe, in W. swl. Kryställchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4817—25. 7/12. [21/11.] 1907. Zürich. Univ.-Lab.)

A. Werner, Über mehrkernige Metallammoniake. VII. Mitteilung. Hexammintrioldikobaltisalze,  $\begin{bmatrix} (H_8N)_3 Co & OH & OH \\ OH & OH \end{bmatrix} X_8. \text{ In den Dissertationen von OH}$ 

A. GRUN und BINDSCHEDLER (Zürich 1901) wurden rote Salze einer Verbindungsreihe beschrieben, die auf 2 Co, 6 NH<sub>a</sub>, aber nur 3 S.-Reste enthielten. Trotz der einfachen Zus. konnte kein befriedigendes Konstitutionsbild aufgestellt werden. Die Unterss. der Ol-Metalle haben auch hier den Schlüssel zur Konstitutionserschließung

gegeben, wie sie durch obige Formulierung zum Ausdruck kommt.

1. Bildungsweise der Hexammintrioldikobaltisalze. Die Salze entstehen aus einfachen Triamminsalzen, Chlorid durch NaOH auf Dichloroaquotriamminkobaltichlorid, Sulfat durch Einw. von NaOH auf Chloroaquotriamminkobaltisulfat, Bromid beim Erwärmen von Chlorobromoaquotriamminkobaltibromid mit wenig W. Wahrscheinlich entstehen bei allen Bildungsweisen zunächst Trihydroxotriamminverbb., die sich dann unter Austritt von 3 W. kuppeln. 2. Dargestellte Salze. Chlorid, Bromid, Sulfat, Rhodanat, Dithionat, Nitrat. 3. Konstitutionsbest: Über die Verteilung der NH, auf die Co-Atome hat die Spaltung mit konz. HCl Aufschluß gegeben. Es entstehen quantitativ Triamminkobaltisalze, beim Spalten mit gewöhnlicher HCl entsteht Dichloroaquotriamminkobaltichlorid. Sämtliche Säurereste sind ionisierbar, in wss. Lsg. reagieren die Salze neutral gegen Lackmus. Wären sie Aquosalze, müßten sie sauer reagieren. Die in Rede stehenden Salze sind isomer mit früher beschriebenen Dodekamminhexoltetrakobaltisalzen,  $[(H_3N)_3 \cdot Co(OH)_3 Co \cdot (NH_3)_3]X_3$  u.  $[Co(OH)_3 [Co(NH_3)_4]_3]X_3$ . Der Nachweis der Existenz der beschriebenen Verbb. wird für die Chemie der basischen Salze dreiwertiger Metalle wichtige Konsequenzen haben.

Experimenteller Teil. Bearbeitet in Gemeinschaft mit E. Bindschedler, A. Grün, O. de Vries. Darstellung des Chlorids: 5 g Dichloroaquotriamminkobaltchlorid werden mit 5 ccm W. angefeuchtet unter Erwärmen. Aus einer Bürette läßt man 2,9 ccm NaOH (40 + 100) zufließen. Das entstandene rote Filtrat scheidet im Kältegemisch nadelförmige Krystalle in geringer Menge ab, die das gesuchte Prod. darstellen. Über die Darst. der übrigen Verbb. siehe Original. — II. Hexammintrioldikobaltisalze. Chlorid, [(H<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>Co(OH)<sub>2</sub>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cll<sub>3</sub> + H<sub>1</sub>O. Darst. zweckmäßig aus dem Sulfat durch BaCl<sub>2</sub>. Glänzende, bräunlichrote Nadeln aus verd. A., die bei 80° geringen Gewichtsverlust erleiden, bei 100° sich schwärzen. — Bromid, [(H<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>Co(OH)<sub>3</sub>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Br<sub>3</sub>. B. aus 10 g Chlorobromoaquotriamminkobaltibromid (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4704; C. 1905. I. 212) durch Erwärmen mit 50 ccm W. Nach Lsg. des Ausgangsprod. läßt man erkalten. Die Krystalle löst man in W., versetzt mit etwas Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und erhält das Bromid aus der Lsg. auf Zusatz von NH<sub>4</sub>Br als rotes Krystallpulver, das in 13 ccm W. l. ist. — Nitrat, [(H<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>Co(OH)<sub>3</sub>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Aus dem Bromid durch festen Salpeter

rote Krystallschüppchen. — Sulfat, [(H<sub>8</sub>N)<sub>8</sub>Co(OH)<sub>8</sub>Co(NH<sub>8</sub>)<sub>8</sub>]<sub>8</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O. Darst. aus der wss. Lsg. des Chlorids durch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hellrote, in k. W. wl. Schüppchen. — Dithionat, [(H<sub>8</sub>N)<sub>3</sub>Co(OH)<sub>5</sub>Co(NH<sub>8</sub>)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>8</sub> + H<sub>2</sub>O. Darst. aus der Lsg. des Bromids durch Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> dunkelrote, in W. wl. Nadeln oder Prismen, die sich bei längerem Stehen oder Erhitzen mit W. zers. — Rhodanat, [(H<sub>8</sub>N)Co(OH)<sub>3</sub>Co(NH<sub>8</sub>)<sub>8</sub>]·(SCN)<sub>8</sub>. Darst. aus dem entsprechenden Chlorid + KSUN dunkelrote Nadeln, von denen 1 Tl. in 3 Tln. W. l. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4834—44. 7/12. [27/11.] 1907. Zürich. Univ.-Lab.)

J. Sand u. G. Bökmann, Mehrkernige Kobaltipentammine. Die Vff. beschreiben Kobaltiverbb., die durch Behandlung der schwarzen Nitrososalze, Co<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>, mit alkoh. Jodlsg. entstehen. Das grüne aus dem Chlorid entstehende Rohprod. liefert mit KJ, HCl und HNO<sub>3</sub> apfelgrüne Fällungen von Co<sub>3</sub>J<sub>2</sub>Cl(NH<sub>3</sub>)<sub>15</sub>J<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O, Co<sub>3</sub>J<sub>2</sub>Cl(NH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O, Co<sub>3</sub>J<sub>2</sub>Cl(NH<sub>3</sub>)<sub>15</sub>Cl<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O. Wenn man das Einwirkungsprod. von J auf das Kobaltonitrat mit HNO<sub>3</sub> kocht, so erhält man Co<sub>3</sub>J<sub>2</sub>(NO<sub>6</sub>)·(NH<sub>3</sub>)<sub>15</sub>(NO<sub>5</sub>)<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O. Aus der molekularen Leitfähigkeit ist zu schließen, daß in den Salzen auf 1 Co zwei ionisierbare Säurereste enthalten sind. Im komplexen Kation sind stets auf 3 Co, 2 J und 1 Cl neben den 15 NH<sub>3</sub> in nicht ionogener Bindung vorhanden. Da außerdem immer 2 H<sub>2</sub>O vorhanden sind, so ist nicht unwahrscheinlich, daß gerade die Wassermoleküle den Zusammenhalt der 3 Co bewirken.

I. Einw. von Jod auf das schwarze Nitrosopentamminkobaltochlorid. Das schwarze Chlorid, Co<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(NH<sub>8</sub>)<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub> (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2083; C. 1903. II. 340) wird gepulvert mit absol. alkoh. Jodlsg. gekocht, der Rückstand wird mit 10°/oig. HCl behandelt, der dann verbleibende Rückstand in W. gelöst und mit h. HCl versetzt. Die freie, krystallinische, apfelgrüne Fällung wird abgesaugt und mit HCl, Alkohol, Äther gewaschen. Von den sieben Cl sind 6 durch J oder NO<sub>8</sub> in doppelter Umsetzung auszutauschen. Dieser Umstand steht mit den Leitfähigkeitsmessungen in Übereinstimmung. Die entstehenden Verbb. sind ebenfalls apfelgrün.

II. Einw. von Jod auf das schwarze Nitrosopentamminkobaltonitrat, dessen Darst. schon beschrieben wurde (Liebigs Ann. 329. 194; C. 1903. II. 1417). Die schwarzen Krystalle dieses Salzes, Co<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, werden mit alkoh. Jodlsg. verrieben, wobei schon in der Kälte Jodierung eintritt, die in kurzem Erhitzen vollständig wird. Der gewaschene Rückstand gibt, mit 20% ig. HNO<sub>3</sub> gekocht, ein blaßgrünes, wl. Salz von [Co<sub>3</sub>J<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>15</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4497—4504. 23/11. [19/10.] 1907. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.)

J. Sand u. Johanna Maas, Verbindungen des vierwertigen Molybdäns. Unter den Reduktionsprodd. der Molybdänsäure in rhodanwasserstoffsaurer Lsg. erhält man eine Verb. in Form des Zn-Salzes folgender Zus. [Mo(SCN)<sub>6</sub>(NH<sub>8</sub>)<sub>4</sub>]Zn (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1761; C. 1906. II. 217). Diese war der Ausgangspunkt der folgenden Unters. Erhitzt man dieses Salz mit verd. Eg., so krystallisiert aus dem Filtrat zinkfreies Rhodanid (I.) in gelbglänzenden, feldspatähnlichen Krystallen. Zur Reindarstellung dieses Salz wird gelbes Zn-Salz mit 50% ig. Eg. gekocht. Aus dem dunkelgrünen Filtrate krystallisieren glänzende, nochmals aus Eg. umzukrystallisierende Krystalle. Deren molekulare Leitfähigkeit steigt mit wachsender Verdannung in sehr steiler Kurve. Das Salz ist nicht ll. in Eg., l. in W., ll. in A. Aus konz. NH<sub>4</sub>SCN-Lsg. kann man einen großen Teil mit Ä. ausschütteln. Nicht trockener Ä. färbt sich an der Luft dann rasch. Die Grundsubstanz der Reihe [Mo(SCN)<sub>6</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O]H<sub>3</sub>·3H<sub>4</sub>O ließ sich durch Krystallisierenlassen der elektrolytisch

reduzierten  $NH_4$ -Molybdatrhodanammoniumlsg. gewinnen als gelbe, spitze Nadeln, die im Vakuum über  $H_2SO_4$  sich braun, an der Luft wieder gelb färben. Löst man das Salz in A., so fällt Bzl. ein gelbes, A. enthaltendes, schweres Krystallpulver mit der Zus.  $[Mo(SCN)_6(NH_3)_8(H_2O)]H_2 \cdot {}^1/_3(C_2H_6O)$  oder  ${}^2/_3(C_2H_6O) \cdot H_1O$ . Mit Propylalkohol wurde eine Verb. folgender Zus. erhalten  $[Mo(CSN)_6(NH_3)_8H_2O]H_2 \cdot {}^2/_3(C_2H_6O) \cdot H_1O + {}^1/_8HCl$ . Der Cl-Gehalt wurde bei allen Verss. wiedergefunden. Die letztgenannten Verbb. lassen sich leicht in das Acetat überführen. Die entsprechende Propionsäureverb. enthält nur  ${}^2/_3$  Mol. Propionsäure nach der Formel  $[Mo(SCN)_6(NH_3)_8H_2O]H_2 \cdot {}^2/_6C_3H_6O_3 \cdot 1(H_2O)$ .

II. Verbb. mit Äthylendiamin. Das alkoholbaltige Prod. gibt, in alkoh. Lsg. mit Äthylendiaminhydrat versetzt, nach kurzem Kochen gelbe, perlmutterglänzende Blättchen von wahrscheinlich der Konstitution II. Mit NH<sub>8</sub> erhält man

aus dieser Verb. ein Salz, das gleichzeitig NH3 und Amin enthält.

III. Wertigkeit des Molybdäns in den gelben Komplexrhodaniden. Daß man aus dem reinen MoCl<sub>8</sub> nicht zum gelben Zn-Salz kommen kann, ist schon gezeigt worden. Durch Titration mit KMnO<sub>4</sub> nach Verjagen der HSCN durch HCl erhält man Zahlen, die mehr für vier-, als dreiwertiges Mo stimmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4504—13. 23/11. [19/10.] 1907. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

Marcel Guichard, Über eine neue Uranverbindung, das Tetrajodid. Das in evakuierten Röhren in der S. 7 angegebenen Weise aus metallischem Uran u. Jod dargestellte Urantetrajodid, UJ4, bildet eine geschmolzene krystallinische M. oder ein Haufwerk von feinen, schwarzen Nadeln, F. ca. 500°, D16. 5,6, zwischen 500 u. 600° im Vakuum etwas flüchtig. Bezüglich der Analyse vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1430; C. 1907. II. 781. Beim Erhitzen im H-Strom verliert das Tetrajodid allmählich Jod in Form von HJ, durch Chlor wird es bereits in der Kälte unter Wärmeentw. und B. von JCl, und schwarzem Uranchlorid zers., beim Erhitzen in trockenem O oder trockener Luft unter Feuererscheinung und Abspaltung des gesamten Jods in grünes Oxyd, UsO8, verwandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur überzieht sich das Tetrajodid an trockener Luft mit kleinen Jodkrystallen unter gleichzeitiger Absorption von O. Feuchte Luft wirkt gleichzeitig durch ihren O und ihren Wasserdampf auf das UJ, ein. In W. ist das UJ, bei Luftabschluß ll. zu einer grünen, stark sauren Fl., die nach Art der Uranosalze durch NH. rotbraun, durch Schwefelammonium schwarzbraun gefällt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 921-22. [25/11\*. 1907.].) DÜSTERBEHN.

Arrigo Mazzucchelli und Ferrucio Bimbi, Über einige komplexe Salze des Uranperoxyds. (Vgl. Mazzucchelli, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 429. 494; C. 1907. I. 303. 304.) Mazzucchelli schlägt vor, die im folgenden beschriebenen Persalze des Urans und ebenso die früher dargestellten entsprechenden Verbb. von Mo, Wo und Ti (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 963; II. 265. 349; C. 1907. II. 883. 1394. 1484) nach dem Vorgange von Muthmann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1836; C. 98. II. 536) als Ozosalze zu bezeichnen, z. B. als Ammoniumozouranylacetat das Salz UO4, UO3(C2H3O2)2, 2C2H3O3NH4. Zur Darst. des letzteren werden kryst. Urannitrat und 10 g Ammoniumacetat auf 110 ccm Lsg.

oder mit einer konzentrierteren Ammoniumacetatlsg. und darauffolgendem längerem Erhitzen, bezw. bei Zusatz von H.O. sich zersetzend. Das entsprechende Ba-Salz UO4, Ba(C2H3O2)2, 6H2O wurde erhalten, indem 3,2 g Uranylacetat und 15,5 g kryst. Barytacetat in w. W. unter Zusatz von 4 ccm Eg. gel., auf 55 ccm aufgefüllt und mit 1 ccm MERCKschem Perhydrol versetzt wurden. Gelbes Pulver, mit W. sich zers. Analog den Acetaten ließ sich auch ein Uranylozovalerianat der Formel UO4, UO2(C5H9O2)2, 2 NaC5H9O2, 13H2O, gelbes Pulver, gewinnen, indem eine konz. Lsg. von Uranylnitrat in überschüssiges 15% ig. Natriumvalerianat gegossen (B. von hellgelbem Natriumuranylvalerianat) und dann mit ungenügendem Perhydrol versetzt wurde. - Aus einer gesättigten Lsg. von Uranylammoniumoxalat fällt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ein gelbes Pulver der Zus. UO4, UO2(C2O4NH4)2, während in Ggw. einer gesättigten Ammoniumoxalatisg. ein ebenfalls gelbes Pulver der Formel UO4, UO4 (C2 O4 NH4)2, 2 C<sub>1</sub> O<sub>4</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 7 H<sub>2</sub> O gewonnen wird. In verd. Ammoniumoxalatisg. gibt H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nur eine Gelbfärbung, und erst durch etwas A. wird die Verb. UO4, UO2(C2O4NH4)2, 2C2O4(NH4)2, 3H2O erhalten. Auch das entsprechende Ozouranylnatriumsuccinat scheint existenzfähig; ferner gelang es, ein Phthalat UO4, C8H4O4Na2,5H2O, gelbe Flocken, zu isolieren, in dem ebenfalls der komplexe Typus  $UO_3 < \frac{O_2 \cdot Na}{C_8H_4O_4 \cdot Na}$ bezw. verdoppelt anzunehmen ist. - Ozosalze anorganischer SS. ließen sich nur schwer isolieren. Erhalten wurden a) 2 UO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 18 H<sub>2</sub>O. B. Natriumuranylpyrophosphat, UO<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)Na<sub>2</sub>, in W. mit der äquivalenten Menge Natriumpyrophosphat gel., wurde mit H,O, versetzt. Wachsähnliche M., l. in W. unter geringer Zers. b) UO4, CO8(NH4)2, 2 H2O. B. Man behandelt eine ziemlich konz. Lsg. von Ammoniumuranylearbonat, nachdem man durch das Salz in einer Suspension von Ammoniumuranat CO2 durchgeleitet, mit H2O2. A. fällt ein rotes Pulver aus. -Weitere Mitteilungen über diese neuen Ozosalze sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 576-84. 20/10. 1907. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

gebracht und mit 20 ccm 1,5-n. H.O. versetzt. Gelbe Nädelchen, mit reinem W.

Wilhelm Prandtl und Hans Murschhauser, Über das Spratzen der sauren Vanadate einwertiger Metalle. Die Vff. verfolgen die von Prandtl mitgeteilte Beobachtung der Sauerstoffaufnahme und -abgabe durch Metallvanadylvanadate (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 657; C. 1905. I. 723). Es geben nur die Oxyde (Carbonate, Phosphate, Nitrate) der einwertigen Metalle der 1. Gruppe des periodischen Systems mit Vanadinpentoxyd beim Erstarren spratzende Schmelzen, und zwar Ag und Na am meisten, K und Li etwa 1/8 dayon, Rb und Co kaum merklich. Bei den Mischungen 20 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 1 Me<sub>6</sub>O, 10 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 9, 8, 7, 6 usf. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 1 Me<sub>2</sub>O sieht man ein Maximum des Ansteigens der von 1V,Os entwickelten Menge O, bei Na,O. 6P2O5 u. Ag2O·6V2O5, bei K, Rb, Co bei 5V2O5, bei Li in der Verb. Li2O·6V2O5. Die Sauerstoffentw. ist bedingt durch die B. von Metallvanadylvanadaten, die jedoch nicht die Prodd. der ersten Krystallisation sind, wahrscheinlich krystallisieren zuerst saure Vanadate aus. Der Zerfall tritt erst nach weitgehender Krystallisation ein und dann unter beträchtlicher Wärmeentw. Alle spratzenden Schmelzen desselben Oxyds scheiden das gleiche Vanadylvanadat aus. So erhält man immer Ag<sub>2</sub>O oder  $Na_2O \cdot \nabla_2O_4 \cdot 5 \nabla_2O_5$  u.  $2K_2O \cdot \nabla_2O_4 \cdot 9 \nabla_2O_5$  u.  $4Li_2O \cdot \nabla_2O_4 \cdot 7 \nabla_2O_5$ . Trifft dies zu, so kann man, wie die Vff. zeigen, die Menge O, berechnen, welche jeweils abgegeben werden kann. Trägt man die für 10 g V, O, berechneten Mengen in eine Kurve ein, so zeigt sich ein Maximum mit scharfem Knick. Nach HAUTE-FEUILLE erstarren Vanadatschmelzen bei rascher Abkühlung glasig ohne O2-Entw., was die Vff. nie beobachtet haben. Die für die K-Verbb. berechneten O3-Mengen sind erheblich größer als die gefundenen, noch geringer ist die Rk.-Geschwindigkeit bei Rb- und Cs-Verbb. Das Lithiumvanadylvanadat, 4 Li, O · V, O4 · 7 V, O5 , liefert

auch weit geringere  $O_3$ -Mengen, als berechnet wurden. Wurden zwei verschiedene Metalloxyde mit  $V_2O_5$  geschmolzen, so blieb z. B. bei  $Na_2O: K_2O: V_3O_5 = \frac{1}{2}: \frac{1}{2}: x$  (x = 3, 7 oder 10) die entwickelte Menge  $O_3$  ungefähr in der Mitte zwischen den Mengen, die von dem reinen K- u. Na-Vanadat schmelzen u. mit dem gleichen Verhältnis  $Na_2O: V_3O_5$  abgegeben werden. Zusatz von Phosphorsäure bewirkt  $O_3$ -Abgabe schon während des Erhitzens unter B. von Vanadylphosphat und glasiges Erstarren beim Abkühlen ohne  $O_3$ -Entw. Zusatz von  $B_2O_3$  ist ohne Einfluß auf die  $O_3$ -Entw. Es erscheint unangebracht, Einzelheiten aus dem umfangreichen experimentellen Material hier anzuführen, es sei daher auf dieses u. Abbildungen zweier abgekühlter Schmelzen im Original verwiesen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 173—208. 25/11. [13/9.] 1907. München. Lab. f. ang. Chem. d. Univ.)

Vladimir Skinder, Chemisch-physikalische Untersuchungen alter Bronzen aus den Ausgrabungen von Lalajants im Sommer 1906 am SW.-Ufer des Gontschasees. Nach einer ausführlichen Besprechung der Frage, weshalb das Kupfer zuerst den Stein abgelöst hat, sowie der Abhängigkeit der Eigenschaften der Bronzen von ihrer chemischen Zus., schildert Vf. die Veränderungen, welche Bronzegegenstände im W. und in der Erde erleiden. Unter W. bedecken sie sich mit einer Kupfersulfidschicht, welche durch die Einw. des freien H<sub>2</sub>S erzeugt wird. Auch in der Erde wird zunächst das Cu angegriffen. Unter den untersuchten Bronzeobjekten befanden sich zwei Röhrchen, deren innere Oberfläche von einer dünnen Schicht des Minerals Atakamit, 3 CuO·CuCl<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>O, bedeckt war. Die Analysen der übrigen Bronzegegenstände ergaben folgende Prozentverhältnisse:

Gegenstand:	D.	Cu	Sn	Fe	S	Sb
Bronzedolch Bronzering Bronzeblech Bronzedolch Halbring Bracelet	8,35 8,44 8,16 8,43 8,45 8,62	90,04 98,62 87,82 87,43 86,89 89,01	6,55 — 10,10 8,39 9,63 7,57	2,53 0,68 1,94 4,07 2,19 3,23	Spur 0,70 0,14 0,11 0,02 0,20	Spur 

Auf Grund seiner Unterss. kommt Vf. zu dem Schlusse, daß der Urmensch bereits die wertvolle Eigenschaft des Härtens und Anlassens der Bronzen gekannt hat. So haben die untersuchten Dolchklingen unzweifelhaft eine Härtung erfahren, und am Bronzeblech ist der entgegengesetzte Prozeß ausgeübt worden. Andererseits geben die DD. der untersuchten Objekte darüber Aufschluß, ob sie gegossen oder geschmiedet waren. (Mitteil. d. Kaukasischen Museums 1907. 3. 1—60. 26/11. 1907. Petersburg. Lab. d. Akad. d. Wiss. Sep. v. Vf.)

V. ZAWIDZKI.

E. Vigouroux, Dritte und vierte Studie über die Nickel-Zinn-Legierungen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1057—60. 1060—62. 20/11. 1907. — C. 1907. II. 580. 1057.)

#### Organische Chemie.

H. v. Wartenberg, Zur Berechnung von Kohlenwasserstoffgleichgewichten. SAND hat (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 237; C. 1907. II. 1595) einen sehr komplizierten Weg angegeben, auf welchem es möglich wäre, die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Kohlenwasserstoffen zu berechnen. Es ist aber, entgegen der Ansicht SANDs, schon heute möglich, mit Hilfe des NERNSTschen Wärme-

theorems (cf. Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 1; C. 1906. II. 397) auf Grund der vorliegenden thermochemischen Daten den Verlauf der einfacheren Rkk. zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und KW-stoffen a priori zu berechnen.

1. Aus Kohlenstoff und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur (T 300°) und n. Druck muß sich nach den Nernstschen Näherungsformeln derjenige Kohlenwasserstoff  $C_x$   $H_{1,y}$  bilden, für den in der Gleichung:

$$\log \frac{(C_x H_y y)}{(H_y)^y} = \frac{\pm q}{4,57 T} - n \cdot 1,75 \log T - n \cdot 3$$

(worin n = x + y - 1) die rechte Seite am größten ist. Das ist, wie ein Vergleich der Werte für die Bildungswärme q zeigt, das Methan, das somit bei gewöhnlicher Temperatur der stabilste KW-stoff ist. — Schließt man Reaktionshemmungen aus, setzt man also in jedem Fall spezifische Katalysatoren voraus, so läßt sich der Verlauf folgender Rkk. in analoger Weise nach dem Neenstschen Wärmetheorem voraussehen: 2. Das z. B. im Leuchtgas primär vorhandene Äthylen wird sich bei hoher Temperatur zum großen Teil in Acetylen zersetzen; bei 900° wird der Dissoziationsgrad etwa 0,5. — 3. Methan bildet gleichfalls bei Rotglut Acetylen, aber in geringerem Maße; denn für das Gleichgewicht:

$$2CH_4 \Rightarrow C_9H_9 + 3H_9$$

berechnet sich die Gleichgewichtskonstante für  $1000^{\circ}$  (Rk. von links nach rechts gelesen) zu 6,4. — 4. Äthylen muß mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur (und Ggw. von Katalysator!) praktisch vollständig in Äthan übergehen. — 5. Die Rk.:  $C_2H_4 \rightleftharpoons CH_4 + C$  muß bei allen Temperaturen stets von links nach rechts verlaufen, d. h. es bildet sich stets Methan aus Äthylen, und nie umgekehrt. — 6. Die Dissoziation von Methan zu Wasserstoff:  $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$  erreicht bei  $500^{\circ}$  beträchtliche Beträge. Qualitativ stimmt die Berechnung dieses Gleichgewichtes aus dem Nernstschen Wärmetheorem mit den experimentellen Resultaten Mayer und Altmayers (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2134; C. 1907. I. 853) überein; quantitativ verglichen aber, sind die berechneten Gleichgewichtskonstanten zu hoch gegenüber den experimentell bestimmten (vielleicht, weil der Wert für q nicht genau genug bekannt ist?).

Die "chemischen Konstanten" der KW-stoffe sind bei diesen Berechnungen für Äthylen 2,8, Acetylen 3,2, Wasserstoff 2,2, Äthan 2,6, Methan 2,8 angenommen. Für die Bildungswärme q sind die Mittelwerte aus den Zahlen THOMSENS und BERTHELOTS eingesetzt. Diese sind oft zweifelhaft, und für weitere, exaktere Berechnungen wäre eine genaue Neubestimmung der hier in Betracht kommenden Wärmetönungen orforderlich. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 366—72. 3/12. 1907. Berlin. Phys.-chem. Inst. der Univ.)

- J. J. Van Laar, Über Mischungswärmen von Wasser und Äthylalkohol. Bemerkung aus Anlaß einer Äußerung von Prof. Bose. Gegenüber einer Bemerkung Boses (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 585; C. 1907. I. 234), daß seine Messungen die Überlegungen Van Laars (Ztschr. f. physik. Ch. 31. 1; C. 1900. I. 243) bezüglich der Mischungswärmen von Alkohol-Wassergemischen widerlegen, stellt Vf. fest, daß er damals nicht den Verlauf der Kurve der Mischungswärmen, sondern den der Molekularvolumina von W. u. A. zu berechnen versucht hat. Vf. glaubt aber, daß seine Spekulationen für die Mischungswärmen ganz analoge Kurven ergeben werden, wie die von Bose gemessenen, und stellt eine diesbezügliche Abhandlung in Aussicht. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 255—56. 26/11. [2/9.] 1907. Hilversum.)
  - L. Gaillard, Über die Viscosität von Äthylalkohol. Es wird mit einem ein-XII. 1.

fachen Viscosimeter die innere Reibung von Äthylalkohol-Wassergemischen bei 15° gemessen. Die folgenden Zahlen geben die Viscositäten, bezogen auf eine gleiche Gewichtsmenge reinen W.: absol. A. 1,45; 71,88°/o ig. A. 2,53; 56,10°/o ig. A. 2,96; 46°/o ig. A. 3,10; 38,98°/o ig. A. 3,10; 33,82°/o ig. A. 2,95; 29,87°/o ig. A. 2,84; 26,74°/o ig. 2,67; 22,12°/o ig. A. 2,43; 20,35°/o ig. A. 2,23; 15°/o ig. 1,65; 10°/o ig. A. 1,35; 5°/o ig. A. 1,21. Die Kurve Viscosität—Wassergehalt hat ein Maximum für Alkohol-Wassergemische von 38—46°/o A.-Gehalt, die den Hydraten C<sub>2</sub>H<sub>o</sub>OH·3H<sub>2</sub>O und C<sub>2</sub>H<sub>o</sub>OH·4H<sub>2</sub>O entsprechen. Es ist daher anzunehmen, daß diese Alkoholhydrate in den wss. Lsgg. beständig sind u. eine weschtlich höhere Viscosität besitzen als A. oder W. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 481—87. 1/12. 1907. Val-de-Grâce.)

Louis Henry, Beobachtungen bei Gelegenheit der Isomerisation des Isobutylalkohols durch salpetrige Säure. Isobutylamin, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, wird, wie Vf. in Gemeinschaft mit A. DE WAEL festgestellt hat, in schwach saurer Lsg. durch NaNO, in ein Gemisch von Isobutylalkohol, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>OH, und Trimethylcarbinol, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C·OH, verwandelt, in dem letzteres mit etwa 75°/<sub>0</sub> das Hauptprod. bildet. Vergleicht man das Verhalten des Isobutylamins gegen NaNO, mit demjenigen des Äthyl-, Propyl- und Trimethyläthylamins, so beobachtet man, daß die Isomerisation um so bedeutender ist, je mehr Methylgruppen das den Komplex—CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub> v. System enthält, d. h. je H-ärmer dasselbe ist. Äthylamin liefert bekanntlich ausschließlich Äthylalkohol, Propylamin 58°/<sub>0</sub> Isopropylalkohol und 42°/<sub>0</sub> Propylalkohol, Trimethyläthylamin ausschließlich Dimethyläthylcarbinol. Diese Salpetrigsäureisomerisation gleicht in den meisten, wenn nicht allen Punkten der Isomerisierung der Haloidester durch die Hitze. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 899—902. [25/11\*. 1907.].)

David Cowan Crichton, Hydrate einiger quaternärer Basen (vgl. WALKER, JOHNSTON Journ. Chem. Soc. London 87. 955; C. 1905. II. 669). Beim Zusammengeben äquivalenter Mengen Kaliumhydroxyd und Tetraäthylammoniumchlorid in methylalkoh. Lsgg. entsteht ein Nd. von Kaliumchlorid. Aus dem Filtrat krystallisiert nach Zusatz von W. und Eindampfen im Vakuum unterhalb 50° beim Stehen im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid das Tetrahydrat des Tetraäthylammoniumhydroxyds, (C, H, NOH. 4 H, O, in feinen Nadeln, F. 49-50°, sll. in W. Unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen ist das Hydrat relativ beständig; beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator tritt aber eine völlige Zers. in Äthylen und Triäthylamin ein, so daß die Darst. der wasserfreien Base nicht möglich ist. Die mit WALKERS Leitfähigkeitsmethode (Proc. Royal Soc. London 78. [A.] 152; C. 1906. II. 996) bestimmte Stärke der Base verhält sich zu der des NaOH wie 95:100. Aus dem Filtrat des Tetrabydrats scheidet sich nach längerem Stehen im Vakuum das Hexshydrat, (C,H,, NOH.6H,O, F. 50°, ab; bei 55° tritt Zers. ein unter Abspaltung von Triäthylamin. Hält man die Schmelze einige Zeit bei 55° und läßt sie dann wieder abkühlen, dann hat die festgewordene M. die Zus. des Tetrahydrats. - Aus dem Tetrapropylammoniumchlorid läßt sich in gleicher Weise eine Lsg. des Tetrapropylammoniumhydroxyds gewinnen, aus welcher bei der Temperatur einer Kältemischung Krystalle erhalten werden, wenn die Lsg. so weit konz. ist, daß sie die Zus. des Heptahydrats besitzt, die annähernd auch den Krystallen zukommt; die Krystalle schm. bei Zimmertemperatur. - Das wenig beständige Trimethylsulfoniumhydroxyd konnte in keiner Weise in krystallinischer Form erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 236. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91, 1793-97. November 1907. Dundee. Univ. College.) FRANZ.

Aldehyde und Ketone. Bei niedrigen Aldehyden und Ketonen werden zuweilen die Disulfitverbb. nicht ausgeschieden, wenn die Lsg. des Natriumdisulfits, die dann tiefgelb, von kaliumchromatähnlicher Farbe erscheint, durch Sättigen von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. mit SO<sub>3</sub>-Gas hergestellt war. Wird jedoch die gesättigte Lsg. des Natriumdisulfits hergestellt durch Auflösen des Salzes in W. und Kühlen, so werden beim Zufügen zu den betreffenden Verbb. die Ndd. erhalten. Daraus war zu schließen, daß die Disulfitverbb. in SO<sub>3</sub> l. wären. In der Tat löst sich ein Nd. der Acetaldehyddisulfitverb. u. der Acetondisulfitverb. in der Lauge beim Einleiten von SO<sub>3</sub>-Gas oder bei Zufügung von goldgelber, aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. SO<sub>3</sub> hergestellter Lsg. auf. Bei der Herst. einer gesättigten Lsg. des Natriumdisulfits aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. SO<sub>3</sub> sollte daher SO<sub>2</sub> nicht so lange eingeleitet werden, bis die Fl. stark danach riecht; eine hellgrüne Farbe der Lsg. bezeichnet wohl den Punkt, wo die SO<sub>3</sub>-Zufuhr abgestellt werden soll. (Chem. News 96. 225. 8/11. 1907. Kendal. Chem. Lab.) BLOCH.

Henry Stanley Raper, Die Kondensation des Acetaldehyds u. ihre Beziehung zur biochemischen Synthese der Fettsäuren. Nimmt man an, daß die B. der Fettsäuren im tierischen Organismus, ausgehend von den Kohlehydraten, so verläuft, daß diese durch Zerfall unter anderen Prodd. Acetaldehyd liefern, dessen Kondensation zu den Fettsäuren führt, so muß bewiesen werden, daß bei dieser Kondensation Verbb. mit n. Kette erhalten werden können. Denn Ließen (Monatshefte f. Chemie 22. 289; C. 1901. I. 1266) hat gezeigt, daß bei der Kondensation von Aldehyden die Aldehydgruppe die Tendenz hat, in die α-Stellung der zweiten Molekel einzugreifen, was bei fortgesetzter Kondensation natürlich zu verzweigten Ketten führen muß. Eine Stütze der oben angeführten Hypothese kann nun darin gefunden werden, daß das Acetaldol, das erste Kondensationsprod. des Acetaldehyds, bei weiterer Kondensation einen Aldehyd mit 8 At. Kohlenstoff in unverzweigter Kette liefert. Die Konstitution des Aldehyds folgt aus der Überführung in die n. Octylsäure, an deren Stelle die α-Äthylhexylsäure hätte erhalten werden müssen, falls die Kondensation nach der Ließenschen Regel erfolgt wäre.

Experimentelles. 100 g frisch bereitetes Aldol (Darst. nach ORNDORFF, NEWBURY, Monatshefte f. Chemie 13. 516) werden mit 100 ccm W. vermischt; unter Eiskühlung trägt man 5 g festes Kaliumcarbonat in kleinen Portionen ein, wobei die Leg. unter 10° gehalten wird; hat sich das Salz gel., so läßt man bei 13-14° stehen, bis sich ein gelbes Öl abgesetzt hat, was ca. 60 Stdn. dauert. Hierauf verd. man mit W. auf 800 ccm, macht mit HCl schwach sauer, filtriert, zieht das Filtrat mit 200 ccm Ä. aus, neutralisiert mit BaCOs und destilliert 3 Stdn. mit Wasserdampf; den Rückstand dampft man im Vakuum zum Sirup ein, zieht denselben mit Ä. aus, welcher nach dem Trocknen und Abdestillieren ein zähes Öl von der Zus. C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> zurückläßt; dieses Öl zers. sich beim Dest. und gibt keine krystallisierten Derivate, zeigt aber die gewöhnlichen Aldehydrkk. Die Wasserabspaltung scheint zwischen 2 OH-Gruppen eingetreten zu sein, da sich die Verb. gegen Br in Eg. als gesättigt erweist. Beim Erwärmen für sich oder schneller mit wenig Chlorcalcium tritt eine Wasserabspaltung ein unter B. der Verb. C18 H28 O5, welche dem Kondensationsprodukt immer beigemengt und leicht nachzuweisen ist, da sie in h. W. weniger l. ist als in k. - 10 g des Kondensationsprod., in 30 ccm W. gel., werden zu 40 g Silberoxyd, in 400 ccm W. suspendiert, gegeben und zu diesem Gemisch bei 10° 10 g Bariumhydroxyd in 200 ccm W. in Portionen von je 25 ccm alle 5 Min. unter Umrühren gesetzt, worauf man bei gewöhnlicher Temperatur unter viertelstdg. Schütteln 2 Stdn. stehen läßt. Hierauf wird filtriert, mit CO, behandelt, filtriert, das Filtrat im Vakuum zum Sirup eingedampft, der Rückstand in A. gel. und die alkoh. Lsg. nach dem Filtrieren mit A. gefällt. Der durch Umfällen aus A. durch A. gereinigte Nd. ist gelblichweiß, amorph und sehr hygroskopisch;

er ist das Ba-Salz der dem Aldehyd  $C_8H_{14}O_8$  entsprechenden Säure u. hat die Zus.  $Ba(C_8H_{18}O_4)_2$ ; die freie S. krystallisiert nicht, das Pb-, Ca- u. Cu-Salz sind amorph und sll. in W. und A, das Ag-Salz zers. sich beim Trocknen. — 10 g der freien S. werden 5 Stdn. mit 80 g Jodwasserstoff (Kp. 127°) u. 4 g rotem Phosphor unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen verd. man mit dem doppelten Volumen W. und extrahiert mehrfach mit Ä.; der Extrakt wird mit Quecksilber geschüttelt und eingedampft, das bleibeude braune Öl mit verd.  $H_1SO_4$  und kleinen Mengen Zinkstaub behandelt und nach 24 Stdn. mit Wasserdampf destilliert; das Destillat wird mit NaOH behandelt und eingedampft. 5,5 g des so erhaltenen Na-Salzes werden mit Schwefelsäure zers., die Fettsäuren ausgeäthert und destilliert; 0,85 g sd. bei 215—233°, und werden nach ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2348; C. 98. II. 1014) in das Amid verwandelt, das die Eigenschaften des Octylsäureamids besitzt; das Ba-Salz der Säure bildet farblose Tafeln aus W. und hat die Zus. Ba( $C_8H_{18}O_3$ ).

Zum Vergleich wurde die α-Äthylhexylsäure synthetisiert. 1,7 g Na wird in 20 ccm A. gel. und zur Lsg. Äthylmalonsäureester (14 g) u. n. Butyljodid (13,5 g) gegeben und das Gemisch 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt; dann wird der A. abdestilliert, der Rückstand in W. gel., mit CaCl<sub>2</sub>-Lsg. versetzt u. mit Ä. ausgezogen. Bei der Fraktionierung des Extraktes gehen 9 g Äthylbutylmalonsäureester bei 235—245° über, welche mit der erforderlichen Menge 30°/oig. wss. KOH verseift werden. Die mit Schwefelsäure frei gemachte und mit Ä. ausgezogene Äthylbutylmalonsäure, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, bildet farblose Nadeln aus W., F. 116°; durch Erhitzen auf 165° wird sie in α-Äthylhexylsäure, Kp. 225°, übergeführt, deren Amid, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON, lange Nådeln aus W., F. 101—102°, bildet, u. deren Ba-Salz amorph ist. (Proceedings Chem. Soc. 23. 235. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1831 bis 1838. November 1907. London. The Lister Inst. of Preventive Medicine.)

Louis Henry, Über verschiedene Synthesen, die mit Hilfe von Verbindungen verwirklicht wurden, die das Chlorkohlenstoffsystem (CH<sub>2</sub>), CCl·C einschließen. (Rectrav. chim. Pays-Bas 26. 414—37. Dez. 1907. — C. 1907. II. 445.) LEIMBACH.

K. Stolte, Über das Verhalten des Glucosamins und seines nächsten Umwandlungsprodukts im Tierkörper. Vf. untersucht den Weg des Abbaus des Glucosamins und die Mengen, die im Tierkörper zerstört werden. Glucosamin zerfällt in Lsg. leicht und bildet dabei ein auch aus Lävulose erhältliches Umwandlungsprod., das aus einer mit NH<sub>3</sub> gesättigten methylalkoh. Lsg. von Lävulose auskrystallisiert, das Lävulosazin. Weiße Blättehen. F. 232,5°, ll. in h. W., swl. in k. W. u. A., unl. in Ä., Eg., CHCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Aceton, E-sigäther und Petroläther. Oxydation mit H<sub>1</sub>O<sub>2</sub> in alkal. Lsg. führt zu der von Stöhr (Journ. f. prakt. Ch. 47. 487; C. 1907. I. 381) beschriebenen Pyrazin-2,5-dicarbonsäure. Das Lävulosazin ist demnach als 2,5-Ditetraoxybutylpyrazin (II.), das aus Glucosamin (I.) in folgender Weise entstanden sein kann, aufzufassen:

Bei den Fütterungsverss. mit Glucosamin u Lävulosazin, sowie mit Pyrazindicarbonsäure ließ sich der Nachweis, daß Glucosamin im tierischen Organismus über Lävulosazin abgebaut wird, nicht einwandfrei erbringen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 19-34. Dez. 1907. Straßburg. Physiol. chem. Inst.) Löb.

E. P. Kohler, Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen. XII. Aldehyde und Ketone. (Vergl. Amer. Chem. Journ. 37. 369; C. 1907. I. 1538.) In früheren Abhandlungen hat Vf. gezeigt, daß α.β-ungesättigte Ketone mit GRIGNARDschem Reagens entweder entsprechend der Gleichung I. (1,2-Addition) unter B. eines ungesättigten Alkohols oder entsprechend der Gleichung II. (1,4-Addition) unter B. eines gesättigten Ketons reagieren können:

I.  $C_6H_6CH : CHCOCH_3 + RMgX =$   $C_6H_6CH : CHC(R)(CH_3)OMgX \longrightarrow C_6H_6CH : CHC(R)(CH_0)OH;$ II.  $C_6H_6CH : CHCOC_6H_6 + RMgX =$   $C_6H_6CH(R)CH : C(C_6H_6)OMgX \longrightarrow C_6H_6CH(R)CH_2COC_6H_6.$ 

Der Reaktionsverlauf hängt ab von der Art der ungesättigten Verb., der Zahl und Anordnung der KW-stoffreste, dem Charakter des Mg-Derivats und möglicherweise von der Temperatur, der Konzentration u. dem Lösungsmittel. In der vorliegenden Abhandlung berichtet Vf. über Unterss. zur Ermittlung des Einflusses dieser Faktoren. Diese erstrecken sich auf eine größere Anzahl ungesättigter Ketone. Einige der vom Vf. u. anderen Autoren früher ausgeführten Verss. wurden wiederholt. Wenn beide Reaktionsprodd. - ungesättigter Alkohol u. gesättigtes Keton - gleichzeitig gebildet werden, kann deren Menge nicht direkt bestimmt werden. Der Alkohol spaltet bei der Dest. unter vermindertem Drucke fast immer W. ab unter B. eines KWstoffes, der im allgemeinen nahezu bei derselben Temperatur siedet, wie das Keton. Verss., die Oxime der Ketone durch Dest. im Vakuum von den KW-stoffen zu trennen, verliefen gleichfalls negativ. Die ungesättigten Verbb. wurden deshalb durch Oxydation mit KMnO4 (in Aceton) zers, und nur die gesättigten Ketone gewogen. Nach dieser Methode konnte die Menge der entstandenen Reaktionsprodd. mit einer für den Vergleich genügenden Genauigkeit bestimmt werden. In der folgenden Tabelle sind die quantitativen Resultate, die mit 2 Mg-Verbb. erbalten wurden, zusammengestellt. Die Zahlen geben die prozentuale Menge der ungesättigten Verb. an, die 1,4-Additionsprod. liefert. Die Tabelle beginnt mit Acrolein, der einfachsten, die Kette C: C. C: O enthaltenden Verb. und endet mit Tetraphenylpropenon, bei dem alle H-Atome des Acroleins durch Phenyl ersetzt sind.

	Mit C,H,MgBr	Mit C <sub>8</sub> H, Mr.Br		Mit C,H,MgBr	Mit Celle MgBr
CH,: CHCHO	0	0	CH3OC6H4CH: CHCOC6H5	98	96
CH <sub>8</sub> CH: CHCOCH <sub>8</sub> (1)	75	40	C,H,CH: CHCOC,H,OCH,	100	99
$(CH_3)$ , $C: CHCOCH_3$ (2)	0	0	$C_6H_5CH: CHCOC_6H_2(CH_3)_3$ .		100
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> CH: CHCOCH <sub>8</sub>	60	12	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH: CBrCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	100	100
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH: CHCOCH, CH <sub>8</sub>	71	40	$C_6H_5CH: C(CH_8)COC_6H_6$	100	100
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH: CHCOCH(CH <sub>8</sub> ),	100	88	$C_6H_aCH: C(C_6H_5)COC_6H_8$	100	100
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> CH: CHCOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub>	100	100		44	41
CH, OC, H, CH: CHCOCH,	63	13	$(C_6H_5)_2C: CHCOC_6H_5$ (5)	18	0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> CH: CHCOCH: CHC <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	91	73	$(C_6H_6)_2C: CHCOC_6H_2(CH_5)_8$ .	3	0
C,H,CH: CHCOCH,CH.			$C_6H_5CH: C(C_6H_6)COC_6H_5$ .	?	0
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	100	93		0	0
$C_6H_5CH: CHCOCH_2CH(C_6H_6)_2$	100	99	$C_6H_5CH:C(C_6H_5)C:N.$	100	58
CClaCH: CHCOC, H,	-	95	$C_6H_5C:CCOC_6H_5$		()
$C_6H_bCH: CHCOC_6H_b$ (3)	99	94	The second secon		

Zum Vergleich sind 2 Substanzen mit dreifacher Bindung hinzugefügt (s. die vorstehende Tabelle).

Die Tabelle zeigt, daß im Gegensatz zu Aldehyden, die nur ungesättigte Alkohole geben, die meisten Ketone mit GRIGNARDS Reagens sowohl ungesättigte Alkohole, als auch gesättigte Ketone geben. Nach Ansicht des Vfs. sind diese Prodd. das Ergebnis zweier voneinander unabhängiger Rkk., die bei verschiedenen Ketonen mit wesentlich verschiedener Geschwindigkeit verlaufen, da sie nicht durch dieselben Faktoren beeinflußt werden. Das Endresultat ist nur zum Teil von der Aktivität der Carbonylgruppe abhängig und wird eben so sehr von der Geschwindigkeit beeinflußt, mit der 1,4-Addition eintritt. Substanzen, bei denen die Aktivität der Carbonylgruppe die gleiche ist [vgl. in der Tabelle die mit (1) bis (5) bezeichneten Verbindungen, reagieren mit derselben Mg-Verbindung in durchaus verschiedener Weise. Beim Phenylbenzalacetophenon (5) ist die Aktivität der CO-Gruppe sicher nicht größer, wahrscheinlich aber geringer, als beim Benzalacetophenon (3), der auffallende Unterschied in der Wirkungsweise der Mg-Verbindungen kann deshalb nur dadurch veranlaßt sein, daß durch die zweite in \(\theta\)-Stellung befindliche Phenylgruppe die 1,4-Addition verlangsamt wird. Der Einfluß der beiden Phenylgruppen in β-Stellung ist so groß, daß C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>MgBr überhaupt mehr einwirkt, wenn auch die CO-Gruppe durch einen in α-Stellung befindlichen KW-stoffrest inaktiv wird (Tetraphenylpropenon). Auch Diphenylpropionylmesitylen, bei dem die CO-Gruppe durch Diorthosubstitution inaktiv geworden ist, ist gegen C. H. MgBr inaktiv. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wird das relative Verhältnis zwischen 1,2- und 1,4-Addition durch den Charakter des Mg-Derivats wesentlich beeinflußt. Ähnliche Resultate sind früher (Amer. Chem. Journ. 35. 386; C. 1906. II. 46) bei ungesättigten Nitrilen erhalten worden. Dagegen scheinen Temperatur und Lösungsmittel den Reaktionsverlauf nicht zu beeinflussen.

Die Tatsache, daß Verbb., die das System C:C·C:O enthalten, zwei voneinander unabhängige Additionsrkk. geben, steht mit der THELEschen Theorie der konjugierten Doppelbindungen nicht im Einklang. Sie läßt sich nur durch die Annahme befriedigend erklären, daß solche Verbb. in zwei Modifikationen reagieren können, die den Formeln:

$$C \cdot C \cdot C \cdot O \Rightarrow C \cdot C \cdot C \cdot O$$
; oder ohne Partialvalenzen:  $C : C \cdot C : O \Rightarrow C \cdot C : C \cdot O$ 

entsprechen. Diese Formeln gehören zu denen, die KNOEVENAGEL (LIEBIGS Ann. 311. 215; C. 1900. II. 236) zur Erklärung der 1,4-Addition auf stereochemischer Basis aufgestellt hat. Daß bei Verbb. mit dem konjugierten System C: C·C: O das Auftreten zweier voneinander unabhängiger Additionsrkk. früher nur vereinzelt beobachtet worden ist (zur Zeit der Aufstellung der Thieleschen Theorie war die Rk. zwischen Zimtaldehyd und Disulfiten der einzige bekannte Fall), ist darauf zurückzuführen, daß nahezu alle Rkk., die auf 1,2-Addition an das Carbonyl beruhen, umkehrbar sind, und daß alle durch 1,4-Addition gebildeten Prodd., mit Ausnahme der mit GRIGNARDs Reagens erhaltenen, sofort in gesättigte Verbb. umgelagert werden, bei denen wieder 1,2-Addition an die CO-Gruppe stattfinden kann. Dagegen ist die Rk. zwischen ungesättigten Verbb. und organ. Mg-Verbb. nicht umkehrbar, und beide Additionsprodd. sind beständig.

Experimentelles. (Die Reihenfolge entspricht der im theoretischen Teil enthaltenen Tabelle.) Acrolein. Bei Einw. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr entsteht Athylvinylcarbinol (Kp. 114—122°), bei der Einw. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr als einziges Prod. Phenylallylalkohol, Kp<sub>80</sub>. 124—125°, Kp<sub>700</sub>. 215—216° (vgl. Klages, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2552; C. 1906. II. 873).

Äthylidenaceton. Reaktion mit  $CH_sMgBr: 25^0/_0$  des Reaktionsprod. bestehen aus durch 1,2-Addition gebildetem Dimethylisoallylcarbinol, 75 $^0/_0$  aus dem durch 1,4-Addition entstandenen Methylisobutylketon. — Reaktion mit  $C_2H_5MgBr: \varepsilon \cdot Keto-\gamma \cdot methylhexanon$ ,  $C_7H_{14}O = C_2H_5CH(CH_s)CH_2COCH_s$ , leicht bewegliche Fl., Kp. 146—147 $^0$ . Vereinigt sich leicht mit Natriumdisulfit unter B. eines bei gewöhnlicher Temperatur fl., im Kältegemisch erstarrenden Prod. — Reaktion mit  $C_8H_5MgBr: \beta \cdot Phenylpropylmethylketon$ ,  $C_{11}H_{14}O = CH_3CH(C_6H_5)CH_2COCH_s$ , Kp. 132 $^0$ . Gibt mit Natriumdisulfit ein krystallinisches, sehr unbeständiges Additionsprod. Oxim,  $C_{11}H_{15}ON$ , viscöse Fl., Kp. 160 $^0$ .

Mesityloxyd. Im Reaktionsprod. mit GRIGNARDS Reagens konnte nur tertiärer Alkohol (vgl. v. Fellenberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 3578; C. 1904. II. 1376), aber kein Keton nachgewiesen werden. 1,4-Addition findet demnach nicht statt.

Benzalaceton. Reaktion mit  $C_2H_5MgBr$ : Phenylhexanon,  $Kp_{18}$ . 130°.  $C_{12}H_{16}O = C_2H_5CH(C_6H_6)CH_2COCH_8$ ,  $Kp_{18}$ . 130°. Oxim,  $C_{12}H_{17}ON$ , farblose, in der Hitze bewegliche, bei gewöhnlicher Temperatur sehr viscöse Fl.,  $Kp_{20}$ . 170°. — Reaktion mit  $C_6H_8MgBr$ :  $\beta$ ,  $\beta$ -Diphenyläthylmethylketon,  $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2$  CHCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>,  $Kp_{20}$ . 194°. Das Oxim,  $C_{16}H_{17}ON$ , wurde in zwei stereoisomeren Modifikationen erhalten. 1. Modifikation: Platten (aus Lg. + etwas Ä.), F. 91°; 2. Modifikation: glänzende Nadeln (aus Ä.), F. 128°, ll. in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer niedrig sd. Lg.

Benzaläthylmethylketon. Reaktion mit  $C_2H_5MgBr$ :  $\beta$ -Phenylheptanon,  $C_{13}H_{18}O = C_2H_5CH(C_6H_5)CH_2COC,H_5$ , leicht bewegliche Fl., Kp. 255°, Kp<sub>17</sub>. 142°. Oxim,  $C_{13}H_{19}ON$ . — Reaktion mit Isobutylmagnesiumbromid: Methylphenyloctanon,  $C_{15}H_{12}O = C_2H_5CH(CH_3)CH(C_6H_5)CH_2COC_2H_5$ , Kp<sub>17</sub>. 152°. Oxim,  $C_{15}H_{23}ON$ , viscöse Fl., Kp. 185°. — Reaktion mit  $C_6H_5MgBr$ : Diphenylpentanon,  $C_{17}H_{18}O = (C_6H_6)_2CHC_4CH_2CH_2CH_5$ , farblose Fl., Kp. 334—335° ohne Zers. Gibt zwei stereoisomere Oxime,  $C_{17}H_{18}ON$ . 1. Modifikation: Nadeln (aus verd. A., wl.), F. 146°;

2. Modifikation: große Platten (aus verd. A., Il.), F. 117°.

Benzalmethylisopropylketon. Reaktion mit  $C_2H_6MgBr$ : Phenylmethylheptanon,  $C_{14}H_{20}O = C_2H_5CH_1(C_0H_5)CH_2COCH_1(CH_3)_3$ , leicht bewegliche Fl.,  $Kp_{15}$ . 138°. Oxim,  $C_{14}H_{21}ON$ , sehr gummöse Fl.,  $Kp_{15}$ . 175°. — Reaktion mit  $C_6H_6MgBr$ : Diphenylmethylpentanon,  $C_{18}H_{20}O = (C_6H_6)_3CHCH_2COCH_1(CH_3)_3$ , große, farblose Prismen (aus Ä. oder Lg.), F. 66°, ll. in organischen Lösungsmitteln. Gibt zwei stereoisomere Oxime,  $C_{18}H_{21}ON$ . 1. Modifikation: Nadeln (aus verd. A.), F. 151°; 2. Modifikation: große Platten (aus verd. A.), F. 99°. Brom wirkt langsam auf eine sd. Lsg. von Diphenylmethylpentanon in Chlf. ein unter B. von α-Brom-β,β-diphenylmethylpentanon,  $C_{18}H_{19}OBr = (C_6H_6)_3CHCHBrCOCH_1(CH_8)_3$ . In guter Ausbeute entsteht diese Verb., wenn Brom auf das Mg-Derivat einwirkt. Nadeln (aus absol. A.), F. 108°, ll. in Chlf., l. in Ä., absol. A., wl. in k. A., Lg. Wie bei anderen α-Bromketonen, wird durch KOH leicht HBr abgespalten und Diphenylmethylpentenon,  $C_{18}H_{18}O = (C_6H_6)_3C$ : CHCOCH(CH<sub>8</sub>)<sub>3</sub>, gebildet. Gelbliches, viscöses Öl, das auch bei  $-20^\circ$  nicht fest wird.  $Kp_{15}$ . 210–211°. Entfärbt Brom in Chlf. nicht und reduziert Permanganat nicht schneller als Aceton.

Benzalpinakolin. Reaktion mit  $C_3H_5MgBr$ : Phenyldimethylheptanon,  $C_{15}H_{99}O = C_9H_5CH(C_6H_6)CH_9COC(CH_9)_8$ . Nadeln (aus mit Kältemischung gekühltem Lg.), F. 34°, Kp<sub>15</sub>. 145°. Gibt ein Gemisch stereoisomerer Oxime,  $C_{15}H_{29}ON$ , die nur schwierig (durch Krystallisation aus Lg.) getrennt werden können. 1. Modifikation: Nadeln, F. 83°; 2. Modifikation: Prismen, F. 36°. — Reaktion mit  $C_9H_9MgBr$ : Diphenyldimethylpentanon,  $C_{19}H_{22}O = (C_9H_9)_2CHCH_2COC(CH_8)_3$ , Aggregate feiner Nadeln (aus verd. A.), F. 85°, ll. in A., Ä., wl. in Lg. Wirkt Acetylchlorid auf das Mg-Derivat ein, so entsteht Diphenyldimethylpentenolacetat,  $C_{21}H_{24}O_2 = (C_9H_8)_2CHCH$ :  $C_1C(CH_9)_3OCOCH_8$ . Glänzende Platten (aus Chlf. + A.), F. 165°,

II. in Chlf., l. in Aceton, wl. in A., Ä. Wird durch alkoh. KOH leicht unter B. von Kaliumacetat und Diphenyldimethylpentanon verseift. Beim Kochen des Mg-Derivates aus Benzalpinakolin und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr mit Alkylhalogeniden zeigt die Verb. ein Verhalten, wie es schon früher bei Phenylketonen beobachtet worden ist. Sie reagiert mit einfachen Alkylhalogeniden nicht, dagegen glatt mit Diphenylbrommethan unter B. des Diphenylmethyläthers des Diphenyldimethylpentenols, C<sub>82</sub>H<sub>83</sub>O = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CHCH: C[C(CH<sub>8</sub>)<sub>8</sub>]OCH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>9</sub>. Platten (aus Chlf.), F. 224°, l. in Bzl., Chlf., wl. in anderen Lösungsmitteln. Bei Einw. von Brom auf Diphenyldimethylpentanon oder auf das Mg-Derivat entsteht Bromdiphenyldimethylpentanon, C<sub>19</sub>H<sub>91</sub>OBr = (C<sub>0</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CHCHBrCOC(CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>. Platten (aus Chlf. durch A. gefällt), F. 145°, ll. in Essigester, Chlf., l. in Aceton, Ä., sd. absol. A. Wird durch KOH in Diphenyldimethylpentenon, C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C: CHCOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, übergeführt. Große, blaßgelbe Platten (aus Lg.), F. 66°, ll. in organischen Lösungsmitteln außer Lg. Nimmt bei gewöhnlicher Temperatur kein Brom auf und wird durch Permanganat in Aceton sehr langsam oxydiert.

Methoxybenzalaceton. Reaktion mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr: p-Methoxyphenylhexanon, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>, leicht bewegliches Öl,

Kp<sub>18</sub>. 170°. Oxim, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, viscöses Öl, Kp<sub>18</sub>. 195°.

Dibenzalaceton. Reaktion mit  $C_8H_8MgBr$ : Benzalphenylhexanon,  $C_{19}H_{20}O = C_8H_5CH$ : CHCOCH<sub>2</sub>CH( $C_6H_6$ ) $C_2H_5$ , farblose Nadeln (aus Lg.), F. 87°. Nimmt leicht Brom auf und wird durch Permanganat in Aceton zu Benzoe- u.  $\beta$ -Phenylvaleriansäure oxydiert. Oxim,  $C_{19}H_{21}ON$ , Nadeln (aus verd. A.), F. 117°. — Reaktion mit  $C_6H_8MgBr$ : Benzaldiphenylbutanon,  $C_{23}H_{20}O = C_6H_5CH$ : CHCOCH<sub>2</sub>CH( $C_6H_6$ )<sub>3</sub>, blaßgelbe Nadeln (aus absol. A.), F. 136°, ll. in Chlf., Aceton, l. in sd. absol. A.,  $\bar{A}$ ., wl. in k. A., Lg. Löst sich in konz.  $H_1SO_4$  mit blutroter Farbe u. wird durch W. wieder unverändert gefällt. Oxim,  $C_{28}H_{21}ON$ , Nadeln (aus A.), F. 144°. Bei Einw. von Brom auf eine Lag. von Benzaldiphenylbutanon in Chlf. entsteht Dibromtriphenylpentanon,  $C_{28}H_{20}OBr_3 = C_6H_5CHBrCHBrCOCH_2CH(C_6H_5)_2$ , farblose Nadeln (aus Chlf. + A.) F. 166°, ll. in Chlf., wl. in Aceton, A.,  $\bar{A}$ .

Benzalphenylhexanon. Reaktion mit  $C_2H_5MgBr$ : Diphenylnonanon,  $C_{21}H_{26}O = C_2H_5CH(C_6H_5)CH_2COCH_2CH(C_6H_6)C_2H_5$ , Nadeln (aus Lg. + Ä.), F. 56°, ll. in organ. Lösungsmitteln. — Reaktion mit  $C_6H_5MgBr$ : Triphenylheptanon,  $C_{26}H_{26}O = (C_6H_5)_2CHCH_2COCH_2CH(C_6H_6)C_2H_6$ , Nadeln (aus absol. A.), F. 72°, ll. in organ. Lösungsmitteln. Bei Einw. von Brom auf das Mg-Derivat entsteht Bromtriphenylheptanon,  $C_{26}H_{25}OBr = (C_6H_5)_2CHCHBrCOCH_2CH(C_6H_5)C_2H_6$ , Nadeln (aus Chlf. + A.), F. 153°, ll. in Chlf., Ä., l. in sd. absol. A. Durch alkoh. KOH wird Brom abgespalten, doch konnte kein bestimmtes Reaktionsprod. gefaßt werden.

Benzaldiphenylbutanon. Bei der Reaktion mit  $C_2H_5MgBr$  entsteht ausschließlich Triphenylheptanon, bei der Reaktion mit  $C_8H_5MgBr$  ausschließlich Tetraphenylpentanon (F. 128°). Bei Einw. von Brom auf Tetraphenylpentanon in Chlf. oder besser auf das Mg-Derivat entsteht Bromtetraphenylpentanon,  $C_{39}H_{36}OBr = (C_6H_5)_3CHCHBrCOCH_3CH(C_8H_5)_3$ , Nadeln (aus Chlf. + A.), F. 160°, II. in Chlf., l. in Essigester, Aceton, wl. in A., Ä. Bei Einw. von alkoh. KOH wird Brom abgespalten, aber kein ungesättigtes Keton gebildet.

Chloralacetophenon. Reaktion mit CoHoMgBr: Phenyltrichlorbutyro-

phenon, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>OCl<sub>3</sub> = CCl<sub>3</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, F. 137°.

Benzalacetophenon. Reaktion mit  $C_2H_5MgBr$ :  $\beta$ -Phenylvalerophenon,  $C_{17}H_{18}O = C_3H_5CH(C_6H_5)CH_2COC_6H_5$ , dünne Nadeln (aus absol. A.), F. 63°, ll. in organ. Lösungsmitteln. Oxim,  $C_{17}H_{19}ON$ , Nadeln (aus Lg.), F. 87°. — Reaktion mit  $C_6H_5MgBr$ : (vgl. Amer. Chem. Journ. 32. 642; C. 1904. II. 444).

Anisalacetophenon. Reaktion mit  $C_2H_5MgBr$ : p-Methoxyphenylvalerophenon,  $C_{18}H_{20}O_3 = C_2H_5CH(C_6H_4OCH_5)CH_2COC_6H_5$ , dicke Nadeln (aus Methyl-

alkohol), F. 58°. Oxim,  $C_{18}H_{21}O_{2}N$ , Prismen (aus Lg.), F. 92°, ll. in A., Ä., wl. in Lg. — Reaktion mit  $C_{6}H_{5}MgBr$ : Anisylphenylpropiophenon,  $C_{22}H_{30}O_{2} = CH_{3}OC_{6}H_{4}CH(C_{6}H_{5})CH_{2}COC_{6}H_{5}$ , gedrungene Nadeln (aus A.), F. 93°, ll. in Ä., Aceton, l. in A., wl. in Lg.

Benzalmethylanisylketon. Reaktion mit  $C_2H_5MgBr$ : β-Phenylbutylanisylketon,  $C_{18}H_{20}O_2 = C_2H_5CH(C_6H_6)CH_2COC_6H_4OCH_3$ , lange, dünne Nadeln (aus Ä. + Lg.), F. 85°, ll. in allen organ. Lösungsmitteln außer Lg. — Reaktion mit  $C_6H_5MgBr$ : Diphenyläthylanisylketon,  $C_{12}H_{10}O_4 = (C_6H_6)_2CHCH_2COC_6H_4OCH_3$ , F. 118° (aus absol. A.). Reagiert in Chlf.-Lsg. leicht mit Brom unter B. von Bromdiphenyläthylanisylketon,  $C_{22}H_{19}O_2Br$ , F. 144° (aus Chlf. durch absol. A. gefällt), ll. in Chlf., wl. in Aceton, A. Beim Kochen mit alkoh. KOH entsteht β-Phenylbenzalmethylanisylketon,  $C_{22}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_3C:CHCOC_6H_4OCH_3$ , blaßgelbe Prismen (aus A.), dunkelgelbe Tafeln (aus Lg.), F. 103°, ll. in A., l. in Ä., wl. in Lg. Bei Zusatz von Brom zu einer h. Chlf.-Lsg. des ungesättigten Ketons entsteht α-Brom-β-phenylbenzalmethylanisylketon,  $C_{22}H_{17}O_2Br = (C_6H_6)_3C:CBrCOC_6H_4OCH_3$ , kleine Nadeln (aus Chlf.), F. 157°, ll. in Chlf., wl. in A., Ä. Wird durch Permanganat in Aceton

langsam zu Benzophenon und Anissäure oxydiert.

Benzalacetomesitylen. Benzalacetomesitylen, C18H18O = C4H5CH: CHCOC4 H2(CH3)8, wurde aus Mesitylen u. Cinnamylchlorid nach der FRIEDEL-CRAFTschen Rk. dargestellt. Große, gelbe Platten (aus Lg.), F. 63°, Kp15. 230-235°, ll. in organ. Lösungsmitteln und in konz. H.SO4. Die CO-Gruppe ist verhältnismäßig inaktiv, da bei den üblichen Versuchsbedingungen weder ein Oxim, noch ein Phenylhydrazon entsteht. Dagegen wird die doppelte Bindung durch die Methylgruppen in Diorthostellung nicht beeinflußt, denn die Verb. wird leicht zu Benzoesäure und Mesitylencarboneäure oxydiert und nimmt leicht Brom auf unter B. von Dibromphenylpropionylmesitylen, C18H18OBr2 = C6H5CHBrCHBrCOC6H2(CH3)8, farblose Nadeln (aus Chlf.), F. 1220 unter Zers. - Reaktion mit CaHaMgBr: Diphenylpropionylmesitylen, C24H24O = (C6H5)2CHCH2COC6H2(CH5)3, 11. in Aceton, sd. A., wl. in Lg. Gibt kein Oxim. Bei Einw. der berechneten Menge Brom auf eine Chlf.-Lsg. des Ketons entsteht Bromdiphenylpropionylmesitylen, C,4H,8OBr = (CaHs) CHCHBrCOCaH2(CHa) Nadeln (aus Chlf. + A.), F. 172°, ll. in Chlf., l. in A., wl. in absol. A. Bei der Einw. von alkoh. KOH geht es in Phenylbenzalacetomesitylen, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C: CHCOC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, über. Dunkelgelbe Platten (aus Lg.), F. 1040, Il. in organ. Lösungsmitteln außer Lg. Aus der blutroten Lsg. in konz. H.SO, wird es durch W. unverändert gefällt. Gibt kein Oxim.

Dypnon. Reaktion mit  $C_2H_5MgBr$ : Methylphenylvalerophenon,  $C_{18}H_{20}O = C_2H_5C(CH_3)(C_6H_5)CH_2COC_6H_5$ , Öl,  $Kp_{18}$ . 202°. Oxim,  $C_{18}H_{21}ON$ , bei gewöhnlicher

Temperatur hornartige, nicht krystallisierende M., Kp15. 222°.

Phenylbenzalacetophenon. Reaktion mit  $C_2H_5MgBr$ : Diphenylvalerophenon,  $C_{28}H_{29}O = C_2H_5C(C_6H_5)_2CH_2COC_6H_5$ , farbloses Öl,  $Kp_{15}$ . 252°. Oxim,

C23 H25 ON.

Diphenylbenzalacetophenon,  $C_{27}H_{20}O = (C_6H_5)_sC: C(C_6H_5)COC_6H_5$ , wurde dargestellt aus in absol. A. suspendiertem Bromtriphenylpropiophenon durch Kochen mit alkoh. KOH. Aggregate kleiner, gelber Nadeln (aus Essigester), F. 153°, etwas l. in Chlf., Essigester, wl. in Ä., Aceton, swl. in A., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit blutroter Farbe. Ist äußerst inaktiv u. gibt fast keine der typischen Rkk. der Ketone und ungesättigten Verbb. Bei der Einw. von  $C_2H_6MgBr$  gehen mindestens  $30^\circ/_0$  des Prod. in tertiären A., bezw. ungesättigten KW-stoff über, gesättigtes Keton scheint auch durch 1,4-Addition zu entstehen, doch konnte dieses nicht in reinem Zustande isoliert werden.

Phenylbenzalmesitylen verhält sich analog wie Diphenylbenzalacetophenon. Bei der Einw. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr auf Benzoylphenylacetylen wurde in guter Ausbeute Oxytriphenylpropin erhalten, aber kein Keton. 1,4-Addition findet demnach nicht statt. (Amer. Chem. Journ. 38, 511—61. Nov. [Mai] 1907. BRYN MAGR Coll.)

ALEXANDER.

Arthur Michael u. Harold Hibbert, Die Ammoniakreaktion zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketonderivaten. (Vgl. auch den experimentellen Teil.) In vorliegender, schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2097; C. 1905. II. 395) begonnenen u. wegen der Äußerungen von Hantzsch (Ber. Disch. Chem. Ges. 39. 2098. 2703; C. 1906. II. 324 u. 1313) weiter ausgedehnten Arbeit kommen Vff. zu folgenden Schlüßen: Im Gegensatz zu der Ansicht von HANTZSCH u. DOLLFUS (Ber. Dtsch. Chem. Gcs. 35. 233; C. 1902. I. 522), nach der echte Carboxylverbb. im Gegensatz zu Enolen mit der molekularen Menge Ammoniak in indifferenter Lsg. überhaupt nicht reagieren, obgleich sie mit überschüssigem, wss. Ammoniak Additionsoder Kondensationsprodd. liefern, lassen sich eine Anzahl stabiler und unzweifelhafter Ketone mittels der Ammoniakrk, nicht als solche erkennen, da die Schnelligkeit des Vorganges der Addition nicht allein von der Struktur, sondern auch von dem chemischen Potential zwischen der Carboxylgruppe und dem Ammoniak abhängt. Das chemische Potential besteht aus zwei Faktoren, chemisch freier Energie und der Affinität zwischen den Atomen, welche die Rk. veranlassen. - Die Umwandlung der Keto- in die Enolform vollzieht sich praktisch momentan. - Der Unterschied im Verhalten von verschiedenen Lösungsmitteln, einerseits Ä., andererseits Chlf., Toluol und Bzl. bei der Anwendung der Ammoniakrk. auf Ketone und Enole bestätigt sich nicht. Nach Verss. der Vff., für die im einzelnen auf das Original verwiesen sei, findet sogar die Ausfällung des Ammoniakderivates manchmal aus Toluol, resp. aus Kohlenstofftetrachlorid rascher als aus A. statt, z. B. beim Diacetylmethan, Diacetessigester u. Benzoylacetylmethan, unabhängig von den Löslichkeitsverhältnissen. Die Leichtigkeit des Auftretens eines Nd. hängt außer von der Löslichkeit und Beständigkeit des Additionsprod. auch von dem Phänomen der Übersättigung ab. Von großem Einfluß auf die Beständigkeit dieser Verbb. ist die Temperatur. - In einer Anm. weisen Vff. darauf hin, daß in einer während des Druckes vorliegender Arbeit erschienenen Abhandlung HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3804; C. 1907. II. 1783) auch zu der Ansicht kommt, daß die Ammoniakreaktion zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketoderivaten bedeutungslos ist, allerdings nur unter Berücksichtigung der Übersättigungserscheinungen.

Experimenteller Teil (vgl. auch den theoretischen Teil). Diacetylmethan, Additionsprodukt mit Ammoniak, (CH, · CO), CH, · NH, fällt momentan aus, bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig, beständig bei -5°, weiß, krystallin., F. 65-67°. Bei 0° l. in Toluol 1: 460, in A. 1: 540. Durch Verdünnung der entsprechenden ammoniakalischen Legg, wurde eine Verzögerung beim Ausfällen bedingt, die von Übersättigung abhängt; ein lokaler Ammoniaküberschuß dagegen bewirkte eine Beschleunigung. - Diacetessigsäureäthylester, Kp. 1240, Additionsprodukt mit Ammoniak, (CH<sub>3</sub>·CO), CH·COOC, H<sub>5</sub>·NH<sub>2</sub>, nur bei ca. — 5° relativ beständig; bei 0º l. in Toluol oder A. cs. 1:380. - Benzoylacetessigsäureäthylester, Kp.,. 169°; aus Acetessigester (1 Mol.) und Natriumäthylat (1 Mol.) in äther. Lsg. und Benzoylchlorid (I Mol.); Ausbeute: aus 20 g Acetessigester 12 g; das Verf. ist einfacher als die CLAISENsche Methode (LIEBIGS Ann. 291. 68); das Ammoniumsalz ist sehr unbeständig und zerfließlich; in sehr verdünnter Lösung findet eine Verzögerung beim Ausfällen statt. - Dibenzoylacetylmethan erleidet beim Lösen in den meisten organ. Solvenzien Enolisierung, resp. Ketisierung, doch ist seine Ketoform in Acetonitril- u. Äthylbromidlsg. längere Zeit ohne Enolisierung heständig. Setzt man einer solchen Lsg. des Enol-, resp. Ketodibenzoylacetyl-

methans bei -10° eine verd. Lsg. von Triäthylamin zu, so färbt sich in beiden Fällen die Leg. sofort gelb unter Entstehung des (bei 0° beständigen) Enolsalzes, die Farbintensität ist in beiden Legg. die gleiche. Die Umwandlung der Keto- in die Enolform vollzieht sich also praktisch momentan. - Enoldibenzoylacetylmethan. Ammoniumsalz, schwach gelb, bei gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständig, relativ beständig bei 0°, entsteht auch bei Fällung des Ketoderivates mit Ammoniak. - Phenylessigsäure, Ammoniumsalz, bei 15° l. in Bzl., 1:15000. Die Verss. zeigten hier besonders deutlich, daß das Zustandekommen eines Nd. zeitlich von physikalischen Faktoren, z. B. Übersättigung etc. beeinflußt werden kann, denn trotz der minimalen Löslichkeit fällt es unter verschiedenen Bedingungen nur relativ langsam aus. - Essigsäure, bei Überschuß an S. entsteht durch Einleiten von Ammoniak keine Fällung, wohl infolge B. des l. sauren Salzes, bei starkem Überschuß von Ammoniak tritt in Bzl.-Lsg. momentane Fällung ein. - Ferner wurde eine Anzahl anderer Enol- und Ketoderivate auf ihr Verh. gegen Ammoniak untersucht, indem durch ein U-Rohr, in welchem sich die Lsg. (0,05 g in je 16 Tropfen Lösungsmittel) bei 0º Ammoniakgas geleitet wurde. Phloroglucin (Enol) reagiert in äther. Lsg. sofort, weißer, krystall. Nd., C. H. O. NH., F. 88-91°, bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig. - Dimethyldihydroresorcin und Methyldihydroresorcincarbonsäureester reagieren im Toluol sofort unter B. ziemlich beständiger Verbb., F. 130°, resp. 137-140°. - Succinylbernsteinsäureester (Keto), Dibenzalaceton (Keto) und Ketomesityloxydoxalsäuremethylester reagieren überhaupt nicht wit Ammoniak. - Diacetylbenzoylmethan (Enol), das Salz scheidet sich aus allen Lösungsmitteln sofort aus. - Acetylmethylhexylaceton (Keto). Additionsprod. scheidet sich langsam aus A., etwas rascher aus Bzl. u. CCl, aus. - Oxalyldiacetophenon und Acetondioxalsäureäthylester, beides stabile Ketoderivate. Ersteres wird aus Bzl., letzteres, gelblich, F. 106°, aus A. sofort ausgefällt. - Enolmesityloxydoxalsäuremethylester, aus A. und CCl, sofort Fällung. - Methylacetylaceton (Keto) reagiert sehr langsam in A.- und Bzl.-Lsg. - Acetondicarbonsäureäthylester (Keto) reagiert gleich langsam in Ä. und Toluol. - Enoltribenzoylmethan reagiert nur sehr langsam in Bzl.-Lsg., die Lsg. wurde tiefgrün, ein grünlicher Nd. erfolgt erst nach einiger Zeit. - Die Ausfällung aus Toluol, Bzl. u. CCl, vollzog sich bei diesen Verss. teils schueller, teils langsamer als aus Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4380-88. 9/11. [26/7.] 1907. Mass., U.S.A. Tufts College.) BUSCH.

Louis Henry, Beobachtungen über gewisse Essigsäureester. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 438-62. Dez. 1907. — C. 1907. II. 584.)

LEIMBACH.

Theodor Posner, Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. V. Über die Addition von Mercaptanen an ungesättigte Säuren. Vf. hat früher gezeigt, daß in ungesättigten Ketonen, gleichgültig, ob ihre Ketogruppe sich mit Mercaptanen kondensiert oder nicht, stets die Doppelbindungen mit großer Leichtigkeit 1 Mol. Mercaptan anlagern (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 502; C. 1904. I. 882). Da sich hierbei ein gesetzmäßiger Einfluß benachbarter Doppelbindungen auf die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe gezeigt hatte, prüfte Vf., ob auch umgekehrt die Additionsfähigkeit der Doppelbindung für Mercaptan von der Nachbarschaft der Ketogruppe abhängt. Obwohl dies nicht der Fall ist, da auch ungesättigte KWstoffe Mercaptan anlagern (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 646; C. 1905. I. 738), zeigte sich doch, daß die Additionsfähigkeit der Doppelbindung durch gewisse Umstände beeinflußt und aufgehoben werden kann, und Vf. versucht nun zu entscheiden, ob auch hier bestimmte Gesetzmäßigkeiten über die Einw. benachbarter Gruppen auf die Doppelbindung existieren. Er untersucht zunächst eine Reihe von ungesättigten SS. um festzustellen, ob die Carboxylgruppe und neben ihr vorhandene andere

Gruppen die Additionsfähigkeit beeinflussen. Dies ist zweifellos der Fall, und es zeigt sich weiter, daß das, was sich für die Mercaptanaddition ergibt, nicht in gleicher Weise für die Anlagerung von Hydroxylamin gilt, so daß sehr wahrscheinlich ein bestimmter Zusammenhang zwischen den anzulagernden und den schon im ungesättigten Molekül vorhandenen Gruppen existiert. Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind kurz die folgenden: Die einfachste ungesättigte Säure, die Akrylsäure, CH,: CH. COOH, addiert Mercaptan, und diese Fähigkeit wird nicht vermindert, sondern eher verstärkt durch den Eintritt eines Phenylrestes in & Stellung; die Zimtsäure, CaH5 · CH · CH · COOH, lagert mit größter Leichtigkeit Mercaptane an. Dagegen gelang es nicht, Furfurakrylsäure in Rk. mit Mercaptan zu bringen. Trotz der sonst so großen Ähnlichkeit zwischen diesen beiden SS. hat also der Ersatz der Phenylgruppe durch den heterocyclischen Rest die Additionsfähigkeit beeinflußt. Dagegen zeigte der Eintritt von Substituenten in den Benzolkern in keiner Stellung eine Einw. auf die Additionsfähigkeit. Anders verhält es sich mit Substituenten in der Seitenkette. α-Methyl- und α-Äthylzimtsäure, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>·CH: C(Alk)·COOH, addieren kein Mercaptan, α-Phenylzimtsäure, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>·CH: C(C8H5)-COOH, lagerte dagegen Mercaptan an. Ob hier bestimmte Gesetzmäßigkeiten vorliegen, soll noch untersucht werden. Da α-Phenylzimtsäure Mercaptan addiert, Stilben, CaH5.CH: CH. CaH5, aber nicht, scheint die Carboxylgruppe die Additionsfähigkeit zu begünstigen. Dies zeigt sich auch darin, daß die Ester der leicht addierenden Zimtsäure diese Additionsfähigkeit eingebüßt haben.

Experimenteller Teil. (Bearbeitet von Robert Baumgarth.) Die durch Mercaptanaddition entstehenden zersetzlichen Alkylsulfidearbonsäuren wurden nicht isoliert, sondern sogleich zu den beständigen Alkylsulfoncarbonsäuren oxydiert. — β. Phenylsulfonhydrakrylsäure, C, H, O,S = C, H, SO, CH, · CH, · COOH. 8 g Akrylsäure und 16 g Phenylmercaptan in 10 ccm Eg. werden nach 4-wöchentlichem Stehen mit KMnO4 oxydiert. Weiße Blättehen aus verd. A. F. 56—57°, l. in h. W., A., Ä., Eg., wl. in PAe. —  $\beta$ -Phenylsulfonhydrozimtsäure,  $C_{18}H_{14}O_{4}S$  = CaH5 · CH(SO CaH5) · CH3 COOH. Aus 10 g Zimtsäure, 8 g Phenylmercaptan u. 10 ccm HCl-gesättigtem Eg. bei 100°; durch Oxydation der beim Eingießen in W. ausfallenden Phenylsulfidhydrozimtsäure in CCl4. Krystalle aus verd. A. F. 171 bis 172°, ll. in A., Ä., Eg., wl. in Lg. und PAe. —  $C_{15}H_{18}O_4SAg$ . Weißer Nd. —  $\beta$ -Phenylsulfonhydrozimtsäureamid,  $C_{15}H_{16}O_8SN = C_6H_5 \cdot CH(SO_2C_6H_6) \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ . Die vorstehende S. wird mit PCIs in das Säurechlorid übergeführt und dies mit trocknem Ammoniumcarbonat verrieben. Farblose Krystalle aus W. F. 123-124°, wl. in k. W., ll. in A., Ä., Eg. — β-Phenylsulfonhydrozimtsäureanilid, C<sub>31</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>SN = CaH5 · CH(SO2CaH5) · CH2 · CONHCaH5. Das Säurechlorid wird in A. mit Anilin versetzt. Farblose Krystalle aus A. F. 157-158°, ll. in A., A., Eg., wl. in h. W. β-Phenylsulfonhydrozimtsäureäthylester, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH(SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) · CH<sub>2</sub> · COOC, H<sub>5</sub>. Aus 10 g der S. mit 200 ccm A. und 20 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 5-stündigem Kochen. Weiße Nadeln aus Lg., l. in Ä., A., Eg., F. 54-55°. - β-Äthylsulfonhydrozimtsäure, C11H14O4S = C8H5 · CH(SO2 · C3H5) · CH2COOH. Das aus 2,5 g Zimtsäure, 1 g Äthylmercaptan u. 10 ccm HCl-gesättigtem Eg. bei 100° entstehende Additionsprod. (β-Äthylsulfidhydrozimtsäure) wird in CCl4-Lsg. oxydiert. Weiße Krystalle aus A., F. 139-1400, ll. in h. W., A., Eg., Lg.

 $\beta$ -Phenylsulfon- $\alpha$ -phenylhydrozimtsäure,  $C_{s1}H_{1s}O_4S = C_sH_5 \cdot CH(SO_2C_6H_5) \cdot CH$ (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>)·COOH. Das aus 2 g α-Phenylzimtsäure u. 1 g Thiophenol mit 10 ccm HClgesättigtem Eg. bei 130° entstehende Prod. (β-Phenylsulfid-α-phenylhydrozimtsäure) wird in CCl, oxydiert. Krystalle aus A. F. 233-234°, Il. in A., A., Eg., wl. in

W. und PAe.

 $\beta$ -Phenylsulfon-o-nitrohydrozimtsäure,  $C_{16}H_{13}O_6SN = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2C_6H_6)$ . CH<sub>2</sub>·COOH. Aus 4 g o-Nitrozimtsäure und 2 g Phenylmercaptan mit 20 cem HClgesättigtem Eg. bei  $100-110^{\circ}$  u. Oxydation des Additionsprod. Gelbliche Krystalle aus verd. A. F.  $157-160^{\circ}$  nach vorheriger Sinterung, ll. in A., Eg., Bzl., Å., zwl. in PAe. und h. W. —  $\beta$ -Phenylsulfon-m-nitrohydrozimtsäure entsteht analog. Gelbliche Krystalle aus verd. A., F.  $170^{\circ}$ , ll. in A., Ä., Eg., zwl. in h. W. —  $\beta$ -Phenylsulfon-p-nitrohydrozimtsäure entsteht ebenfalls analog. Gelblichweiße Krystalle aus verd. A., F.  $197-200^{\circ}$  nach vorheriger Sinterung. Von gleicher Löslichkeit. —  $\beta$ -Phenylsulfon-o-methylhydrozimtsäure,  $C_{10}H_{10}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2C_6H_6) \cdot CH_3 \cdot COOH$ . Aus 2.5 g o-Methylzimtsäure u. 2 g Thiophenol mit 15 ccm HCl-gesättigtem Eg. bei  $100-120^{\circ}$ ; durch Oxydation des Additionsprod. Weiße, rechteckige Blättchen aus verd. A, F.  $164-165^{\circ}$ , ll. in A., Eg., Bzl., zwl. in h. W. —  $\beta$ -Phenylsulfon-m-methylhydrozimtsäure entsteht analog. Krystalle aus verd. A. F. 235 bis  $236^{\circ}$ . Löslichkeit wie bei vorstehender Verb. —  $\beta$ -Phenylsulfon-p-methylhydrozimtsäure entsteht ebenfalls analog. Krystalle von ähnlicher Löslichkeit aus verd. A. F.  $210^{\circ}$  nach vorheriger Sinterung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4788-94. 7/12. 1907. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)

Ch. Mouren u. I. Lazennec, Methode zur Synthese der nichtsubstituierten β-Ketosäurenitrile. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1062—66. 20/11. 1907. — С. 1907. I. 1402.)

Ch. Moureu u. I. Lazennec, Methode zur Synthese der nichtsubstituierten β-Ketosäureamide. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1066—71. 20/11. 1907. — С. 1907. II. 37).

Ch. Moureu und I. Lazennec, Kondensation der Hydrazine mit den Acetylenund \$6-Ketosäurenitrilen. (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. 1907. I. 738. 1402). Nachzutragen ist folgendes. 5-Amyl-3-pyrazolonimin, aus Caproylacetonitril, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CN, u. Hydrazinhydrat, Kp<sub>14</sub>·203—205°, F. 40—41°, wird in alkoh. Lsg. durch FeCl<sub>3</sub> schwach gelbrot gefärbt. C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>8</sub>·HCl, außerordentlich zerfließliche Krystalle. Pikrat, C. H15N0 · C. H2O7N8, mkr. orangegelbe Stäbchen aus verd. A., F. 142-1440, Il. in A., Holzgeist, A., schwerer in Bzl. -2-Phenyl-5-amyl-3-pyrazolonimin, wird in alkoh. Lsg. durch FeCla schwach braungelb gefärbt. — 5-Hexyl-3-pyrazolonimin, aus Heptylylacetonitril, CaH13 CO · CH3 · CN, und Hydrazinhydrat, Kp.s. 210-2130 (korr.), F. 30-320, wird in alkoh. Lsg. durch FeCl, schwach gelb gefärbt. - 5-Phenyl 3-pyrazolonimin, wird in alkoh. Lsg. durch FeCl<sub>3</sub> schwach gelblichrot gefärbt. (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>·HCl), PtCl<sub>4</sub>, gelbe, farnblätterähnliche Krystalle, F. 227-229° (korr.), unter Zers. - 2.5-Diphenyl-3-pyrazolonimin, wird in alkoh. Lsg. durch FeCls schwach gelbrot gefärbt. Pikrat, C15H13N3 C6H3O7N3, Krystalle aus verd. A., schmilzt zwischen 108 und 130°, zers. sich bei 135-140°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1071-79. 20/11. 1907.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu u. I. Lazennec, Einwirkung von Hydroxylamin auf die Acetylennitrile, -amide und -ester und auf die korrespondierenden β-Ketosäureverbindungen. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1907. II. 595). Nachzutragen ist folgendes. 3-Phenyl-5-isoxazolonimin, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>8</sub>, durch Versetzen einer methylalkoh. Lsg. von freiem Hydroxylamin mit einer Lsg. von Phenylpropiolsäurenitril in dem gleichen Lösungsmittel, weiße, mkr. Nadeln aus Bzl., F. 110—111°, ll. in A., Holzgeist, Å., Chlf., weniger in Bzl., nahezu unl. in W., Lg. u. Natronlauge, beständig gegen h. Natronlauge, reduziert KMuO<sub>4</sub> in saurer Lsg. (20°/oig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) augenblicklich in der Kälte, wird in alkoh. Lsg. durch FeCl<sub>3</sub> langsam rötlichgelb gefärbt, scheidet in verd. salpetersaurer Lsg. auf Zusatz von AgNO<sub>5</sub> einen weißen, in überschüssiger HNO<sub>5</sub> und in NH<sub>5</sub> l. Nd. ab. Bei längerer, etwa halbstündiger

Einw. von sd. konz. HCl auf das Phenylisoxazolonimin zers. sich dieses in CO<sub>2</sub> u. Acetophenon. Unter dem Einfluß von salpetriger S. in der Kälte bildet das genannte Isoxazolonimin einen aus Chlf. in kleinen, citronengelben Stäbchen vom F. 133—135° (Zers.) krystallisierenden Körper, ll. in A. u. Holzgeist, unl. in W. u. Lg., l. in den Alkalien mit hellgelber Farbe, ebenso in überschüssiger konz. HCl, beständig in ammoniakalischer Lsg. gegen H<sub>2</sub>S, in dem weder eine Oxyazo-, noch eine Nitrosoverb. vorliegt.

Ändert man die Arbeitsweise derart ab, daß man zu einer Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 50 ccm absol. A. nacheinander eine Lsg. von 1,65 g Phenylpropiolsäurenitril und 0,32 g Na in je 10 ccm absol. A. hinzugibt, so erhält man eine isomere Verb. C<sub>0</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, leichte Stäbchen aus A., F. 136°, zl. in A., Holzgeist u. sd. W., wl. in Ä. u. Bzl., ll. in verd. HCl, beständig gegen sd. konz. HCl, verd. h. Natronlauge u. KMnO<sub>4</sub> in k. schwefelsaurer Lsg., wird in alkoh. Lsg. durch FeCl<sub>8</sub> langsam sehr schwach rötlichgelb gefärbt, erzeugt in verd. salpetersaurer Lsg. mit AgNO<sub>8</sub> sofort einen gelatinösen, in überschüssiger HNO<sub>8</sub> u. in NH<sub>8</sub> l. Nd. Das beim Einleiten von HCl-Gas in die Benzollsg. des Körpers ausfallende Chlorhydrat, F. 118—122°, scheint sehr unbeständig zu sein. Benzoylderivat, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>· COC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, weiße Nadeln aus Holzgeist, F. 183—185° (korr.), zwl. in A., Holzgeist, Ä., Bzl., swl. in W.

3-Amyl-5-isoxazolonimin, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, weiße, mkr. Täfelchen, F. 41°, ll. in A., Holzgeist, Ä., Bzl., etwas l. in h. W. u. Lg., ll. in den verd. SS., unl. in Alkalien, erzeugt in salpetersaurer Lsg. mit AgNO<sub>3</sub> einen weißen, in überschüssiger HNO<sub>3</sub> u. in NH<sub>3</sub> ll. Nd., reduziert KMnO<sub>4</sub> in schwefelsaurer Lsg. in der Kälte augenblicklich, wird in alkoh. Lsg. durch FeCl<sub>3</sub> langsam rotgelb gefärbt, ist beständig gegen h. Natronlauge. — Versetzt man in der beim Phenylpropiolsäurenitril angegebenen, abgeänderten Weise eine Lsg. von 4 g Hydroxylaminchlorhydrat in 80 g absol. A. nacheinander mit einer Lsg. von 4 g Amylpropiolsäurenitril in 5 ccm u. 1,37 g Na in 20 ccm desselben Lösungsmittels, so erhält man eine isomere Verb., C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>3</sub>, weiße, mkr. Stäbchen aus Ä. + Lg., F. 63-64°, ll. in A., Holzgeist, Ä., Bzl., Chlf., swl. in Lg. u. W., reduziert KMnO<sub>4</sub> in schwefelsaurer Lsg. augenblick-

lich in der Kälte, wird in alkoh. Lsg. durch FeCl, kaum gefärbt.

3-Amyl-5-isoxazolon, C8H18O2N, braungelbe, wachsartige M., Il. in A., Holzgeist, A., Bzl., swl. in Lg. u. W., l. in NH3; in der alkoh. Lsg. ruft FeCl3 eine blaue Färbung, in der wss.-alkoh. Lsg. eine violettblaue Trübung hervor. NH4-Salz, F. 174-175°. Das gleiche Ammoniumsalz bildet sich beim Erbitzen von Amylpropiolsäureamid oder Caproylacetamid mit überschüssigem Hydroxylamin in methylalkoh. Lsg. am Rückflußkühler u. Abdampfen des Lösungsmittels. Erhitzt man dagegen Amylpropiolsäureamid mit überschüssigem Hydroxylamin (Hydroxylaminchlorbydrat? Ref.) in methylalkoh. Lsg. 6 Stunden am Rückflußkühler, engt die Fl. auf 1/4 ihres Volumens ein u. gießt sie in W., so scheidet sich kein Nd. ab. Die mit HCl schwach angesäuerte Fl. gibt au Ä. ein in wss. NH, ll. Öl ab, welches in alkoh. Lsg. durch FeCl<sub>3</sub> violettrot gefärbt wird. Beim Einleiten von NH<sub>3</sub>-Gas in die äth. Leg. dieses Öles scheidet sich ein gelbes, isomeres Ammoniumsalz ab, F. 100-110° unter Zers., swl. in A. u. Chlf., zl. in k. W., wird in wss. Lsg. durch FeCl, dunkelrot gefärbt. Behandelt man Caproylacetamid mit Hydroxylaminchlorhydrat in k. methylalkoh. Lsg., so erhält man das gleiche isomere Ammoniumsalz, welches nach dem Umkrystallisieren aus A. + Bzl. bei 100-105° unter Zers. schm. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1079-96. 20/11. 1907.)

Ch. Schmitt, Über die Kondensationsprodukte der Mesoxalsäure- und Oxalessigsäureester mit den Cyanessigestern. (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. II. 120. 457; 1907. I. 461.) Nachzutragen ist folgendes. Zur Umwandlung von 100 g Malonsäureäthylester in Mesoxalsäureester sind mindestens 1000 g Nitrit und 2500 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> notwendig. Zur Erzielung eines möglichst regelmäßigen Stromes von nitrosen Dämpfen empfiehlt es sich, das Nitrosylsulfat anfangs nicht durch reines W., sondern durch eine gesättigte NaNO<sub>2</sub>-Lsg. zu zers. — Hydrat des Mesoxalsäuremethylesters, CH<sub>3</sub>COO·C(OH)<sub>1</sub>·COOCH<sub>3</sub>, voluminöse Prismen, F. 81—82°, Kp<sub>20</sub>. 110—115°, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Phenylhydrazon, CH<sub>3</sub>COO·C(: N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·COOCH<sub>3</sub>, gelbliche Nadeln aus A., F. 62°, ll. in A. und Essigsäure, swl. in Ä., sd. W. u. verd. Alkalien, l. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelber Farbe. Liefert beim Behandeln mit 10°/oig. Natronlauge und darauffolgendem Ansäuern der Fl. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das Phenylhydrazon des sauren Esters, COOH·C(: N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·COOCH<sub>3</sub>, F. 125—126°, bei längerer Einw. der Natronlauge das Phenylhydrazon der Säure selbst, COOH·C(: N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·COOH, F. 163—164°. Mesoxalsäureäthylester, Prismen aus Chlf. oder Aceton, F. 57°, Kp<sub>30</sub>. 125—130°, Kp<sub>20</sub>. 106—107°.

Kondensation der Mesoxalsäureester mit den Cyanessigestern in  $G_{SW}$ , von Piperidin. Tricarboxäthyl-1,1,2-cyan-2-äthylen (Cyanäthylentricarboxylsäureäthylester),  $C_{12}H_{15}O_{6}N = (COOC_{2}H_{6})_{3}C : C(CN) \cdot COOC_{2}H_{6}$ ,  $Kp_{12} \cdot 173-174^{\circ}$ . — Die Einw. des Ammoniaks auf den Dicyan-2,4-dicarboxäthyl-3,3-glutarsäuredimethylester,  $C_{15}H_{18}O_{8}N_{2} = (COOC_{2}H_{6})_{3}C(CHCNCOOCH_{6})_{3}$ , vollzieht sich anscheinend in

2 Phasen:

 $(COOC_{1}H_{6})_{3}C(CHCNCOOCH_{8})_{3} = (COOC_{1}H_{6})_{3}C:CCNCOOCH_{8} + CNCH_{2} \cdot COOCH_{5},$   $(COOC_{2}H_{6})_{3}C:CCNCOOCH_{5} + (COOC_{2}H_{6})_{3}C(CHCNCOOCH_{3})_{3} + H_{2}O =$   $C_{23}H_{25}O_{11}N_{8} + CO_{2} + 2C_{2}H_{6}OH.$ 

Bei halbstündiger Einw. von 10% ig. alkoh. Kalilauge in der Kälte liefert der Dicyandicarboxäthylglutarsäureester eine geringe Menge einer Verb. C32 H23 O11 N8, Krystalle aus A., F. 116°, die sehr unbeständig ist und bereits bei gewöhnlicher Temperatur CO, verliert. Die durch Einleiten von HCl-Gas in die alkoh. Lsg. des Dicyandicarboxäthylglutarsäureesters entstehende Verb. C24H31O12N3, ll. in Aceton und Chlf., etwas weniger in A., wl. in A., unl. in Lg. und Toluol, schm. bei 90°. - Aus Mesoxalsäuremethylester (6 g) u. überschüssigem Cyanessigsäuremethylester (8 g) in Ggw. von 15 Tropfen Piperidin entsteht der Dicyan-2,4 dicarboxymethyl-3,3-glutarsäuremethylester, (COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CHCNCOOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, F. 120°, l. in A., Chlf., Bzl., Aceton, swl. in A., unl. in Lg. und Toluol. Beim Einleiten von HCl-Gas in die alkoh. Lsg. dieses Esters entsteht in geringer Menge die Verb. C30 H31 O11 N3, F. 115°, ll. in A., Chlf., Aceton, deren B. wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung:  $2C_{13}H_{14}O_{8}N_{2} + 4H_{2}O = C_{90}H_{91}O_{11}N_{3} + 3CO_{9} + 3CH_{3}OH + NH_{8}$  vor sich geht. - Aus Mesoxalsäuremethylester und überschüssigem Cyanessigsäureäthylester entsteht in Ggw. von Piperidin der Dicyan-2,4-dicarboxymethyl-3,3-glutarsäureäthylester,  $C_{15}H_{18}O_8N_2 \Longrightarrow (COOCH_8)_sC(CHCNCOOC_2H_5)_s$ , F. 73°, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Lg. (Ann. Chim. et Phys. [8] 12. 406 DÜSTERBEHN. bis 432. Nov. 1907.)

C. Neuberg u. E. Ascher, Bildung von Isoserin aus  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionsäure. Isoserin bildet sich bei der Umsetzung von  $\alpha,\beta$ -Diaminopropionsäure mit  $\mathrm{NH}_3$ . Zur Darst. von  $\alpha,\beta$ -Diaminopropionsäure wurden 40 g  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionsäure u. 66 g Ammoniumcarbonat mit der 6-fachen Menge von  $25^{\circ}/_{\circ}$  6 Stdn. im Autoklaven auf  $120^{\circ}$  erhitzt. Nach Entfernung des Broms, sowie  $\mathrm{NH}_8$  (mittels Bleicarbonat) hinterbleibt als stark alkal. Sirup das Gemisch von freier Diaminopropionsäure mit ihrem Carbonat, resp. Carbamat. Die nach mehrtägigem Stehen sich ausscheidenden Krystalle wurden abgesaugt, aus h. W. umkrystallisiert. Zus.  $(C_3H_7O_8\mathrm{N})$  u. Eigenschaften der Substanz zeigen, daß Isoserin vorlag. Man kann die Entstehung des

Isoserins bei der Rk. aus Dibrompropionsäure unter der Annahme einer intermediären B. von Imidopropionsäure deuten; es ist auch ein vorübergehendes Auftreten von Epiglycidsäure denkbar. — Die Ausbeute an Isoserin betrug fast 10%. (Biochem. Ztschr. 6. 559—62. 4/11. 1907. Berlin. Chem. Abt. des Path. Inst. der Univ.)

J. U. Nef, Dissoziationsvorgänge in der Zuckergruppe. (1. Abhandlung.) Über das Verhalten der Zuckerarten gegen die Fehlingsche Lösung, sowie gegen andere Oxydationsmittel. Vf. hat früher (LIEBIGS Ann. 335. 323; C. 1904. II. 1287) angegeben, daß aus Glucose u. Lävulose mit FEHLINGscher Lsg. oder mit wss. Kupferacetat als Hauptoxydationsprod. d-Erythronsäure entstehe. Die weitere Unters. hat jedoch gezeigt, daß schwer trennbare Gemische von einbasischen Oxysäuren entstehen. Ebenso entstehen bei der Einw. von wss. NaOH auf verschiedene Zuckerarten, nicht, wie früher angenommen, Gemische von d l-Milchsäure u. Erythronsäure, sondern es entstehen neben Milchsäure isomere Saccharine, C. H10Os, aber gar keine Trioxybuttersäure. Die Trennung der isomeren Saccharine ist jetzt im wesentlichen erreicht. Festzustellen bleibt neben der Konstitution der verschiedenen Isomeren die Frage, ob z. B. bei Zuckerarten, die 1-5 Kohlenstoffatome enthalten, auch Saccharine, C4H6O3 und C5H8O4, entstehen. Die Milchsäure kann als ein Saccharin mit 3 Atomen Kohlenstoff aufgefaßt werden und entsteht dementsprechend aus intermediär gebildetem Glycerinaldehyd durch Verschiebung des Hydroxyls. Die B. der anderen Saccharine läßt sich ganz ähnlich und sehr einfach erklären. Vorliegende Arbeit bringt zu den zu erledigenden Fragen nur die Resultate einiger Vorverss. Bei Oxydationsverss. mit Zuckerarten bei Ggw. von Oxyden des Kupfers, Silbers, Quecksilbers etc., namentlich in ätzalkal. Lsg., entstehen keine Saccharine. Ferner wurde mit Sicherheit festgestellt, daß Zuckerarten, wie Diose, Triosen, Tetrosen, bei gleichzeitiger Ggw. von Ätzalkalien und Metalloxyden immer direkt oxydiert werden, d. h. nicht zunächst in Tetrosen, Pentosen, bezw. Hexosen umgewandelt werden.

I. Über die aus l-Arabinose mit Kupferhydroxyd und Ätznatron entstehenden Oxydationsprodukte. Bezüglich der Ausführung der einzelnen Verss. muß auf das sehr umfangreiche Original verwiesen werden. d-Mannose, d-Glucose und d-Fructose verhalten sich gegen das genannte Oxydationsmittel verschieden, sowohl in bezug auf den Sauerstoffverbrauch, als auch auf die Temperatur, bei der Umsetzung eintritt. Der Sauerstoffverbrauch ändert sich auch mit Konzentration und mit der Menge des vorhandenen Ätzalkalis. Die aus je 100 g Zucker entstehenden Mengen Kohlensäure und Ameisensäure waren bei den verschiedenen Zuckerarten die folgenden:

	l-Arabinose	Glucose	Lävulose	d-Mannose	d-Galaktose
СО,	3,4 g	3,36 g	2,0 g	4,4 g	2,19 g
	14,66 g	12,92 g	11,4 g	11,58 g	13,3 g

Außerdem wurden folgende Oxydationsprodd. isoliert: Glykolsäure [identifiziert als Ca-Salz, Ca(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>4</sub>O, und als Phenylhydrazinsalz, unbeständige, sechsseitige Tafeln, F. 100—101°], Glycerinsäure, Erythronsäure, Threonsäure (s. unten), l-Ribonsäure (isoliert als Phenylhydrazid, Nadeln, F. 163°) u. l-Arabonsäure (Phenylhydrazid, F. 214°, unl. in A. Blättchen). (Von den beiden letzteren SS. wurden noch einige krystallinische Derivate zu Identifizierungszwecken untersucht. l-Arabonsäure. Brucinsalz. Derbe Krusten aus verd. A. Zers. sich bei ca. 155°. — Morphinsalz. Gummi, wl. in A. — Chininsalz. Undeutliche Krystalle aus A. F. 164°. —

Strychninsalz. Glänzende Nadeln aus verd. A. Zers. sich bei 125-130°. — Cinchoninsalz. Gummi, II. in k. A. Zur Trennung von Gluconsäure brauchbar. — *l-Ribonsäure*. Die entsprechenden Salze sind alle gummiartig. Krystallinisch sind nur Phenylhydrazid, Lacton und Cadmiumsalz.) Bei der Oxydation der l-Arabinose entsteht nur sehr wenig l-Ribonsäure neben viel l-Arabonsäure. Da die B. beider SS. höchstwahrscheinlich auf Osonbildung und folgende Benzilsäureumlagerung beruht, tritt letztere offenbar oft unsymmetrisch ein (s. die Formeln im Original).

Die bei der Oxydation entstehenden 1,2,3-Trioxybuttersäuren müssen nach der Theorie in vier raumisomeren Formen existieren, nämlich als d- und l-Erythronsäuren, und als die noch unbekannten d- und l-Threonsäuren, welche der d- und 1-Weinsäure entsprechen. Es zeigte sich, daß alle vier möglichen Formen bei der Oxydation gleichzeitig entstehen. Die racemische dl-Erythronsäure bildet ein in Tafeln krystallisierendes Phenylhydrazid vom F. 151° (wl. in Essigester), während das Phenylhydrazid der d- und der l-Erythronsäure bei 1280 schm. (zll. in Essigester). — Brucinsals. Durchsichtige Krystalle, unl. in sd. A. F. 207°.  $[\alpha]_D^{20}$  =  $-26,6^{\circ}$  (p = 3,99 in W.). — Die Threonsäuren lassen sich mittels verschiedener Alkaloide trennen. l-Threonsäure. Brucinsalz. Nadeln, wl. in h. A. F. 200° (Das Salz der d-Säure ist ll. und schm. niedrig.) - l-Threonsäurephenylhydrasid. Flache Nadeln aus A. oder Essigester. F. 158°, wl. in k. A.  $[\alpha]_{\rm p}^{30} = -26,88^{\circ}$  in 4,75% ig., wss. Lsg. Die l-Säure selbst ist ein stark linksdrehender Sirup. dl-Erythronsäure entsteht leicht aus Erythrit mit verd. HNOs, dieselbe läßt sich aber nur schlecht in das Lacton verwandeln. — Das dl-Erythronsäurclacton, C4HeO4, bildet farblose, monosymmetrische Prismen vom F. 92-95°. Kp14. 195-200° unter teilweiser Zers. - dl-Erythronsäurephenylhydrazid, C10H14N4O4. Aus dem Lacton u. Phenylhydrazin bei 100°. Tafeln aus A. oder W. F. 150-151°. - Dibenzoyldl-erythronsäurelacton, C18H14O6. Aus dem Lacton und Benzoylchlorid bei 100°. Krystalle aus A. F. 118°. Die Diacetylverb. ist eine Fl.

Aus 120 g l-Arabinose entstehen also im ganzen: 3,46 g CO<sub>2</sub>, 15,3 g Ameisensäure, 6 g l-Arabonribonsäurelacton, ca. 38 g Glykolsäure u. 35,9 g eines Gemisches von viel dl-Erythronsäure mit wenig (8—10 g) dl-Glycerin- und dl-Threonsäure. Offenbar finden drei voneinander unabhängige Hauptrkk. statt: I. Oxydation zu Pentonsäure (10—25%). II. Verbrennung unter B. von Ameisensäure und Trioxybuttersäuren (45—35%). III. Umwandlung in 2 Mol. Glykolsäure und 1 Mol.

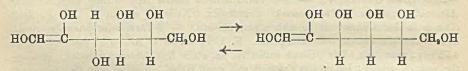
Ameisensäure.

I. 
$$C_5H_{10}O_5 + O \longrightarrow C_5H_{10}O_6$$
. II.  $C_5H_{10}O_5 + 2O \longrightarrow C_4H_3O_6 + HCOOH$ . III.  $C_5H_{10}O_5 + 3O \longrightarrow 2C_9H_4O_3 + HCOOH$ .

Bezüglich der weiteren Diskussionen muß auf das Original verwiesen werden. II. Über die aus d-Mannose, d-Glucose und d-Fructose mit Cuprihydroxyd und Ätznatron entstehenden Oxydationsprodukte. Mit Ausnahme der l-Arabonribonsäuren entstehen hier dieselben SS. wie aus l-Arabinose. An Stelle der beiden Pentonsäuren entstehen zwei Hexonsäuren, nämlich viel d-Glucon- und wenig d-Mannonsäure. Pentonsäuren konnten nicht aufgefunden werden. — d-Gluconsäure. Ca-Salz, Ca(C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>. Wasserfreie Krystalle. [ $\alpha$ ]p<sup>20</sup> =  $+10.5^{\circ}$  (p=5.08 in W.). — d-Mannonsäurelacton. Krystalle aus Essigester. F. 149–151°. [ $\alpha$ ]p =  $+54.8^{\circ}$  in  $10^{\circ}$ /oig., wss. Lsg. — Phenylhydrasid. Blättchen. F. 216°. Da bei der Oxydation der genannten Hexosen keine Pentonsäuren entstehen, erleiden die Aldohexosen keine Spaltung in Formaldehyd und Arabinose. Es muß also eine verhältnismäßig stärkere Dissoziation im anderen Sinne vorhanden sein, und Vf. nimmt intermediäre Salzbildung und Methylendissoziation hierfür an.

III. Über das Verhalten der Zuckerarten in verdünnter ätzalkalischer Lösung gegen überschüssiges Silberoxyd. Alle Zuckerarten (mit 2-6 Kohlenstoffatomen) geben unter den genannten Bedingungen  $CO_3$ , Ameisensäure und Oxalsäure; nur die relativen Mengen wechseln. Die Oxalsäure entsteht durch direkte Oxydation von Glyoxal, bezw. Glykolylaldehyd, welche aus den anderen Derivaten durch Dissoziation hervorgehen. Intermediär entstandenes Glyoxal geht nur dann durch eine Benzilsäureumlagerung in Glykolsäure über, wenn zu wenig Silberoxyd zugegen ist. Die  $CO_3$ -B. ist auf Oxydation der Osone zu den entsprechenden  $\alpha$ -Ketosäuren zurückzuführen, die leicht in  $CO_3$  u. eine niedrigere Aldose zerfallen. In Zusammenhang mit dieser Unters. wird eine ausführliche Vorschrift zur Darst. von Glykolylaldehyd durch Oxydation von d-Weinsäure zu Trioxybernsteinsäure und Abspaltung von  $CO_3$  gegeben.

IV. Über die Einwirkung von Ätzalkalien auf Zuckerarten. LOBRY DE BRUYN und EKENSTEIN haben bewiesen, daß sich in einer ganz verd. ätzalkal. Leg. die 4 Hexosen: d-Mannose, d-Glucose, d-Fructose und d-Pseudofructose fortwährend ineinander umwandeln. Dies kann wohl nur infolge einer intermediären B. der beiden 1,2-Enole:



Gemeinsames Enol der d-Glucose, d-Mannose und d-Fructose. Gemeinsames Enol der d-Allose, d-Lactose und Pseudofructose.

eintreten. Daher müssen in dieser Lsg. auch noch zwei andere, bis jetzt nicht isolierte Aldohexosen, nämlich die d-Allose u. d-Latose, vorhanden sein. In analoger Weise kann man die 16 möglichen Aldohexosen und die 8 möglichen raumisomeren 2-Ketohexosen in vier derartige Reihen von je 6 Gliedern einteilen; jedes Glied einer einzelnen Reihe wird in verd., ätzalkal. Lsg. langsam in ein Gemisch der 6 Isomeren umgewandelt. Das bei diesen vier Reihen in alkal. Lsg. vorhandene Gleichgewicht kann nur durch die folgenden 3 Faktoren gestört werden: 1. B. von Saccharinsäure,  $C_6H_{12}O_6$ . 2. B. von d l-Milchsäure,  $C_6H_{12}O_6$ .  $\longrightarrow 2C_3H_6O_8$ . 3. Überführung in 3-Ketohexosen. Alle diese Umwandlungen sind nicht umkehrbar und finden auch immer gleichzeitig statt.

Die B. von 3-Ketohexosen und dl-Milchsäure erklärt sich folgendermaßen. Die 2-Ketohexosen können nicht nur in 1,2-Enole, sondern auch in 2,3-Enole und diese durch Wasseranlagerung in 3-Ketohexosen übergehen. Letztere können nur unter-Umständen wieder 3,4-Enole geben, die spontan in 2 Mol. Glycerinaldehyd zerfallen. Aus diesem entsteht dann Methylglyoxol u. schließlich Milchsäure. Diese Umsetzung in 3,4-Enole etc. muß nun in der Glutosereihe, bezw. d-Glucosereihe viel leichter eintreten als in der Galtosereihe, bezw. d-Galaktosegruppe, denn unter gleichen Verhältnissen entsteht im ersteren Falle bedeutend mehr Milchsäure als im letzteren. Ein vollständiger Übergang der Hexosen in Milchsäure findet nicht statt, weil die Hexosen nebenbei durch Verschiebung der Hydroxylgruppen auch in Orthodicarbonylverbb. und über diese dann durch eine Benzilsäureumlagerung in eine ganze Reihe von Saccharinsäuren C. H., O. übergehen. Aus den 32 verschiedenen Aldo-, 2-Keto- u. 3-Ketohexosen können 24 isomere Saccharinsäuren entstehen, die vorläufig, da darunter nur vier Strukturisomere vorhanden sind, am zweckmäßigsten in acht raumisomere Saccharinsäuren, 8 Meta-, 4 Iso- und 4 Parasaccharinsäuren einteilen kann. Unter die ausführlich behandelte Theorie der B. aller dieser SS. muß auf das Original verwiesen werden. Die Trennung der verschiedenen Saccharine ist im wesentlichen gelungen, da aber Struktur- und Raumformel der verschiedenen Isomeren noch nicht feststeht, soll darüber erst später berichtet werden. (LIEBIGS Ann. 357. 214-312. 21/11. 1907. [22/7. 1907.] Chicago. Univ. Kent. Chem. Lab.)

M. Katayama, Über die Natur der Jodstärke. Vf. studierte den Einfluß sämtlicher Komponenten auf die B. von Jodstärke. Als Lösungsmittel des J diente Tetrachlorkohlenstoff. Die Konzentration der blauen Farbe wurde im Colorimeter bestimmt und als der Konzentration der Jodstärke proportional gesetzt. Die Konzentration der Jodstärke ist der der Stärke und des J proportional, wenn andere Komponenten ihre Konzentration nicht ändern. Wenn KJ sehr verd. ist, ist der Einfluß groß und die Konzentration der Jodstärke proportional der zweiten und dritten Potenz der KJ-Konzentration. Je konzentrierter KJ ist, desto geringer wird sein Einfluß. Dieser hängt auch von der Stärkekonzentration ab u. ist größer für konz. Stärkelsg, als für verd. Sowohl J- als auch K-Ion haben einen Einfluß; der des ersteren ist größer als der letztere. Vf. vergleicht seine Ergebnisse mit den Folgerungen der Phasenlehre und des Massenwirkungsgesetzes und findet, daß die Jodstärke als eine feste Lsg. existiert. Das Verhalten des Jodids gegen Jodstärke erklärt er unter Annahme einer Potentialdifferenz zwischen den Lösungsmitteln des J'. Die abweichenden Ergebnisse KUSTERS (LIEBIGS Ann. 283, 361; C. 95. I. 271) erklärt Vf. mit der geänderten Untersuchungsweise. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 209-17. 25/11. [5/10.] 1907. Tokio. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Arthur Müller, Sind Nitrocellulosen Adsorptionsverbindungen? JUSTIN-MUELLER (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 49; Rev. générale di Chimie pure et appl. 10. 263; C. 1907. II. 796) hat versucht, die Nitrocellulosen als Adsorptionsverbb. hinzustellen. Vf. stellt die Resultate von VIEILLE (C. r. d. l'Acad. des sciences 95. 132) unter Umrechnung der Konzentrationen der SS. aus den D.D. auf Mole pro 1 graphisch dar und zeigt, daß mit steigender Konzentration der S. der Nitrationsgrad der Cellulose nicht stetig, sondern gemäß dem Auftreten verschiedenartiger molekularer Bindung der HNO<sub>8</sub> sprunghaft zunimmt. Demnach liegen in den Nitrocellulosen keine Adsorptionsverbindungen vor. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 173—75. Dez. [Okt.] 1907. Fürsteuwalde.)

Carl G. Schwalbe, Zur Kenntnis der Hydrocellulosen. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1347; C. 1907. I. 1490.) Die frühere Vermutung, daß man in Rücksicht auf die verschiedene Reduktionskraft die durch Alkalibehandlung entstehenden Cellulosederivate von den mittels SS. darstellbaren unterscheiden müsse, hat sich bestätigt, insbesondere tritt bei den Kunstseiden je nach der Darstellungsweise Reduktionsvermögen auf oder nicht. - Zur Best. der Kupferzahl der Kunstseiden stellt man zunächst ohne Rücksicht auf die Blaufärbung des Materials die reduzierte Kupfermenge durch Ausziehen mit verd. Essigsäure fest u. läßt nach gründlichem Auswaschen die Kunstseide sich nochmals mit FEHLINGscher Lsg. vollsaugen. Wird nach dem Auswaschen mit W. die blaue Kupfer-Cellulose-Alkaliverb. wieder mit SS. zerstört u. der Cu-Gehalt der sauren Lsg. bestimmt, so ergibt die Differenz der zwei Kupferzahlen die wirkliche Reduktionskraft der Kunstseide. Aus nachstehender Tabelle ersieht man, daß Viscoseseide u. Glanzstoff äußerst niedrige, Chardonnetseide relativ hohe Kupferzahlen liefert. Alle Hydrocellulosen zeigen entgegen VIG-NONS Angaben mehr oder minder großes Reduktionsvermögen, dem gegenüber das Reduktionsvermögen der mercerisierten Baumwolle verschwindend klein ist; beide können somit nicht identisch sein (vgl. auch unten). Aus dem Reduktionswert geht auch hervor, daß nicht Verbandwatte die reinste Form der Baumwoll-Cellulose vorstellt, sondern daß Baumwollsatin der Textilindustrie reiner ist.

Die Auffassung der mit Alkalien behandelten Cellulose als einer Hydratcellulose

läßt sich stützen durch quantitative Best. des "Hydratwassers". Man erhitzt hierzu Cellulose in Form eines dünnen Papieres mit Toluol zu lebhaftem Sieden, entfernt aus der Vorlage (gewogene Menge von CaCl<sub>2</sub>) den KW-stoff und schließt aus der Gewichtszunahme des CaCl<sub>2</sub> auf den Wassergehalt der Cellulose; in einer zweiten Probe bestimmt man die hygroskopische Feuchtigkeit bei 100—105°. Durch Subtraktion beider Werte ergibt sich unter Umständen ein Plus an W. bei der

Nr.	Material	Kupfer- zahl
1	Baumwollsatin, gebleicht und ausgekocht	0,014
2	Verbandwatte	1,6
3	Mercerisierter gebleichter Baumvollsatin	0,4
4	Mercerisiertes Makogarn	1,6
5	Viscoseseide	0,8
6	Paulyseide "Glanzstoff"	0,9
7	Chardonnetseide	3,1
8	Pergament aus Baumwollsatin	1,9
9	Technisches Pergament	4,2
10	Hydrocellulose aus Baumwollsatin mit Schwefelsäure von 55%.	4,2 3,9
11	Hydrocellulose aus Baumwollsatin mit konz. Salzsäure	4,0
12	Hydrocellulose aus Baumwollsation mit 3% ig. Schwefelsaure	5,6
13	Hydrocellulose aus Verbandwatte mit 3% ig. Schwefelsäure	5,2
14	Hydrocellulose aus mercer. Baumwollsatin mit 3% ig. Schwefelsäure	8,8
15	Oxycellulose aus Filtrierpapier mit Chlorkalk	7,6
16	Oxycellulose aus Baumwollsatin mit Na-Hypochlorit u. Kohlendioxyd	34,9

Toluolprobe. So enthält mercerisierte Baumwolle mehr W. als gewöhnliche Baumwolle, mehr auch als die Hydrocellulose. Bei Umrechnung auf Moleküle erhält man für mercerisierte Baumwolle  $2C_8H_{10}O_5+H_2O$ , für Hydrocellulose  $6C_8H_{10}O_5+H_2O$ . Gewöhnliche Baumwollcellulose gibt durch Toluolbehandlung kaum mehr W. ab als bei  $100^\circ$ . — Zur qualitativen Best. des Hydratationsgrades eignet sich Chlorzinkjodlsg oder weniger gut Jod-Jodkaliumlsg. Die stark hydratisierten Cellulosen färben sich mit diesen Reagenzien schwarzblau und verlieren die Färbung nur allmählich. Paulyseide entfärbt sich dabei so viel rascher als Viscoseseide, daß die Rk. zur raschen Unterscheidung dieser beiden Kunstseiden dienen kann. Die Hydrocellulosen aber geben mit den genannten Reagenzien entweder keine oder durch W. fast momentan zerstörbare Färbungen.

Aus Reduktions- und Hydratzahlen kann man schließen, daß k. konz. Alkalien die Cellulose hydratisieren (h. verd. Alkalien bei Ggw. von Luftsauerstoff scheinen Oxycellulosen zu bilden), während SS. zwar bei hoher Konzentration zunächst auch eine hydratisierende Wrkg. ausüben, diese aber rasch gefolgt oder begleitet wird von einer hydrolysierenden Wrkg. So erklärt sich die Zwischenstellung des Pergamentes (vgl. 8 und 9 der Tabelle; Einfluß der Säurekonzentration bei 10, 11 und 12).

Die angeführten Tatsachen erlauben, unter Berücksichtigung des Färbevermögens, folgende Einteilung der Cellulosederivate: 1. Cellulose u. Hydrate: kein oder geringes Reduktionsvermögen, minimales Anfärben durch basische Farbstoffe. — 2. Hydrocellulosen und event. Hydrate: deutliches Reduktionsvermögen, minimales Anfärben durch basische Farbstoffe. — 3. Oxycellulosen u. event. Hydrate: starkes Reduktionsvermögen, starkes Anfärben durch basische Farbstoffe. — Zu 1. gehören mercerisierte Baumwolle, Pauly- und Viscoseseide, zu 3. die Chardonnetseide. Eine nähere Charakterisierung der Hydro- u. Oxycellulosen ist vorderhand noch unmöglich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4523—27. 23/11. [4/11.] 1907. Darmstadt. Techn. Hochschule. Inst. f. organ. Chem.)

James Campbell Brown, Einige Doppelferrocyanide des Calciums, Kaliums und Ammoniums. Vermischt man molekulare Mengen von Kaliumferrocyanid und Calciumchlorid in konz. wss. Lsgg., so entsteht ein weißer, krystallinischer Nd. von der Zus. K. CaFe(CN). Zur Analyse kocht man das Salz mit W. u. überschüssigem Bleichlorid, filtriert den Überschuß und das Bleiferrocyanid ab, entbleit das Filtrat und bestimmt in ihm Ca und K. Das entsprechende (NH<sub>4</sub>), CaFe(CN), erhält man durch Umsetzung des Ammoniumferrocyanids mit Chlorcalcium oder durch Kochen des K-Salzes mit einem großen Überschuß einer Ammoniumchloridlsg. 100 ccm der bei 15-17° gesättigten Lsg. des Kaliumcalciumsalzes enthalten 0,407 g, oder 1 g des Salzes löst sich in 244 g W.; 100 ccm der Ammoniumcalciumsalzlsg. enthalten 0,259 g, oder 1 Tl. des Salzes löst sich bei 15-17° in 388 Tln. W. - Für jedes Mengenverhältnis zwischen gleichzeitig anwesendem K.Fe(CN), CaCl, und NH Cl stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, unter dem sich ein dreifaches Ferrocyanid des Ca, K und NH, bildet. Ein solches Tripelsalz ist auch das von DAINS (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 727; C. 1907. II. 530) dargestellte Salz, dessen Formel K, CaFe(CN), 4(NH, ), CaFe(CN), 2H, O leicht zu der falschen Auffassung führt, daß hier konstant zusammengesetzte Salze gebildet würden, während tatsächlich das Verhältnis K: NH4: Ca ein sehr schwankendes ist. Im Gegensatz zu der Formulierung von DAINS waren alle beobachteten Salze dieser Gruppe wasserfrei. (Proceedings Chem. Soc. 23. 233. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1826-31. November 1907. Liverpool. Univ. Chem. Departm.)

Hugo Kauffmann, Fluorescenz und chemische Konstitution. Ein Vergleich seiner eigenen Präparate mit denen Hantzschs nötigt Vf., seine früheren über die Fluorescenz gemachten Angaben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2338; C. 1907. II. 306) gegenüber Hantzsch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3536; C. 1907. II. 1782) aufrecht zu erhalten. 1. Hydrochinondisulfosaures Kalium fluoresciert nicht nur in Leitfähigkeitswasser, sondern sogar in W., das auf Lackmus deutlich sauer reagiert. Um die unter gewöhnlichen Bedingungen schwache Fluorescenzerscheinung auch dem ungeübtesten Auge zugänglich zu machen, beklebt Vf. ein gewöhnliches Reagensrohr oder eines aus anderem Glase mit einem schwarzen, lichtundurchlässigen Papier u. läßt nur ein kleines, 4 mm breites u. 15 mm hohes Fensterchen auf der Mantelfläche des Rohrs und etwa 20 mm vom Boden entfernt frei. Läßt man nun durch das Fensterchen das Licht einer Hg-Lampe fallen u. blendet sonst alles störende Licht ab, so beobachtet man, von oben in das Rohr sehend, leicht die Fluorescenz einer bineingebrachten Lsg. Die Verwendung einer Blauscheibe hat Vf. für grüne, gelbe u. rote, niemals aber für violette Fluorescenz empfohlen.

2. Daß die Fluorescenzerscheinungen nicht mit einer Zers. der Substanz gedeutet werden können, geht daraus hervor, daß in einer so sorgfältig hergestellten H-Atmosphäre, daß in ihr alkal. Pyrogallollsg. mehr als 8 Stdn. unverändert blieb, verd. Sodalsg. das hydrochinondisulfosaure K farblos mit sehr starker violetter Fluorescenz wie in Luft löst, daß aber Kali- u. Natronlauge farblos oder leicht gelb mit sehr schön blauer u. ebenso kräftiger Fluorescenz wie in Luft lösen. Erwärmen der Fl. erniedrigt reversibel die Intensität der Fluorescenz stark. Die infolge von O-Aufnahme braun gewordenen Lsgg. in Soda fluorescieren nur noch ganz schwach oder gar nicht mehr. In der H-Atmosphäre halten sich die Lsgg. des Salzes sehr gut. — 3. Daß die Fluorescenz nicht von Verunreinigungen herrührt, geht daraus hervor, daß sie sich bei noch so häufigem Umkrystallisieren des Dikaliumsalzes nicht ändert, aber auch daraus, daß man auch nach einer schon von STORCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. Ref. 77) beobachteten B. ein hydrochinondisulfosaures K mit genau den gleichen Fluorescenzerscheinungen erhält. Vf. gewinnt das Salz in Anlehnung an STORCH, indem er in eine Lsg. von 100 g Kali in 400 g W. 32 g SO.

einleitet, 11 g Hydrochinon einträgt, die Lsg. allmählich unter starkem Schütteln mit 50 g HgCl, in 11 W. versetzt, vom ausgeschiedenen Hg abfiltriert, mit konz. HCl ansäuert u. einengt. Die Rk., bei der auch schon Luftsauerstoff als Oxydationsmittel dienen kann, verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4(OK)_3 + 2K_2SO_3 + 2O = C_6H_4(OK)_3(SO_3K)_2 + 2KOH.$$

- 4. Daß es aber nicht Verunreinigungen sind, welche die Fluorescenz verursachen, geht noch daraus hervor, daß auch die Salze der Sulfosäuren des p-Aminophenols und des p-Phenylendiamins bei jeder Darst. stark fluorescieren. Damit dürften alle Zweifel an die fluorogene Natur der Gruppen SO<sub>3</sub>K und SO<sub>3</sub>Na behoben sein.
- 5. Auch Hantzsch nimmt folgende Steigerung des Leuchtvermögens im Teslalicht an: Phenol, Anilin, Dimethylanilin. Sie zeigt aber die völlige Übereinstimmung von Experiment mit Auxochromtheorie, und wenn sie Hantzsch als Beweismittel gegen diese Theorie zitiert, so beweist er damit die völlige Verkennung der vom Vf. vertretenen Anschauungen. 6. Die Wrkg. einfachster Substitution ist ein Grundzug der Auxochromtheorie. Acylierung vermindert, Alkylierung steigert das Leuchtvermögen des Anilins. Damit steht in Übereinstimmung die magneto-optische Anomalie, aber auch die allgemein anerkannte Regel, daß farbige aromatische Amine infolge Acylierung die Farbe aufhellen, also schwächen, infolge Alkylierung aber vertiefen und verstärken. Der Hantzschschen Umlagerungstheorie aber steht dieser Grundsatz im Wege, und gerade deshalb sieht Vf. sich veranlaßt, gegen die übermäßige Anwendung der Umlagerungstheorie aufzutreten.

7. Der Zusammenhang von Leuchtvermögen mit Prädisposition zu Chinonbildung ergibt sich widerspruchslos auch aus der schwachen Luminescenz von Resorcin u. dem starken Leuchten von Hydrochinon. Wenn man aber die Prädisposition des Hydrochinons zu Chinonbildung mit der des besser leuchtenden Hydrochinonäthers vergleichen wollte, so müßte man sie beide als Dämpfe undissoziiert untersuchen u. nicht das Hydrochinon in wss. Lsg. ionisiert. Sicher ist, daß sich Hydrochinon

undissoziiert viel schwerer oxydieren läßt, als ionisiert.

8. Schließlich verteidigt Vf. noch seinen auf Fluorescenzerscheinungen gestützten Beweis für die Auffassung des Succinylobernsteinsäureesters als Hydrochinondicarbonsäureester. Der Ester muß fluorescieren, nachdem Vf. an Dihydroderivaten der Benzol- u. Pyridinreihe (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2944. 2946; C. 1904. II. 1211) bewiesen hat, daß sie Luminophore sind, wenn sie parallele Doppelbindungen enthalten. Der mit diesem Ester von Hantzsch verglichene Monochlorhydrochinonäther aber kann gar nicht fluorescieren, weil er zwar einen Luminophor, aber kein Fluorogen enthält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4547—55. 23/11. [2/11.] 1907.)

A. Hantzsch u. Karl Scholtze, Über farbige und farblose Formen von Silbersalzen der Halogenphenole. Vorliegende Veröffentlichung ist durch das Erscheinen der Arbeit von Torrey u. Hunter (S. 24) veranlaßt. Vff. haben im wesentlichen dieselben Resultate erhalten wie Torrey u. Hunter, darüber hinaus aber noch weitere Beobachtungen gemacht. Die Ag-Salze der halogenfreien Phenole sind farblos, aber sehr leicht zersetzlich. Die Beständigkeit wächst mit Einführung und zunehmender Zahl der Halogene, so daß Ag-Salze von Tri-, Tetra- u. Pentahalogenphenolen so beständig wie Ag-Acetat sind. Von einigen entstehen auch farbige, gelbe bis orangerote Salze, bisweilen mit Unterschieden im Wassergehalt. Die farbigen Salze entstehen immer primär durch direkte Fällung der Alkalisalze mit Ag-Nitrat u. sind in feuchtem Zustand labil, gut getrocknet aber völlig beständig. Die farblosen Salze sind stabil, lassen sich aber, wenigatens partiell, dadurch in

farbige Salze verwandeln, daß man sie aus Ammoniak- und Pyridinlsg. durch vorsichtiges Ansäuern wieder ausfällt. Chemische Unterschiede zwischen den beiden "Modifikationen" sind nicht sicher erkannt.

Die Ursache der Körperfarbe bleibt noch unerklärt, vielleicht liegt Polymerie vor: jedenfalls aber ist wahrscheinlich, daß ein Zusammenhang mit der gleichfalls noch unerklärten Erscheinung besteht, daß gerade Ag-Salze farbloser SS. häufig farbig sind. Daß die Existenz und Stabilität der farbigen Modifikationen von konstitutiven Einflüssen abhängig ist, schließen Vff. daraus, daß farbige Salze erst

bei den Dihalogen- und Trihalogenphenolen von der nebenstehenden Struktur auttreten, wanrenu z. B. 2,4-Dichlor- u. Dibromphenol farblose Salze liefern. Auch die Natur des Halogens ist von großem Einfluß auf die Körperfarbe. Die roten,

bromierten Salze sind dunkler als die gelben, chlorierten, von den jodierten aber sind bis jetzt nur farblose Salze bekannt. Beide Modifikationen nebeneinander

kommen überhaupt bis jetzt nur bei den Bromphenolsalzen vor.

Experimentelles: 1. Ag-Salze von Chlorphenolen. Die Ag-Salze der drei Monochlorphenole farblos, zersetzlich. Ag-Salz des 2,4-Dichlorphenols wohl infolge von Verunreinigungen schwach gelbstichig, unbeständig. - Dichlor-p-kresolsilber, AgC, H, OCl, = CH, · C, H, Cl, · OAg, intensiv gelb, durch Zers. an Luft und Licht sehr rasch grün. Es enthält dann ca. 25,6 statt 25,0% Cl u. löst sich nicht mehr völlig klar in Ammoniak. 2,4,6-Trichlorphenolsilber, CaH, Cla · OAg + 1 H, O, zeisiggelb, sehr beständig. Tetrachlorphenolsilber gelb, Pentachlorphenolsilber, C6Cl5.OAg, reingelb gefällt, beim Trocknen lichtorange. - 2. Ag-Salze von Bromphenolen. p-Bromphenolsilber ist farblos und läßt sich in der Dunkelkammer fast analysenrein erhalten; ebenso 2,4-Dibromphenolsilber. — 2,6-Dibrom-p-kresolsilber tritt in zwei Modifikationen auf. Das labile, orangefarbene Salz erhält man bei raschem Zusammengießen u. Durchschütteln stark abgekühlter, verd. alkoh. Lsgg. von 1 Mol. Dibrom-p-kresol in 1 Mol. NaOH und von 1 Mol. Ag-Nitrat. Man setzt dann Eiswasser zu, bis der Nd. körnig geworden ist, filtriert und wäscht auf einem kalten Saugfilter aus und trocknet möglichst rasch auf abgekühlten Tonplatten im Vakuum über P.O. Man erhält das Salz so als orangegelbes, ziemlich lange beständiges Pulver, das sich bei 100° langsam verfärbt u. sich bei 135° zersetzt. In der Regel ist es ein Trihydrat und war nur einmal, bei -6° dargestellt, ein Monohydrat, CH<sub>2</sub> · C<sub>A</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> · OAg + 1H<sub>2</sub>O. Nur durch Anrühren des schwer schmelzbaren, hydratischen Salzes mit W. oder A. war es möglich, es partiell in farbloses, anhydrisches Salz zu verwandeln. Aus dem frisch gefällten, farbigen Salz aber entsteht das stabile, farblose Salz sehr leicht, bildet nach dem Trocknen ein reinweißes Pulver und ist stets wasserfrei.

2,4,6-Tribromphenolsilber, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>8</sub>·OAg. Das primare, orangerote Salz ist amorph, ziemlich stabil und stets wasserfrei, das sekundäre, farblose Salz wird in mikrokrystallinischen Nädelchen erhalten, wenn man das mit alkoh. Lsg. gefällte, farbige Salz einige Stunden in der Fällungsflüssigkeit stehen läßt. Das aus wss. Lsg. gefällte, farbige Salz ist selbst nach vielen Wochen noch nicht rein weiß. Trocken sind beide Modifikationen unbegrenzt lange haltbar. Ein farbloses, festes Ammoniakat, C6H2Br3 · OAg, 2H3N, entsteht aus dem roten und dem farblosen Salz, die man beide zweckmäßig mit Glaspulver verreibt, beim Überleiten von trockenem NH3-Gas. Beide Ammoniakate verlieren über H2SO4 rasch wieder ihr Ammoniak und scheinen identisch. Daß bei gleichmäßiger Methylierung mit Jodmethyl in äth. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur das farblose Salz sofort reines Tribromanisol, F. 87°, liefert, das rote aber ein Prod., F. 84°, das erst nach einmaligem Umkrystallisieren bei 87° schmilzt, kann ein zufälliger Unterschied sein. Tetrabromphenolsilber, selbst bei — 70° aus Tetrabromphenol, F. 120°, dargestellt, stets farblos. Ebenso das Ag-Salz aus Tetrabrom-p-kresol, F. 209 und nur, wenn unrein, schwach rotstichig. Pentabromphenol, in w. Ammoniak gel., liefert beim Erkalten farblose Nadeln des NH<sub>4</sub>-Salzes, und dieses in alkoh. Lsg. ein völlig farbloses, sehr stabiles Ag-Salz.

3. Ag-Salze aus Jodphenolen, ausschließlich farblos. p-Jodphenolsilber, noch beständiger als die entsprechende Br-Verb. Dijod-p-kresol, durch Jodierung des p-Kresols in ammoniakalischer Lsg. mit 2 Mol. Jod gewonnen, schmilzt bei 61,5°. Das Ag-Salz ist sehr beständig, ebenso das 2,4,6-Trijodphenolsilber, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>J<sub>3</sub>·OAg.

Die Thalliumsalze aus Dibromkresol und Tribromphenol wurden nur in der farblosen Form erhalten, erst amorph ausfallend, dann in lange Nadeln übergehend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4875—83. 7/12. [21/11.] 1907.)

LEIMBACH.

James Walker und Heather Henderson Beveridge, p-Toluidinmonohydrat. p-Toluidin krystallisiert aus W. oder verd. A. als Monohydrat, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N·H<sub>3</sub>O, F. ca. 41,5°, das der wasserfreien Base sehr ähnlich ist. Es verwittert an der Luft, während umgekehrt die wasserfreie Verb. W. aus feuchter Luft unter B. des Monohydrates aufnimmt. Der Wasserdampfdruck über dem Monohydrat ist bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr halb so groß wie der des W. Bis zum F. des Hydrates hinauf verbindet sich p-Toluidin bei jeder Temperatur mit W. zum Monohydrat. Die Best. der Hydratationswärme beim Zusammengeben der fein verteilten, wasserfreien Base mit einer gesättigten wss. Lsg. von p-Toluidin ergab ca. 20 Cal. per 1 g Base (nach Van't Hoff berechnet 29 Cal.). (Proceedings Chem. Soc. 23. 236. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1797—1802. November 1907. Dundee. Univ. College.)

Irma Goldberg, Über Phenylierung von primären aromatischen Aminen. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1691; C. 1906. II. 40.) Der Inhalt vorliegender Arbeit ist zum größten Teil in dem D. R. P. 187870 (C. 1907. II. 1465) enthalten. Nachzutragen ist folgendes. — Verfasserin verwahrt sich dagegen, daß sie in der Arbeit von Laube (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3562; C. 1907. II. 1417), der die von ihr aufgefundene Rk. zur Darst. von Triphenylaminderivaten (Goldberg u. Nimerovsky, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2448; C. 1907. II. 243) auf einen speziellen Fall angewandt hat, nicht zitiert wurde. — An Stelle des fertigen Kupferjodürs oder eines Gemisches von Cu und J ist es geeigneter, ein Gemisch von KJ u. Cu als Katalysator anzuwenden; die Kondensationen verlaufen dann glatter, und die Ausbeuten sind höher; auch ist es zweckmäßig, statt von den freien Aminen, von ihren Acetylderivaten auszugehen.

Experimenteller Teil. (Ausgeführt von Frl. C. Sissoew.) Diphenylamin aus Acetanilid, Ausbeute  $60^{\circ}/_{0}$  der Theorie. — 4-Tolylanilin (Phenyl-p-toluidin),  $C_{12}H_{15}N$ , mit HNO<sub>3</sub> blaue Färbung, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, entsteht durch Verseifung des aus Acetyl-p-toluidin gewonnenen Acetylphenyl-p-toluidins,  $C_{15}H_{15}ON$ ; aus A. graue Kryställchen, F.  $52^{\circ}$ , ll. in A. und Ä. Die schließliche Ausbeute an reiner Base beträgt bei Anwendung von Kupferjodür  $33^{\circ}/_{0}$ . — 2,4-Xylylanilin (Phenyl-m-xylidin),  $C_{14}H_{15}N$ , aus A. etwas rötliche Krystalle, F.  $43^{\circ}$ , entsteht durch Verseifung des aus Acetyl-m-xylidin bei Anwendung von KJ u. Cu als Katalysator in  $80^{\circ}/_{0}$  Ausbeute gewonnenen Acetyl-2,4-xylylanilins,  $C_{18}H_{17}ON$ , aus verd. A. farblose Krystalle, F.  $115^{\circ}$ . — m-Nitrodiphenylamin (Phenyl-m-nitranilin),  $C_{12}H_{10}O_{2}N_{2}$ . F.  $112^{\circ}$ , Ausbeute  $80^{\circ}/_{0}$  der Theorie; in verd. Mineralsäuren swl., in konz.  $H_{2}SO_{4}$ -Lsg. fast farblos; auf Zusatz von HNO<sub>3</sub> violett. — o-Nitrodiphenylamin (Phenyl-o-nitranilin),  $C_{13}H_{10}O_{2}N_{2}$ , aus A. orangegefärbte, rhombische Blättchen; Ausbeute 75— $80^{\circ}/_{0}$  der Theorie. — p-Nitrodiphenylamin (Phenyl-p-nitr-

anilin),  $C_{19}H_{10}O_2N_2$ , aus A. orangerote Blättchen, F. 133°; in verd. Mineralsäuren fast unl.; in konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe; mit HNO<sub>3</sub> färbt sich das Prod. zuerst blau, dann grün; mit wss. NaOH erhält man scharlachrote Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4541—46. 23/11. [4/11.] 1907. Berlin. Techn.-chem. Inst. der Techn. Hochsch.)

John Norman Collie u. Edwin Rodney Chrystall, Die Bildung von Orcinderivaten aus Natriumacetessigester durch Einwirkung von Hitze. Erhitzt man 78 g Acetessigester mit Natriumäthylat (aus 4,6 g Na u. 50 ccm A.) in einem Destillierkolben, so gehen Essigester und A. über, während ein orange gefärbter, zäher Rückstand im Kolben bleibt, der nach dem Abkühlen mit HCl eine krystallinische Substanz neben einem Öl liefert. Von dem festen Körper werden 7-8 g erhalten; er bildet farblose Nadeln aus Bzl., F. 168-169°, von der Zus. C18 H18 O6; er ist l. in Alkali mit hellgelber Farbe, die beim Erwärmen schwächer wird; nun fällt aus dieser Leg. durch eine S. eine gelbe, amorphe Substanz von hohem Mol.-Gew., welche durch sehr schwaches Alkali purpur gefärbt wird; überschüssiges Alkali oder SS. heben die Farbe wieder auf. NH3 oder Essigsäureanhydrid verändern C18 H18 O8 nicht, ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure reagiert sehr lebhaft, ohne daß ein Nitroprod. erhalten werden kann. Brom in Eg. erzeugt die Verb. CtaH15O6Br3; gelbe Krystalle aus A. + etwas HCl, F. 182,5°; wird beim Kochen mit A. zers. unter Abspaltung von Brom. Beim Kochen von C16H16O6 mit Barytwasser entstehen A., Bariumacetat u. -carbonat; die Menge des letzteren entspricht 2CO, auf C16H16O6. 93% ig. H2SO4 löst mit tief oranger Farbe, welche beim Erhitzen wieder verschwindet; bei 130° beginnt eine CO<sub>2</sub>-Entw., welche bei 140° sehr lebhaft wird; die abgespaltene Kohlensäure entspricht 1 CO2 auf C16H16O6. Gießt man diese schwefelsaure Lsg. in W., so scheidet sich eine feste Substanz ab, welche farblose Nadeln aus A., F. 250°, bildet, die Zus. C11H10Os. H2O hat und identisch ist mit dem Dimethylumbelliferon, das PECHMANN und COHEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2188) durch Kondensation von Orcin und Acetessigester erhielten.

PECHMANN und COHEN haben dem Dimethylumbelliferon in Analogie mit der sicher bewiesenen Konstitution des entsprechenden Resorcinderivats (I.) die Formel II. gegeben. Neben dieser sind aber noch zwei weitere Formeln möglich, von denen aber IV. ausscheidet, da man beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz, (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Ba, erhält, das aus einem Pyron kaum zu erwarten ist. Für die Auswahl zwischen II. und III. kann ein sicherer Beweis nicht erbracht werden.

Da aber I. mit  $H_8SO_4$  eine blau fluorescierende Lsg. und mit NaOH eine schwach gelbliche, blau fluorescierende Lsg. gibt, das Dimethylumbelliferon indessen ohne Fluorescenz l. ist und eine intensiv gelbe alkal. Lsg. liefert, so wäre III. ein gewisser Vorrang einzuräumen. Aus dieser Formel ließe sich unter Berücksichtigung der angeführten Rkk. für  $C_{16}H_{16}O_6$  die Formel V. ableiten.

$$IV. \begin{array}{c} CH_{s} & C & CH_{s} \\ \hline \\ OH & CO \\ \hline \\ OH & CO \\ \hline \\ CO & C & CO \\ \hline \\ C$$

Dimethylumbelliferon wird weder beim Kochen mit Natriumäthylat oder Alkalien,

noch beim Schmelzen mit Kalium bei 180–200° verändert. Die Oxydation mit Permanganat liefert nur Oxalsäure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat,  $C_{13}H_{12}O_4 = C_{11}H_9O_3(C_9H_3O)$ , Krystalle aus A., F. 198°. Methylsulfat erzeugt den Methyläther,  $C_{11}H_9O_3 \cdot CH_8$ , weiße Nadeln, F. 146°, welcher erst nach langem Kochen von NaOH gel. wird; 93°/0ig.  $H_2SO_4$  spaltet in der Hitze die Methylgruppe ab. (Proceedings Chem. Soc. 23. 231–32. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1802–6. Nov. 1907. London. Univ. College. Organ.-chem. Lab.)

John Norman Collie, Derivate der multiplen Ketengruppe. Die Gruppe ·CH. ·CO., welche Ketengruppe genannt werden soll, erteilt solchen Körpern, die sie mehrfach enthalten, einen sehr hohen Grad von Reaktionsfähigkeit, so daß alle Formen chemischer Umsetzung, wie Anlagerung u. Abspaltung von W., Oxydation und Reduktion, Polymerisation und Kondensation vielfach schon bei gewöhnlicher Temperatur eintreten. Die Prodd. dieser Umwandlungen sind nun aber häufig nahe verwandt mit Gruppen von Verbb., die im Pflanzenreich weit verbreitet sind, wonach der Schluß zulässig erscheint, daß unter allen Laboratoriumsrkk. die der multiplen Ketenderivate unter Bedingungen verlaufen, die den Lebensbedingungen der Pflanzen am nächsten stehen, schon insofern, als diese von engen Temperaturgrenzen abhängig sind. Eine weitere Analogie kann auch darin gefunden werden, daß die Pflanzen unter dem Einfluß von Licht und Protoplasma zunächst hochmolekulare Verbb. bilden, durch deren Abbau die einfacheren Stoffe entstehen, und daß ebenso die Kondensationsprodd, der multiplen Ketenderivate leicht abgebaut werden können. Der Einw. des Lichtes würde beim Laboratoriumsvers. die der stillen elektrischen Entladung entsprechen (Journ. Chem. Soc. London 87, 1548; C. 1905, II. 1663).

Die Mannigfaltigkeit der Veränderungen dieser Verbb. wird am Beispiel der Tetraacetsäure, H(CH<sub>3</sub>CO)<sub>4</sub>OH, in den Übergängen in Dehydracetsäure und Diacetylaceton und über letzteres hinaus, in Dimethylpyron, Orcin, Lutidon, in Naphthalin- und Isochinolinderivate gezeigt. Die B. von Orcin aus Diacetylaceton in Ggw. starker Basen oder die von Pyron in Ggw. von SS. könnte so erklärt werden, daß Säuren die B. des Systems I., Basen die des Systems II. begünstigen. Einen I. CH<sub>3</sub>·C(OH)=CH·CO·CH:C(OH)·CH<sub>3</sub> II. CH<sub>3</sub>·C(OH):CH·C(OH):CH·C(OH):CH<sub>4</sub>

gleichen Unterschied weist die Dehydracetsäure (Journ. Chem. Soc. London 91. 787; C. 1907. II. 38) auf, da sie mit Schwefelsäure eine Pyroncarbonsäure, mit Alkali eine isomere Orcincarbonsäure liefert. Die Hauptwrkg. der hydrolysierenden Agenzien besteht aber im Abbau: so zerlegt starkes, wss. Alkali Dehydracetsäure, Diacetylaceton u. Dimethylpyron in Essigsäure und Aceton; bei der Hydrolyse mit Schwefelsäuren verschiedener Konzentration erhält man aus Dehydracetsäure Triacetsäurelacton und Acetylaceton als Zwischenprodd. Bemerkenswert ist ferner die Leichtigkeit, mit welcher aus diesen Verbb. Kohlendioxyd abgespalten wird. Hierher gehört auch der Übergang der aus Acetessigester entstehenden Verb. C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (vgl. vorsteh. Ref.) in Dimethylumbelliferon.

Die für sich farblose Verb. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> gibt mit Alkali eine gelbe Verb., welche beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali wieder fast farblos wird; säuert man nun die Lsg. an u. extrahiert mit Ä., so erhält man die freie Säure (I.), welche beim Erhitzen unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung in eine nach Thymol riechende Substanz (II.) übergeht,

und welche bei der Reduktion mit Phosphor u. Jod geringe Mengen Cymol liefert.

Läßt man diese S. in schwach alkal. Lsg. an der Luft stehen, so färbt sie sich unter Sauerstoffaufnahme dunkelrot, wobei ein dem Brasilin ähnlicher Farbstoff entsteht, der der sauer gemachten Lsg. durch Ä. entzogen werden kann; er bildet ein gelbrotes Pulver von der Zus.  $C_{22}H_{21}O_{11}$ , l. in W. mit gelber Farbe, welche durch Alkali sofort in Cherryrot übergeht; Zinkstaub entfärbt die alkal. Lsg., die ihre Farbe beim Schütteln mit Luft wieder gewinnt. Der Farbstoff färbt Seide und Baumwolle nur nach dem Beizen.

Schließlich kann auch eine einfache Beziehung zwischen den multiplen Ketenverbb. und den Zuckern gefunden werden, indem letztere durch Addition von W. an die Enolformen der ersteren aus diesen hervorgehen können; so kann auch aus Pyron eine Pentose abgeleitet werden. Da aber die multiplen Ketenderivate in verschiedener. Richtung enolisieren können, so kann die Anlagerung von W. auch zu einer Anhäufung von Sauerstoff auf der einen Seite des Moleküls führen, was die Abspaltung von Kohlendioxyd veranlassen würde, während die andere Seite der Kohlenstoffkette KW-stoffcharakter annehmen und den Hauptbestandteil der Fettsäuren hergeben würde. (Proceedings Chem. Soc. 23. 230—31. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1806—13. Nov. 1907. London. Univ.-College. Orgchem. Lab.)

W. Borsche, Über die Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und p-Oxyazoverbindungen. (IV. Abhandlung.) Über die Kondensation von Nitroderivaten des Phenylhydrazins mit Chinonen und Chinonoximen der Benzolreihe. (Fortsetzung von Borsche, Liebigs Ann. 343. 176; C. 1906. I. 836.) Die von Zincke aufgefundene Methode zur Darst. von p-Oxyazoverbb. der Naphthalinreihe aus α-Naphthochinonen und primären aromatischen Hydrazinen hat sich bisher noch nicht auf die p-Chinone der Benzolreihe übertragen lassen. Da nun Vf. früher gefunden hat, daß sich ganz allgemein primäre Hydrazine mit Chinonen zu Oxyazoverbb. vereinigen lassen, wenn das Hydrazinwasserstoffatom durch einen Säurerest, also einen negativen Substituenten ersetzt ist, versuchte Vf. mit Erfolg, das Phenylhydrazin dadurch in gewünschter Weise reaktionsfähig zu machen, daß er den negativen Charakter des Phenylrestes durch Einführung negativer Substituenten steigerte. Es gelang in der Tat, auch die Chinone der Benzolreihe mit Nitroderivaten des Phenylhydrazins zu p.Oxyazoverbb. zu vereinigen, doch zeigte sich, daß die Stellung der Nitrogruppen von wesentlichem Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist. o-Nitrophenylhydrazin läßt sich leicht mit Chinonen u. deren Monoximen kombinieren, p-Nitrophenylhydrazin reagiert nur mit den Oximen einigermaßen glatt, m-Nitrophenylhydrazin reagiert überhaupt nicht in gewünschter Weise, sondern wird oxydiert. Noch sehr viel glatter als o-Nitrophenylhydrazin verläuft die Kondensation mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin, während merkwürdigerweise 2.4.6-Trinitrophenylhydrazin nicht reagierte. Die Kondensationsprodd. der Chinone mit o-Nitrophenylhydrazin sind identisch mit den Verbb. aus diazotiertem o-Nitroanilin mit den Phenolen und sind demnach als p-Oxyazoverbb. (z. B. NO. CaH. N: N. CaH. OH), nicht als Chinonhydrazone, aufzufassen. Für die Prodd. aus den Chinonoximen scheint dagegen die Chinonoximhydrazonkonstitution (I) zuzutreffen, da sie weder die Eigenschaften von  $\beta$ -Phenylhydroxylaminen zeigen

I. 
$$NO_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N$$
 NOH II.  $NO_3 \cdot C_6H_4 \cdot N = N$  NHOH.

(vgl. II.), noch sich gut zu Azoxyverbb. oxydieren lassen, bei der Oxydation dagegen wie die Chinonmonoxime selbst leicht in Nitroazokörper übergehen.

Experimenteller Teil. I. Oxyazoverbb. 2'-Nitrobenzolazo-4-oxybenzol, (NO<sub>2</sub>)<sup>2</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N: NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sup>4</sup>. Aus 1,8 g o-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in 20 ccm

W. + wenig HCl beim Schütteln mit einer Lsg. von 1 g Chinon in 20 ccm A. unter Eiskühlung. Dunkelrote Nädelchen aus verd. Methylalkohol. F. 162-163°. Identisch mit einem Vergleichspräparat aus Phenol und o-Nitrodiazobenzol. Bei der Darst. dieses Vergleichspräparates entstand als Nebenprod. das in A. fast unl. 1,3-Di(-o-nitrobenzolazo-)4-oxybenzol,  $C_{18}H_{12}O_5N_6 = C_6H_8(N - NC_6H_4 \cdot NO_2)_1^{1.3}(OH)^4$ . Dunkelbraune Nädelchen aus Eg. F. 203º. 2'-Nitrobenzolazo-3-methyl-4-oxybenzol,  $C_{13}H_{11}O_3N_5 = (NO_2)^2C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_8(CH_8)^8(OH)^4$ . Aus 1,2 g Toluchinon u. 1,8 g o-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat wie oben. Orangerote Krystallwarzen aus Bzl. oder verd. Methylalkohol. F. 111-112°. Ein damit identisches Prod. wurde erhalten aus 5 g o-Nitroanilin durch Diazotierung u. Kuppelung mit 3,6 g o-Kresol in 50 ccm A. beim Versetzen mit 25 g Natriumacetat in W. Hierbei entstand als Nebenprod. Di-(o-nitrobenzolazo-)o-Kresol. Dunkelbraune Nädelchen aus sd. Eg., wl. in Eg. F. 258-260°. 2'-Nitrobenzolazo-2-methyl-5-isopropyl-4-oxybenzol,  $C_{16}H_{17}O_8N_8 = (NO_9)^3C_6H_4 \cdot N = NC_6H_9(CH_9)^2(OH)^4(C_8H_7)^5$ . Aus 1,6 g Thymochinon in 50 ccm A. mit 1,8 g salzsaurem o-Nitrophenylhydrazin in 25 ccm W. Rote Nädelchen aus Methylalkohol. F. 145°. Entsteht auch aus 5 g Thymol in 75 ccm A. mit der äquivalenten Menge o-Nitrophenyldiazoniumchlorid in 50 ccm W. Auch hier entsteht als Nebenprod. eine Disazoverb. Schwarzbraune Nädelchen aus Eg. Zers. sich bei 179-180°. Aus Benzochinon und p-Nitrophenylhydrazin ließ sich kein Azophenol erhalten.

2,4-Dinitrophenylhydrasin. 6,5 g Hydrazinsulfat werden mit 25 ccm 20% iger Kalilauge gekocht, nach dem Erkalten mit 50 ccm A. versetzt u. mit der filtrierten Lsg. 5 g Dinitrochlorbenzol erhitzt. 2',4'-Dinitrobenzolazo-4-oxybenzol, C<sub>19</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> = (NO<sub>9</sub>)<sub>2</sub><sup>2,4</sup>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sup>4</sup>. Aus 1 g Dinitrophenylhydrazin mit der berechneten Menge Salzsäure in 60 ccm sd. A. und 0,5 g Chinon in 10 ccm h. A. Braune Nadeln aus A. + W. F. 185–186°, sll. in A., ll. in Alkalien mit blaustichig roter Farbe. 2',4'-Dinitrobenzolazo-3-methyl-4-oxybenzol, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> = (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2,4</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>. N=NC<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>8</sub>)<sup>3</sup>(OH)<sup>4</sup>. Entsteht analog aus 1,2 g Toluchinon und 2 g Dinitrophenylhydrazin. Orangefarbiges Pulver aus verd. A. F. 127–128°, nach vorheriger Sinterung, ll. in Alkali mit purpurroter Farbe. 2',4'-Dinitrobenzolazo-2-methyl-5-isopropyl-4-oxybenzol,C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>=(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2,4</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>5</sub>)<sup>2</sup>(OH)<sup>4</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sup>5</sup>. Aus äquimolekularen Mengen Dinitrophenylhydrazin u. Thymochinon. Dunkelrote flache Nadeln aus A. F. 179–180°, l. in Natronlauge mit violettblauer Farbe.

II. Chinonoximnitrophenylhydrazon. Chinonoxim-o-nitrophenylhydrazon,  $C_{12}H_{10}O_8N_4 = (NO_2)^2C_8H_4 \cdot NH \cdot N - C_6H_4 - NOH$ . Aus 3,8 g o-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat in 50 ccm W. mit 2,5 g Chinonoxim in 25 ccm A. unter Kühlung. Dunkelrote Nädelchen aus A., unl. in W., wl. in Ä. u. Bzl., zll. in A. u. Eg. Verändert sich beim längerem Erhitzen mit A. oder leichter mit Eg. unter B. von Di-(o-nitrobenzolazo-)azoxybenzol (siehe unten). Rotbraun löslich in Natronlauge unter Veränderung. Unverändert l. in rauchender Salzsäure oder konz.  $H_2SO_4$  mit blutroter Farbe. Benzoylchinonoxim-o-nitrophenylhydrazon,  $C_{10}H_{14}O_4N_4 = (NO_2)^2C_6H_4 \cdot NH \cdot N - C_6H_4 - NOCO \cdot C_6H_5$ . Aus 0,7 g Benzoylchinonoxim in 35 ccm h. A. mit 0,5 g o-Nitrophenylhydrazin in verd. Salzsäure. Zinnoberroter Nd., unl. in den üblichen Lösungsmitteln. F. über 300°. 4,4'-Di-(o-nitrobenzolazo-)azoxybenzol,  $C_{24}H_{10}O_5N_8$  (III.). Aus Chinonoxim-o-nitrophenylhydrazon beim Lösen in sd. Eg.

Dunkelgelbe Nädelchen, unl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in Alkali. F. 258° unter Zers. nach vorheriger Dunkelfärbung. 2',4'-Dinitroazobenzol.  $C_{12}H_8O_4N_4 = (NO_3)^2C_6H_4N - NC_6H_4(NO_3)^4$ . Aus 1 g Chinonoxim-o-nitrophenylhydr-

azon beim Eintragen in 20 ccm Eg. + 5 ccm HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) u. Erhitzen. Orangerote Nadeln oder Blättchen aus A. F. 131—132°. Entsteht auch in alkal. Lsg. mit  $H_3O_2$ . Toluchinon-2-oxim-5-(o-nitrophenyl)hydrazon,  $C_{18}H_{19}O_3N_4 = (NO_3)^3C_6H_4$ . NH·N= $C_6H_3(CH_3)$ =NOH. Aus Nitroso-m-kresol mit der äquivalenten Menge o-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat. Rotes Pulver, swl. in A., Bzl., Eg. Liefert beim Kochen mit Eg. u. etwas konz. HNO<sub>3</sub> anscheinend 3-Methyl-2',4-dinitroozobenzol,  $(NO_3)^2C_6H_4$ ·N= $NC_6H_8(CH_8)^8(NO_2)^4$ . Dunkelgelbe Blättchen aus A. F. 128°. Thymochinon-2-oxim-5-(-o-nitrophenyl-)hydrazon,  $C_{16}H_{18}O_3N_4 = (NO_3)^2C_6H_4NH$ ·N= $C_6H_8(CH_8)^9(C_8H_7)^6$ =NOH. Aus 0,5 g Nitrosothymol in 20 ccm A. und 0,5 g o-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in 10 ccm W. beim Erwärmen. Dunkelrote Nädelchen mit grünem Oberflächenschimmer. F. 218—220° unter Schäumen.

Chinonoxim reagiert mit p-Nitrophenylhydrazin offenbar ebenso wie mit o-Nitrophenylhydrazin, doch wurde die anscheinend sehr empfindliche Verb. nicht rein dargestellt. Benzoylchinonoxim-p-nitrophenylhydrazon, C10H14O4N4 = (NO9)4. C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>NH·N=C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>=NOCO·C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>. Aus äquimolekularen Mengen Benzoylchinonoxim und p-Nitrophenylhydrazin. Rotbraune Blättchen, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. F. über 260°. Chinonoxim-2,4-dinitrophenylhydrazon, C<sub>13</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub> = (NO<sub>9</sub>)<sub>2</sub><sup>2</sup>(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>NH·N=C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>=NOH. Aus 2 g Dinitrophenylhydrazin in 120 ccm A. mit der berechneten Menge HCl und 1,25 g Chinonoxim in h. A. Dunkelrotes Krystallpulver. F. 214-215°, l. in sd. Eg., l. mit rotstichig blauer Farbe in verd. NaOH. Liefert beim Kochen mit Eg.-HNO. 2,4,4'-Trinitroazobenzol. Toluchinon-2-oxim-5-(2,4-Dinitrophenyl-)hydrazon,  $C_{18}H_{11}O_5N_5 = (NO_9)_8^{24}C_6H_8NH\cdot N = C_8H_8$ (CH<sub>s</sub>)\_NOH. Aus Nitroso-m-kresol und 2,4-Dinitrophenylhydrazin in analoger Weise. Blaurotes Krystallpulver, swl. in Chlf. und Eg., ll. in Alkali. Zers. sich bei 222-2239. Liefert mit Eg.-HNO, in der Wärme 3-Methyl-4,2',4'-trinitroazobenzol, (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N—NC<sub>8</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>8</sub>)<sup>9</sup>(NO<sub>3</sub>)<sup>4</sup>. Rotbraune Nädelchen aus Aceton. F. 164-165°, wl. in A. Thymochinon - 2 - oxim - 5 - (2,4-Dinitrophenyl-)hydrazon,  $C_{16}H_{16}O_8N_8 = (NO_9)_8^{9.4}C_6H_8NH\cdot N = C_6H_9(CH_8)(C_8H_7) = NOH$ . Aus Nitrosothymol u. Dinitrophenylhydrazin beim Erwärmen. Dunkelrote Nädelchen, unl. in A. u. A., wl. in Chlf. u. Eg. Zers. sich bei 249-250°. 3-Methyl-6-isopropyl-4,2',4'-trinitroazobenzol,  $C_{18}H_{15}O_8N_6 = (NO_3)_3^{24}C_6H_3N = NC_6H_3(CH_3)^8(NO_3)^4(C_8H_7)^6$ . kochen von 1 g Thymochinonoximdinitrophenylhydrason mit 28 ccm Eg. u. 2 ccm HNO. (D. 1.4). Rote Nadeln aus Aceton, l. in Chlf, wl. in A. F. 198°. (LIEBIGS Ann. 357, 171-91, 21/11, [23/8.] 1907. Göttingen. Allgemein. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

P. Van Romburgh, Über das Lupeol. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3442; C. 1904. II. 1307.) Durch die Publikation von Jungfleisch und Leroux (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1435; C. 1907. II. 810) veranlaßt, hat Vf. seine früheren Verss. wiederholt und Lupeol (aus Bresk) mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat erhitzt. Hierbei erhielt er wiederum Lupeolacetat vom F. 212—213°. Dieses verschiedene Verhalten des Lupeols aus Bresk und desjenigen aus Palaquium Treubii veranlaßte den Vf., den Einfluß der Hitze auf das Lupeol aus Bresk zu studieren, wobei er feststellte, daß auch bei 190° eine Abspaltung von W. nicht stattfindet. Zur Erklärung der eigenartigen Erscheinungen, welche das Lupeol beim Schmelzen zeigt, nimmt Vf. an, daß letzteres sich in der Hitze in eine andere Modifikation verwandelt, eine Annahme, die durch die Unterss. von Jaeger ihre Bestätigung fand. Die beiden heteromorphen Modifikationen dürften sich im Zustande der Enantiotropie befinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 926—29. [25/11.\* 1907.].)

Alex. Mc Kenzie u. Hermann August Müller, Racemisierung durch Alkali, das zur Spaltung der r-Mandelsäure in ihre optisch aktiven Isomeren angewendet wird. Bei der fraktionierten Verseifung des l-Menthyl-r-mandelsäureesters wurde

gelegentlich an Stelle des zu erwartenden Gemisches von r- u. d-Mandelsäure ein linksdrehendes Prod. erhalten, dessen B. bereits früher auf Racemisierung des primär gebildeten, rechtsdrehenden zurückgeführt wurde (vgl. MC KENZIE, THOMPSON, Journ. Chem. Soc. London 91, 789; C. 1907. II. 238). In vorliegender Unters. wird nun gezeigt, daß neben der fraktionierten Hydrolyse stets Racemisierung des zunächst gebildeten aktiven Salzes eintritt. Ist nun das einwirkende Alkali sehr verd, so tritt die Racemisierung gegen die Hydrolyse stark zurück, und das entstehende Salzgemisch ist in Übereinstimmung mit der größeren Verseifungsgeschwindigkeit des l-Menthyl-d-mandelsäureesters rechtsdrehend. Dagegen wird bei konz. Alkali das d-mandelsaure Salz racemisiert, während das noch vorhandene Estergemisch allmählich reicher an l-Menthyl-l-mandelsäureester wird, so daß schließlich, wenn bei weiter fortgeschrittener Rk. die Konzentration des Alkalis für eine völlige Racemisierung zu gering geworden ist, l-mandelsaures Salz im Überschuß vorhanden sein kann. Ähnliche Resultate werden mit l-Bornyl-r-mandelsäureester erhalten, der bisher allgemein bei der unvollständigen Verseifung mit alkoh. KOH in anormaler Weise linksdrehendes Kaliumsalz lieferte.

Experimentelles. Erhitzt man 145 g l-Menthyl-r-mandelsäureester auf einem Wasserbade zum Schmelzen, fügt 46,3 ccm einer w., alkoh. Lsg. von KOH (1 ccm = 0,45 KOH) hinzu, schüttelt das Gemisch kräftig durch, erhitzt 5 Stdn. lang unter Rückfluß auf 100° und nach 24 Stdn. weitere 2 Stdn., so erhält man nach dem Abdestillieren des A., Zusatz von W. und Abtreiben der unveränderten Ester und des Menthols eine Kaliumsalzlsg., aus welcher nach dem Ansäuern mit Mineralsäure mittels Ä. ein Gemisch von r- und l-Mandelsäure isoliert werden kann. Letztere kann nach MC KENZIE und MARCKWALD durch fraktionierte Krystallisation der freien SS., dann der Mg-Salze und schließlich der Cd-Salze in reinem Zustande isoliert werden. Aus dem unverändert gebliebenen Estergemisch kann man durch vollständige Verseifung je nach den Reaktionsbedingungen fast inaktive bis relativ stark linksdrehende Kaliumsalze gewinnen. Aus diesen Verss. ergibt sich, daß neben der Konzentration des Alkalis auch höhere Temperatur u. längeres Erwärmen die Racemisierung fördern. Zur Gewinnung von d-Mandelsäure löst man dieselbe Menge Ester in 1500 ccm A. und setzt 20,8 g KOH, in 500 ccm A. gel., tropfenweise im Laufe von 5 Stdn. unter beständigem Umrühren hinzu; nach 48 Stdn. ist die Mischung neutral u. wird dann in der eben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Das unverändert gebliebene Estergemisch verhält sich wie im ersten Fall. - Die normale fraktionierte Verseifung des l-Bornyl-r-mandelsäureesters gelingt, wenn man 30 g Ester in 1000 ccm A. löst und die Hälfte des zur Hydrolyse nötigen KOH in 200 ccm A. im Laufe 1 Stde. unter Umrühren hinzufügt; nach 4-stdg. Stehen ist die Leg. neutral u. liefert beim Aufarbeiten ein rechtsdrehendes Gemisch, während die unverändert gebliebenen Ester unter denselben Bedingungen ein stärker linksdrehendes liefern. (Proceedings Chem. Soc. 23. 234, 4/11, 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1814-20. November 1907. London, E. C. BIRKBECK College.) FRANZ.

Arthur Richard Smith u. Jocelyn Field Thorpe,  $\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -phenylacetessig-säureäthylester. Im Gegensatz zum  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan- $\gamma$ -phenylbuttersäureäthylester (Journ. Chem. Soc. London 89. 1906; C. 1907. I. 728) läßt sich das entspr. Keton, der  $\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -phenylacetessigsäureester, durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht zu einem Naphthalinderivat kondensieren. Es entstehen vielmehr Substanzen, welche denen ähnlich sind, die in großer Menge als Nebenprodd. bei der Umwandlung von  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan- $\gamma$ -o- u. p-tolylbuttersäureester in Naphthalinderivate erhalten werden (Journ. Chem. Soc. London 91. 1687; C. 1907. II. 2053) u. über die später zusammen berichtet wird. Zur Darst. des  $\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -phenylacetessigsäureäthylesters fügt man, entsprechend der Gleichung:

## $C_6H_6CH_2 \cdot COCl + 2CN \cdot CHNa \cdot CO_2C_2H_5 = C_6H_6CH_2CO \cdot CNa(CN) \cdot CO_2C_2H_5 + CN \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + NaCl$

zu 2 Mol. trockenen Natriumcyanessigester, in A. suspendiert, 1 Mol. Phenylacetylchlorid, schüttelt nach 1 Stde. mit W. und trennt die äth. Schicht ab. Das W. löst die beständige Na-Verb. des Kondensationsprod., das durch HCl als schweres Öl abgeschieden wird; man nimmt mit A. auf, trocknet u. destilliert im Vakuum: C18H13O8N = C6H5 · CH2 · CO · CH(CN) · CO2C2H6 bildet farblose Prismen aus A., F. 26°, Kp20. 178°; gibt mit FeCl3 in alkoh. Lsg. eine tiefrote Färbung, ist stark sauer, zers. Carbonate u. liefert Salze, die aus W. umkrystallisiert werden können. Das Na- u. K-Salz scheiden sich aus W. durch überschüssiges Alkali oder Alkalicarbonat ölig aus; das NH4-Salz, NH4-C18H19O8N-H2O, erhält man aus 20 g des Esters, in 150 ccm W. von 50° suspendiert, und einem Überschuß an NH<sub>8</sub> beim Abkühlen in Nadeln, welche bei 100° neben dem W. auch NH3 verlieren; das Ag-Salz, Ag·C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N, ist ein weißer Nd. — α-Cyan-γ-phenylacetoacetanilid, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub> O.N. = C.H. CH. CO. CH(CN). CO. NH. C.H. aus dem Ester bei kurzem Erhitzen mit überschüssigem Anilin, farblose Nadeln aus A., F. 145°; gibt mit FeCl<sub>s</sub> in A. eine tiefrote Färbung; l. in wss. Alkali; verd. H2SO4 spaltet in Anilin, Malonsäure und Phenylessigsäure. — 4-Cyan-1-phenyl-3-benzylpyrazolon, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>8</sub> =

 $C_8H_5 \cdot N < CO \cdot CH \cdot CN$   $N : C \cdot CH_7 \cdot C_8H_5$ , entsteht beim Kochen des Esters mit Phenylhydrazin in

Eg., farblose Tafeln aus A., F. 173°.

Erhitzt man das oben erwähnte NH<sub>4</sub>-Salz bei 29 mm schnell auf 150°, bis die Gasentw. aufhört, so erhält man einen erstarrenden Rückstand, der nach dem Aufstreichen auf Ton durch verd. wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in zwei Teile zerlegt wird; der unl. Teil ist Phenylacetamid, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON, Tafeln aus W., F. 155°, da bei der Hydrolyse mit wss. KOH Phenylessigsäure entsteht. Aus der Sodalsg. fällt eine S. eine Verb. C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Blättchen aus A., F. 167°, welche ihrer Zus. nach α-Cyan-γ-phenylacetoucetamid sein kann, wenngleich die Hydrolyse zu Phenylessigsäure und Malonsäure verhältnismäßig schwer erfolgt; FeCl<sub>2</sub> färbt tiefrot.

Während die Na-Verb. des α-Cyan-γ-phenylacetessigsäureäthylesters nicht mit Alkyljodiden reagiert, kann die Ag-Verb. in trockenem A. mit C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>J zu einem Äthylderivat umgesetzt werden, das nun trotz des konstanten Kp. ein Gemisch der beiden Isomeren: α-Cyan-γ-phenyl-α-äthylacetessigsäureäthylester, C<sub>B</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CO· C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CN)·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, u. α-Cyan-β-athoxy-γ-phenylcrotonsäureäthylester, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>· C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>): C(CN)·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ist. Das bei Kp<sub>20</sub>. 191° sd. Gemisch krystallisiert nicht; aber bei einem Vers. über die Einw. von Br in Chlf. auf das Gemisch wurde, nachdem festgestellt war, daß nur wenig Halogen addiert war, beim Eindampfen ein erstarrender Rückstand erhalten. Eine Probe desselben, in das Estergemisch eingetragen, brachte dasselbe nach langem Stehen im Eisschrank zum großen Teil zur Krystallisation. Diese Krystalle wurden mittels Ton vom Öl getrennt und als farblose Prismen aus PAe. + weuig Bzl., F. 66°, rein erhalten. Erwärmt man diesen Ester mit verd. wss. KOH, so geht er schnell in Lsg.; in diesem Moment wird durch Zusatz von S. α-Cyan-γ-phenylacetessigester abgespalten; bei längerem Erhitzen erhält man NH<sub>a</sub>, Phenylessigsäare u. Malonsäure, so daß also der α-Cyan- $\beta$ -äthoxy- $\gamma$ -phenylcrotonsäureäthylester,  $C_{18}H_{17}O_{8}N$ , vorliegt. —  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -äthoxy- $\gamma$ phenylcrotonanilid,  $C_{19}H_{18}O_{2}N_{2} = C_{5}H_{5} \cdot CH_{2} \cdot C(OC_{2}H_{5}) : C(CN) \cdot CO \cdot NHC_{8}H_{5}$ , beim Kochen des Esters mit überschüssigem Anilin erhalten, farblose, rhombische Prismen aus A., F. 85°. — Das vom Ton aufgenommene Öl wird mit Å. herausgelöst; der α-Cyan-α-äthyl-γ-phenylacetessigsäureäthylester, CtaH17OsN, ist ein zähes, farbloses Öl, Kp<sub>10</sub>. 190—191°, das bei der Hydrolyse mit methylalkoh. KOH in NH<sub>3</sub>, Phenylessigsäure u. Äthylmalonsäure zerfällt. — α-Cyan-α-äthyl-γ-phenylacetoacetanilid,  $C_{19}H_{18}O_{9}N_{9} = C_{6}H_{5} \cdot CH_{2} \cdot CO \cdot C(C_{9}H_{5})(CN) \cdot CO \cdot NHC_{6}H_{5}$ , farblose Nadeln aus A., F. 129°. —  $4 \cdot Cyan \cdot I \cdot phenyl \cdot 3 \cdot benzyläthylpyrazolon$ ,  $C_{19}H_{17}ON_{9} = CO \cdot C(C_{2}H_{5})CN$  aus dem Ester u. Phenylhydrazin beim Erhitzen in Eg., farblose Nadeln aus A., F. 167°. (Proceedings Chem. Soc. 23. 249. 16/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1899—1907. Nov. 1907. Manchester. Univ.) Franz.

Luigi Mascarelli u. Ugo Pestalozza, Löslichkeit im festen Zustande zwischen aromatischen Verbindungen und den entsprechenden hexahydrierten Verbindungen. Untersucht wurde das Verhalten von Cyclohexan, C. H13, in Benzol und umgekehrt, Hexahydro-p-xylol, C8H16, in p-Xylol, C8H10, Hexahydronaphthalin, C10H16, in Naphthalin, C10H8, Cyclohexanol, C6H13O, in Phenol, C6H6O, Hexahydro-o-kresol, C7H14O, in o-Kresol, C7H8O, Hexahydro-p-kresol, C7H14O, in p-Kresol, C7H8O, u. Hexahydrobenzoesäure, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>, in Benzoesäure, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Wenn die hexahydrierte Verb. in dem entsprechenden aromatischen Körper gel. wurde, ließ sich irgend eine kryoskopische Anomalie nie beobachten. Nur in dem umgekehrten Falle, wenn der aromatische Körper in dem entsprechenden hexahydrierten gel. wurde - dieser Falle ließ sich allerdings nur bei Bzl. in Cyclohexan anwenden - trat eine deutliche kryoskopische Anomalie infolge von B. von Mischkrystallen zwischen den beiden Substanzen ein. Cyclohexanol eignet sich nicht, ebensowenig wie Fettalkohole, als kryoskopisches Lösungsmittel. - Zu den Verss. diente der übliche BECKMANNsche App., die aus dem Handel bezogenen Praparate wurden noch durch Dest., bezw. Krystallisation gereinigt. Aus Bestst. mit Diphenyl, Naphthalin und Dibenzyl ergibt sich für o-Kresol k zu 56,2. Wegen den Bestst. selbst, die bis auf den Fall Bzl. in Cyclohexan durchweg n. Werte ergaben, sei auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 567-75. 20/10. 1907. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Arthur Kötz, Synthesen mit Carbonestern cyclischer Ketone. (7. Abhandlung.) Über den Einfluß der Alkylgruppen bei dem Auf- und Abbau von Alkyl-1-cyclohexanon-2-carbonsäureestern-1. (Vgl. Liebigs Ann. 350. 213; C. 1907. I. 248.) Bei den cyclischen β-Ketoncarbonsäureestern (I.) haben sich sowohl bei der Einführung von Alkylgruppen für das reaktionsfähige Wasserstoffatom zwischen Carbonyl- u. Carboxäthylgruppe, als auch bei dem Abbau der so alkylierten Verbb. (II.) zu cyclischen Ketonen (III.) und zu Estern zweibasischer Säuren (IV.) gewisse Gesetzmäßigkeiten ergeben, über die in dieser Arbeit berichtet wird.

Verss. überdie Alkylierungsgeschwindigkeit der Cycloketon-2-carbonsäureester-1 (I.) ergaben eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der
Zunahme der Methylgruppen in dem einzuführenden Halogenalkyl, was mit früheren
Ergebnissen übereinstimmt. Bei der Ketonspaltung der Alkyl-cycloketon2-carbonsäureester-1 (II. —> III.), die bei der nicht alkylierten Verb. (I.)
leicht vor sich geht, zeigt sich, daß diese Spaltung mit SS. überhaupt nicht, mit
Alkalien umso schwieriger stattfindet, je mehr die Alkylgruppe in der Reihe Methyl,
Ätbyl, Isopropyl aufsteigt. Bei der Säurespaltung der Alkyl-1-cycloketon2-carbonsäureester-1 zu Estern der Bernsteinsäurereihe (II. —> IV.) ergibt
sich die gleiche Regelmäßigkeit. Es scheint also, daß die Anhäufung von

Methylgruppen an dem für den Auf- und Abbau wichtigen Kohlenstoffatom ein Herabsetzen der Geschwindigkeit der in Betracht kommenden Rkk. zur

Folge hat.

Experimenteller Teil. Dimethyl-1,4-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1 (V.) (dargestellt von Arthur Bieber). Aus 5,1 g Natrium in 60 g A. und 40 g Methylcyclohexanoncarbonester mit 45 g CH<sub>8</sub>J durch schließliches Kochen. Öl. Kp<sub>11</sub>. 122°. — Methyl-4-äthyl-1-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (VI.)

(dargestellt von Adolf Schwarz). 10,6 g Kalium werden unter 10 g Xylol zerstäubt, mit 50 g Methyl-4-cyclohexanon-2-carbonester-1 und nach beendeter Rk. mit 45 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J versetzt und erhitzt. Öl. Kp<sub>10</sub>. 126°. — Semicarbazon, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub>. Weiße, filzige Nadeln aus Methylalkohol. F. 160°. — Methyl-4-isopropyl-1-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1 (Menthoncarbonester) (VII.) (dargest. von Schwarz). Aus 50 g Methyl-1-cyclohexanon-2-carbonester-1 u. 10,6 g Kalium unter Xylol mit 30 g Isopropylchlorid unter Druck bei 120° (7—8 Stdn.).

Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3 (VIII.) (dargest. von Bieber). Aus 20 g Dimethyl-1,4-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1 bei 12-stdg. Kochen mit 16,8 g KOH in A. Öl. Kp<sub>750</sub>. 172—174°. D<sup>20</sup>. 0,8985. n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4445. — Semicarbazon. F. 176 bis 177°. — Methyl-4-äthyl-1-cyclohexanon-3 (IX.) (dargestellt von Schwarz) entsteht

aus Methyl-4-äthyl-1-cyclohexanon-2-carbonester ebenfalls durch Verseifung mit alkoh. KOH. Identisch mit dem schon bekannten β-Methyl-ε-äthylcyclohexanon von HALLER (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 127; C. 1905. I. 605). — Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3 (Rechtsmenthon) ist schon früher von HESSE (LIEBIGS Ann.

\$42. 327; C. 1905. II. 1791) analog dargestellt worden.

β-Methyl-α'-methylpimelinsäureäthylester,  $C_{18}H_{34}O_4 = C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_8) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$  (dargestellt von Bieber). 0,3 g Natrium in 17 ccm A. werden mit 17 g Dimethyl-1,4-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1  $^{11}$ /<sub>3</sub> Stdn. gekocht. Öl. Kp<sub>12</sub>. 152—153°. — β-Methyl-α'-äthylpimelinsäureäthylester,  $C_{14}H_{36}O_4 = C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_8) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_3C_2H_6$  (dargestellt von Schwarz). 18 g Methyl-4-äthyl-1-cyclohexanon-2-carbonester-1 werden mit 0,42 g Natrium in 19 ccm A. 5 Stdn. gekocht. Öl. Kp<sub>10</sub>. 142—144°. — β-Methyl-α'-isopropylpimelinsäureäthylester,  $C_{16}H_{38}O_4 = C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_8) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_8H_7) \cdot CO_2C_2H_6$  (dargestellt von Schwarz). Aus 18 g Methyl-4-isopropyl-1-cyclohexanon-2-carbonester-1 mit 0,4 g Na in 20 ccm A. unter Druck bei 132° (6 Stdn.). Öl. Kp<sub>9</sub>. 151 bis 153°. (Liebigs Ann. 357. 192—208. 21/11. [16/9.] 1907. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

A. Kötz u. A. Schwarz, Synthese des optisch-aktiven p-Menthons. Die Synthese des optisch-aktiven p-Menthons ist von Kötz und Hesse (Liebigs Ann. 342. 306; C. 1905. II. 1791) aus dem optisch-aktiven Methyl-1-cyclohexanon-3 (aus Pulegon) bewerkstelligt worden. Jetzt gelang eine weitere Synthese, u. zwar durch Übergang aus der aliphatischen Reihe. Der β-Methyl-α'-isopropylpimelinsäurc-XII. 1.

ester (I.) (s. vorsteh. Ref.) liefert durch intramolekulare Acetessigesterkondensation Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3-carbonsäureester-2 (II.) u. dieser durch Verseifen und  $CO_3$ -Abspaltung p-Menthon (III.), das auch direkt durch trockene Dest. aus dem Kalksalz derselben  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ '-isopropylpimelinsäure entsteht.

Experimenteller Teil. Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3-carbonsäureäthylester-2,  $C_{18}H_{23}O_3$  (II.). Aus 5 g  $\beta$  Methyl- $\alpha'$ -isopropylpimelinsäureester und 1,1 g Natriumdraht bei 100—140° und Eintragen des Prod. in eisgekühlte, verd.  $H_2SO_4$ . Gelbliches Öl von schwachem Pfefferminzgeruch.  $Kp_{14}$ . 146°. Gibt mit alkoh. FeCl<sub>3</sub> tiefviolette Färbung. Liefert beim Kochen mit  $H_2SO_4$  Rechtsmenthon (III.). Dasselbe entstand auch auf folgende Weise:  $\beta$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropylpimelinsäureester wird mit methylalkoh. KOH verseift, schwach mit HCl angesäuert u. zur Trocknis verdampft u. die aus dem Rückstand durch Extraktion mit sd. absol. A. erhaltene freie S. in h. W. mit Ätzkalk in das Kalksalz übergeführt. Letzteres wird nach völligem Trocknen mit Natronkalk destilliert. Das Menthon bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Fl. von intensivem Pfefferminzgeruch. Kp. 205—206°;  $D^{19}$ . 0,802;  $[\alpha]_D = +30,20^\circ$ . Semicarbazon,  $C_{11}H_{20}ON_3$ ; F. 185°. (LIEBIGS Ann. 357. 209—13. 21/11. [16/9.] 1907. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

George Gerald Henderson, Beiträge zur Chemie der Terpene. Teil II. Oxydation des Limonens mit Chromylchlorid. Limonen verhält sich gegen Chromylchlorid wie Pinen (Journ. Chem. Soc. London 83. 1299; C. 1904. I. 95.) Eine 10% ig. Lsg. von 2 Mol. Chromylchlorid in Schwefelkohlenstoff gibt man langsam unter Kühlung und Umschütteln zu einer Lsg. von 1 Mol. Limonen; der hierbei entstehende Nd. bildet getrocknet ein graubraunes Pulver der Zus. C10H18, 2CrO2Cl2, das beim Erhitzen unter HCl-Entw. zers. wird. Mit W. tritt eine lebhafte Zers. des Additionsprod. ein unter B. eines Aldehyds, C10H14O, u. eines Ketons, C9H19O; ein nebenbei entstehendes, chlorhaltiges Prod. konnte nicht isoliert werden. Zur Durchführung der Rk. trägt man den noch schwefelkohlenstofffeuchten Nd. in eiskaltes W. ein, fügt etwas SO, hinzu u. zieht das Oxydationsprod. mit CS, aus; die Lsg. in CS, wird mit W. gewaschen, getrocknet, eingedampft und der bleibende Rückstand mit Dampf destilliert; das übergetriebene, gelbe Öl wird in Ä. aufgenommen, die äth. Lsg. eingeengt und mit Natriumdisulfitlsg. geschüttelt, was so lange wiederholt wird, wie sich noch Krystalle abscheiden. Das Additionsprod. wird mit A. u. A. gewaschen, mit wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>8</sub> zers., der freie Aldehyd mit Dampf übergetrieben, ausgeäthert und im Vakuum fraktioniert. Man erhält so ein fast farbloses Öl von starkem, eigentümlichem Geruch, Kp765. 221-222°, unl. in W., ll. in A., Ä.; reagiert mit ammoniakalischer Ag-Lsg. und fuchsinschwefliger S.; bildet ein unbeständiges Bromadditionsprod.; oxydiert sich an der Luft zur Säure C10H14O2. Semicarbazon, C11H17ONs, Blättehen, F. 156-157°, zl. in k., ll. in h. Methylalkohol. An der Luft geht der Aldehyd in eine halbfeste M. über, die mit Sodalsg. erwärmt wird; hierbei löst sich eine S., welche durch Ansäuern freigemacht u. mit Ä. extrahiert wird; sie bildet farblose Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 172°, sll. in A., A., unl. in W.; das Silbersalz, Ag. C10H13O2, bildet kleine Prismen aus W., ll. in h., wl. in k. W. Oxydiert man den Aldehyd mit sd., verd. HNOs oder mit verd. KMnOs, so erhält man p-Toluylsäure.

Die vom Aldehyd befreite, äth. Leg. wird mit Soda und mit W. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Da die chlorhaltige Substanz die Isolierung stört, wird der Rückstand mit alkoh. KOH behandelt; man filtriert, äthert das Filtrat nach Zusatz von W. aus und fraktioniert im Vakuum. So erhält man das Keton, CoH13O, als ein schwach gelbes, campherähnlich riechendes Öl, Kp15. 112-113°, ll. in organischen Mitteln, unl. in W.; bildet mit Brom ein unbeständiges Additionsprod.; oxydiert sich an der Luft. Semicarbazon, C10H15ON8, Nadeln mit 1 CH2OH aus Methylalkohol, die schon bei gewöhnlicher Temperatur CH<sub>8</sub>OH abgeben; bei 100° getrocknet, F. 205°, wl. in h., swl. in k. Methylalkohol. Das Keton liefert beim 12-stdg. Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 165° das Amin, Co H12NH2, das aus dem Reaktionsprod. nach dem Kochen mit alkoh. KOH durch Wasserdampfdest. als ein farbloses Öl gewonnen wird. Das Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat sind zerfließlich u. sll. in W., A.; Chloroplatinat, (CoH15N). H2PtCla, braungelbe Nadeln, wl. in h. W. (Proceedings Chem. Soc. 23. 247, 16/11, 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1871-77. November 1907. The Glasgow and West of Scotland Techn. College. Chem. Departm.)

G. Blanc, Versuche zur Synthese des β-Campholenlactons auf dem Wege über das Lacton der 2,4-Dimethylcyclopentanol-2-essigsäure-1. Der β-Methyladipinsäure-methylester kondensiert sich bekanntlich unter dem Einfluß von Na zu einem Methylcyclopentanoncarbonsäureester von der Formel I. oder II., von denen nach DIECK-MANN II. die wahrscheinlichere ist. Behandelt man die Na-Verb. dieses Esters mit

Bromessigester, so erhält man die Verb. III., farblose Fl., Kp<sub>10</sub>. 165—168°, welche kein krystallinisches Semicarbazon bildet. Durch sd. HCl wird diese Verb. in Methyl-4-cyclopentanon-2-essigsäure-1, dickliche Fl., Kp<sub>25</sub>. 195°, verwandelt; Semicarbazon, weiße Körner, F. 205° unter Zers. Methylester, bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp<sub>14</sub>. 128°, F. des schlecht krystallisierenden Semicarbazons gegen 190°.

Läßt man auf den Methyl-4-cyclopentanon-2-essigsäure-1-methylester, CH<sub>3</sub>MgJ, einwirken, verseift das Reaktionsprod. mit alkoh. Kalilauge, entzieht der alkal. Fl. durch Ä. eine neutrale, nicht krystallisierende, vermutlich aus dem erwarteten ditertiären Glykol bestehende Substanz, säuert an, extrahiert mittels Ä. u. behandelt die äth. Lsg. mit KHCO<sub>3</sub>, so erhält man das *Lacton* IV., farblose Fl. von schwachem Lactongeruch, Kp<sub>12</sub>. 127—130°.

$$\text{III.} \quad \overset{\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO}}{\overset{\text{CH}_3}{\overset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_3 \text{H}_6}}} \qquad \text{IV.} \quad \overset{\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}}{\overset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3}{\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3}}$$

Nach diesem Verf. wird man, vom  $\alpha,\alpha$ -Dimethyladipinsäureester ausgehend, auch zum  $\beta$ -Campholenlacton gelaugen können. — Aus dem mangelhaften Krystallisationsvermögen der oben beschriebenen Körper schließt Vf., daß der  $\beta$ -Methylcyclopentanoncarbonsäureester ein Gemisch ist, u. daß der Ringschluß des  $\beta$ -Methyladipinsäureesters sich nach beiden Richtungen hin (Formel I. und II.) vollzieht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 930—32. [25/11.\* 1907.].) DÜSTERBEHN.

William Ord Wootton, Aromatische Amide und Imide der Camphersäure. Bei der Einw. der berechneten Menge NaNO, in 20% jg., wss. Lsg. auf Camphersäurephenylhydrazid in Eg. entsteht nicht, wie Chaplin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2565) angenommen hat, eine Nitroverb., sondern N-Nitrosocamphersäurephenylhydrazid,



 $C_{18}H_{18}O_{8}N_{8} = C_{8}H_{14} < (CO)_{9} > N \cdot N(NO) \cdot C_{6}H_{6}$ , gelbe Nadeln aus A., F. 157°;  $[\alpha]_D = 14.1^\circ$  (0.4330 g in 25 ccm Chlf.). Gibt die LIEBERMANNsche Rk.; bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchter, äth. Lsg. wird das Hydrazid zurückgebildet. — N-Nitrocamphersäurephenylhydrazid,  $C_{18}H_{19}O_4N_8 = C_8H_{14} < (CO)_3 > N$ . N(NO<sub>2</sub>)·C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>, entsteht bei Zusatz des Gemisches von 2 ccm HNO<sub>8</sub> (D. 1,5) u. 2 ccm Essigsäureanbydrid zur Lsg. von 10 g Camphersäurephenylhydrazid in 20 ccm Eg. und 10 ccm Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung, farblose Prismen aus CS, oder Chlf., F. 115-116°;  $[\alpha]_D = 16,1°$  (0,3594 g in 20 ccm Chlf.); zers. sich beim Kochen der Legg. in A. oder Eg.; bildet bei der Reduktion das Hydrazid zurück. -Camphersäure-4-bromphenylhydrazid,  $C_{16}H_{19}O_{2}N_{2}Br = C_{8}H_{14} < (CO)_{2}N \cdot NH \cdot C_{8}H_{4}Br$ , entsteht aus Camphersäurephenylhydrazid und 1 Mol. Brom in Eg., oder aus Camphereäureanhydrid und p-Bromphenylhydrazin beim Erhitzen auf 130-150°, Krystalle aus A., F. 182-183°;  $[\alpha]_D = 26,9^\circ$  (0,2454 g in 20 ccm A.); zerfällt beim Kochen mit 10% ig., wss. KOH in Camphersäure, Phenol, Brombenzol u. NHs. -N-Nitrosocamphersäure-4-bromphenylhydrazid,  $C_{16}H_{18}O_{8}N_{8}Br = C_{8}H_{14} < (CO)_{9} > N$ .  $N(NO) \cdot C_6 H_4 Br$ , gelbliche Nadeln aus  $CS_2$ , F. 154—155°;  $[\alpha]_D = 18,1^\circ$  (0,3868 g in 20 ccm Chlf.). — N-Nitrocamphersäure-4-bromphenylhydrazid, C16H18O4N8Br = C<sub>8</sub>H<sub>14</sub><(CO)<sub>2</sub>>N·N(NO<sub>2</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br, farblose Krystalle, F. 159-160° (bei schnellem Erhitzen), swl. in den gewöhnlichen Mitteln;  $[\alpha]_0 = 14^{\circ} (0.3432 \text{ g in } 20 \text{ ccm Chlf.})$ . Beim Schmelzen wandert die Nitrogruppe in den Benzolkern. - Camphersäuredibromphenylhydrasid,  $C_{16}H_{18}O_2N_2Br_2 = C_8H_{14} < (CO)_2 > N \cdot NH \cdot C_6H_8Br_2$ , aus Camphersäurephenylhydrazid in Eg. und 2 Mol. Brom, Nadeln aus Eg., F. 198 bis 199°. — N - Nitrosocamphersäuredibromphenylhydrazid, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> <(CO)<sub>2</sub>>N·N(NO)·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, gelbe, rhombische Prismen aus A., F. 147-148°,  $[\alpha]_p = 19^{\circ}$  (0,2776 g in 15 ccm Chlf.). — N-Nitrocamphersäuredibromphenylhydrazid,  $C_{16}H_{17}O_4N_3Br_9 = C_8H_{14} < (CO)_9 > N \cdot N(NO_9) \cdot C_8H_3Br_9$ , farblose, rhombische Prismen aus A. + Aceton, F. 140-142° (Zers.),  $[\alpha]_D = 10.9°$  (0,3142 g in 15 ccm Chlf.).

4-Bromphenyl-α-campheraminsäure, C<sub>18</sub>H<sub>90</sub>O<sub>8</sub>NBr = HO<sub>2</sub>C·C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>·CO·NH· CaH4Br, aus molekularen Mengen Camphersäureanhydrid u. p Bromanilin bei 120°, Prismen aus verd. A., F. 206-207°;  $[\alpha]_D = 47^\circ$  (0,6912 g in 25 ccm A.), ll. in A., Aceton, wl. in Bzl., unl. in W., PAe.; ll. in wss. Alkalien oder Alkalicarbonaten; das Na-Salz ist amorph, das Ag-Salz bildet Blättchen aus W. - 4-Brom-3-nitrophenyl-α-campheraminsäure, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br = HO<sub>2</sub>C·C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Br·NO<sub>3</sub>, entsteht beim Eintragen von 10 g 4-Bromphenyl-α campheraminsäure in kleinen Teilen in ein Gemisch von 30 ccm HNOa (D. 1,5) und 24 ccm Eg.; gelbe, hexagonale Tafeln aus A., F. 204-206°;  $[\alpha]_D = -48.4^\circ$  (0,2996 g in 20 ccm A.); das Na-Salz bildet gelbe Blättchen, ll. in W.; beim Kochen mit Alkali erfolgt Spaltung in Camphersäure und 4-Brom-3-nitroanilin. — 4-Brom-3-aminophenyl-α-campheraminsäure, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br = HO<sub>2</sub>C·C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br·NH<sub>2</sub>, aus der 3-Nitroverb. durch Reduktion über ammoniak. Lsg. mit 4 Teilen Ferrosulfat, farblose Nadeln aus verd. A., F. 207–208°;  $[\alpha]_D = 40.7^\circ$  (0.4878 g in 25 ccm Chlf.); ll. in wss. Alkalien und Alkalicarbonaten, weniger I. in konz. HCl; das Chlorhydrat fällt beim Einleiten von HCl in die Lsg. der Base in Aceton amorph aus; das Acetylderivat bildet Blättchen aus verd. A., F. 217-219°, Il. in wss. Alkalien. - 4-Benzolazophenyl-α-campheraminsäure, C22H25O3N3 = HO2C·C6H14·CO·NH·C6H4·N2·C6H5, aus molekularen Mengen Camphersäureanhydrid u. Aminoazobenzol bei 150-180°, orangerote Nadeln aus A., F. 223-224°;  $[a]_D = 87,7°$  (0,1483 g in 25 ccm A.); die Lsg. in konz. H, SO4 ist tiefgelb. Die Alkalisalze sind gelb und l. in W.; das Ca-Salz bildet gelbe Nadeln und ist unl. in W. Bei der Reduktion einer alkoh. Leg. der S. mit Zinnehlorur entsteben Anilin und 4-Aminophenyl-a-campheraminsäure, C16H22O8N3 = HO2C·C6H14·CO·NH·C6H4·NH2, weißes, amorphes Pulver, ll. in A., Aceton, Chlf., unl. in W., PAe., wenig beständig; das Acetylderivat wurde aus Camphersäureanhydrid und 4-Aminoacetanilid erhalten, Blättchen aus verd. Essigsäure, F. 233—234°.

N-4-Bromphenylcamphersäureimid, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NBr = C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> <(CO)<sub>8</sub> > N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br, aus 4-Bromphenyl-α-campheraminsäure beim Erhitzen mit Eg. u. Essigsäureanhydrid, Prismen, F. 180—181°, wl. in k. A.; beim Eintragen in k. HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) entsteht N·4-Brom-3-nitrophenylcamphersäureimid, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br, gelbliche Nadeln aus A., F. 171—172°, das bei der Reduktion mit Zinn u. HCl in alkoh. Lsg. in N·4-Brom-3-aminophenylcamphersäureimid, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, mikrokrystallinisch, F. ca. 130°, ll. in A., Aceton, Chlf., übergeht. (Proceedings Chem. Soc. 23. 250. 16/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1890—98. November 1907. South Kensington, S.W. Royal College of Science.)

Martin Onslow Forster und Thomas Jackson, Studien in der Camphanreihe. Teil XXIV. Camphoryldithiocarbaminsäure und Camphorylthiocarbimid. FORSTER, ATTWELL, Journ. Chem. Soc. London 85. 1188; C. 1904. II. 1124.) Erhitzt man die äth. Lsg. von Aminocampher mit Schwefelkohlenstoff, so bleibt die gewöhnlich eintretende und auch beim Bornylamin beobachtete H. S-Entw. aus, da die entstandene Camphoryldithiocarbaminsäure durch eine einzigartige Beständigkeit ausgezeichnet ist, die wohl auf den Einfluß der benachbarten CO-Gruppe zurückzuführen ist. Die Dithiocarbaminsäure ist auf mehreren Wegen in das Camphorylthiocarbimid zu verwandeln. - 100 g Isonitrosocampher werden mit Zinkstaub und Alkali reduziert, der Aminocampher ausgeäthert, ins Chlorhydrat verwandelt und mit Alkali wieder abgeschieden; man nimmt wieder in A. auf, trocknet mit festem KOH und fügt unter Wasserkühlung langsam 48 g Schwefelkohlenstoff hinzu; nach beendeter Rk. engt man auf 200 ccm ein; Camphoryldithiocarbaminsäure, C11H17ONS2 = C10H15ONH.CS.SH, bildet hexagonale Tafeln aus Methylalkohol, F. 128° (Zers.), ll. in Aceton, A., h. A. und Methylalkohol, wl. in h. Bzl., unl. in PAe.; beim Erwärmen mit höher sd. Lösungsmitteln tritt leicht Zers. ein; löst sich in wss. Natriumcarbonat oder k. verd. Alkali; h. Alkalien erzeugen Dicamphorylthiocarbamid; FeCl, färbt die ätb. Lsg. tiefbraun; alkoh. Kupferacetat färbt die alkoh. Lsg. braun, überschüssiges Cu-Salz ruft einen braunen Nd. hervor, welcher beim Erwärmen gelblich und unl. wird; alkoh. AgNO, färbt tiefgelb, worauf alkoh. NH3 einen bräunlichen Nd. erzeugt, der im Überschuß 1. ist; diese Lsg. ist beim Kochen beständig; Bleiacetat bildet ein gelbes Salz, aus dem beim Kochen PbS entsteht; alkoh. HgCl, gibt einen weißen Nd., welcher beim Kochen beständig zu sein scheint; in Ggw. von NH3 ist der Nd. gelb und wird in der Hitze schwarz unter B. von Camphorylthiocarbimid. Eine Lsg. von 0,2614 g in 25 ccm Aceton zeigt [α]<sub>D</sub> = 21,5°; läßt man diese Lsg. am Licht stehen, so wird sie in einigen Tagen linksdrehend, was die B. von Camphorylthiocarbimid anzeigt. — Camphoryldithiocarbaminsäuremethylester, C12H10ONS2 = C10H16O. NH. CS. SCH, aus 20 g der S., Natriummethylat (aus 2 g Na) und 15 g CH, in Methylalkohol, Nadeln aus PAe., F. 147°, ll. in Chlf, Bzl., Aceton, A., Essigester, l. in A., Methylalkohol, swl. in k. PAe.;  $[\alpha]_D = 114,6^{\circ}$  (1,0450 g in 25 ccm Chlf.); FeCla färbt die äth. Lsg. nicht; zerfällt bei 170° in Camphorylthiocarbimid und Methylmercaptan. - Versucht man, die Dithiocarbaminsäure zu benzoylieren, so erhält man nach SCHOTTEN-BAUMANN, wie auch in Ggw. von Pyridin das Senföl. Löst man aber 10 g der S. in 100 ccm trockenen Ä. und fügt 6 g Benzoylchlorid hinzu, so erhält man beim Verjagen des A. im trockenen Luftstrom das Benzoylderivat der Camphoryldithiocarbaminsäure, C18H21O3NS3 = C10H15O·NH·CS·S·CO· C.H., farblose Nadeln aus PAe., F. 105°, Il. in Chlf., Bzl., Aceton, Essigester, weniger l. in A. und Methylalkohol; zers. sich leicht beim Erwärmen in Lsgg.  $[\alpha]_{D} = 52,3^{\circ} (0,2865 \text{ g in } 25 \text{ ccm Chlf.}).$ 

Bei der Einw. von salpetriger Säure auf Camphorylditbiocarbaminsäure erhält man unter geeigneten Bedingungen ein Oxydationsprod., das dann erst unter Abspaltung von S in das Camphorylthiocarbimid übergeht. Zur Darst. der Verb. C11 H15 ONS 2 löst man die Dithiocarbaminsäure in trocknem Ä. u. fügt eine gleiche Menge Amylnitrit hinzu; die sich abscheidenden Krystalle werden in Chlf. gel. u. mit PAe. abgeschieden; farblose Prismen, F. 1160 (Zers.), ll. in Chlf., Bzl., l. in Aceton, Essignster, wl. in A., Methylalkohol, unl. in PAe.;  $[\alpha]_{\rm p} = 101.7^{\circ} (0.3072 \text{ g})$ in 25 ccm Chlf.). — Camphorylthiocarbimid (Camphorylsenföl), C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ONS = C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O. N: C: S, aus 20 g Dithiocarbaminsäure in 50 ccm Pyridin u. 12 g Benzoylchlorid in Pyridin unter Eiskühlung oder aus 10 g der Säure in 200 ccm A., 20 ccm konz HCl und 5 g NaNO, in wenig W. gel., unter Kühlung, Prismen aus wenig absol. A., F. 106,5°, ll. in Bzl., wl. in A., l. in sd. PAe., unl. in W.;  $[\alpha]_{D} = -114,1°$ (0,2263 g in 25 ccm absol. A.). — Camphorylthiocarbamid, C., H18 ON, S = C10 H18 O. NH. CS. NH2, aus dem Senföl beim Einleiten von NHa in die Lsg. in Chlf., Blättchen aus W., F. 180º (Gasentw.), ll. in A., wl. in sd. W., h. Bzl., unl. in PAe.,  $[\alpha]_D = -44.9^\circ$  (0,2640 g in 25 ccm Chlf.); HNO<sub>2</sub> erzeugt das Thiocarbimid. — Camphorylpiperidylthiocarbamid, C16H16ON3S = C10H15ONH.CS.NC5H10, aus dem Senföl, in wenig Bzl. gel., und Piperidin, rhombische Prismen aus A., F. 188°, Il. in Chlf., Pyridin, l. in Bzl., Aceton, weniger l. in Methylalkohol, Essigester, wl. in sd. PAe.; [a]<sub>D</sub> = 26,6° (0,3130 g in 25 ccm Chlf.). — Dicamphorylthiocarbamid, C31H32O2N2S = (C10H15ONH)2CS, aus dem Senföl durch die Einw. von W., SS. oder Alkalien, Tafeln aus A., F. 176°, ll. in Chlf., Aceton, Eg., wl. in Ä., Essigester, Methylalkohol, Bzl., unl. in k. PAe.; [α]<sub>D</sub> = 54,3° (0,4832 g in 25 ccm Aceton); FeCl<sub>s</sub> erzeugt in äth. Lsg. nach längerem Stehen einen bräunlichen Nd.; ist unl. in Alkalien und verd. SS.; wird durch konz. HCl nicht verändert. - Camphorylthiocarbaminsäuremethylester, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NS = C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O·NH·CS·OCH<sub>8</sub>, aus dem Senföl beim 5-stünd. Erhitzen mit absol. Methylalkohol auf 150°, Krystalle aus PAe., F. 118°, ll. in A., Methylalkohol, Chlf., Bzl., Essigester;  $[\alpha]_D = 108,6^\circ$ (0,3645 g in 25 ccm Chlf.).

Camphorylphenylthiosemicarbazid, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>S, wird in zwei Formen erhalten, wenn man 8 g Senföl in Chlf. mit 5 g Phenylbydrazin behandelt; beim Verdunsten des

Reagens	F. 163°	F. 183°	Anhydrid
Konz. H <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> Alkoh. Cu(C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .  Alkoh. Ni(C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Alkoh. Ni(C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Äth. FeCl <sub>8</sub> Alkoh. AgNO <sub>3</sub> Ammoniakal. Silberoxyd  Chlorkalklsg	lebhaft blau intensiv blaugrün intensiv blau farblos, beim Er- wärmen purpur  weiße Opales- cenz, bräunlich beim Kochen Gelbe Färbung, welche grün wird; beim Kochen schwarzer Nd. tieforange	tiefgelb  vorübergehend braun blau  grasgrün  tiefrot  weiße Opales- cenz, schwarz beim Kochen  weiße Opales- cenz, brauner Nd. beim Kochen  gelblich	farblos { vorübergehend braun grasgrün

Chlf. bleibt ein Gummi zurück, aus dem nach dem Lösen in Methylalkohol glünzende Tafeln, F. 183°, erhalten werden, wl. in Ä., A., PAe., woraus es sich nur langsam nach vorheriger B. einer Gallerte abscheidet:  $[\alpha]_D = 59,5^\circ$  (0,3153 g in 25 ccm Chlf.); beim Erhitzen mit wenig HCl in alkoh. Lsg. oder beim Lösen in Eg. erfolgt B.

eines Anhydrids, C<sub>17</sub>H<sub>91</sub>N<sub>8</sub>S, kleine Nadeln, F. 235°, wl. in Methylalkohol, A., Essigester, Bzl., Il. in Aceton, Chlf., sll. in Pyridin, unl. in PAe.;  $[\alpha]_D = 274.5^\circ$  (0.2823 g in 25 ccm Chlf.). Aus der Mutterlauge der ersten Modifikation gewinnt man in geringerer Menge Nadeln, F. 163°, welche leichter l. sind;  $[\alpha]_D = 58,5°$  (0,2134 g in 25 ccm Chlf.). Die beiden Semicarbazone unterscheiden sich wahrscheinlich als α- und β-Derivate des Phenylhydrazins im Sinne der Formeln: C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O·NH·CS· N(C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>)·NH<sub>2</sub> (F. 183°) und C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O·NH·CS·NH·NH·C<sub>a</sub>H<sub>5</sub> (F. 163°); das Anhydrid

hätte dann die Formel:  $C_8H_{14} < \stackrel{CH \cdot NH \cdot CS}{\stackrel{C}{C} : N - N \cdot C_8H_5}$ . Diese drei Verbb. unterscheiden

sich durch eine Reibe von Farbenrkk. (s. die obige Tabelle). (Proceedings Chem. Soc. 23. 242. 16/11. 1907; J. Chem. Soc. London 91. 1877-90. Nov. 1907. South Kensington, S. W. Royal College of Science.) FRANZ.

M. Nierenstein, Beitrag zur Kenntnis der Gerbstoffe. (Vorläufige Mitteilung.) Von allen Klassifikationen der Gerbstoffe steht die von STENHOUSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 126) in Pyrogallol- und Brenzcatechingerbstoffe, resp. in Blume (aus Ellagsäure bestehend) und Gerbstoffrot oder Phlobaphen gebende Gerbstoffe den chemischen Anforderungen am nächsten. In beiden Fällen handelt es sich wohl um eine Oxydation; Vf. konnte eine klare Quebrachogerbstoff lsg. durch Erhitzen auf dem Wasserbade und Durchleiten von Luft in das betreffende Phlobaphen überführen. — Während Tannin bei der Oxydation in essigsaurer Lsg. mit Kaliumpersulfat in Ggw. von konz. H2SO4 Ellagsäure liefert (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 916; C. 1907. I. 1035), entsteht aus dem Quebrachogerbstoff auf dieselbe Weise ein tiefrotes, dem betreffenden Phlobaphen ähnliches Prod., das Vf. Rufiquebrachosäure nennt; dieses liefert bei der Zinkstaubdest., wie wahrscheinlich auch das Phlobaphen des Quebracho, Anthracen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4575-76. 23/11. [7/11.] 1907. Liverpool. The Biochem. Departm. Univ.)

H. Thoms u. J. Vogelsang, Zur Kenntnis der Agaricinsäure. (I. Abhandlung.) Nach einer historischen Zusammenstellung der bisherigen Unterss. über die Agaricinsäure (früher Pseudowachs, Laricin oder Agaricin genannt) teilen die Vff. folgende neuen Ergebnisse mit. Bei der Verseifung des Agaricinsäureäthylesters mit alkoh. KOH wird ein Teil der S. zers. Mit Chlf. läßt sich aus dem entstehenden Säuregemisch die darin unl. Agaricinsäure (F. 141,5-142°) rein gewinnen. Daneben entsteht Essigsäure und Stearinsäure. Dieselbe Zers, findet in noch stärkerem Maße statt, wenn man Agaricinsäure mit alkoh. KOH im Rohr erhitzt. Hiernach und nach erneuten Analysen u. Molekulargewichtsbestst. ist die Formel des Agaricinsäuremethylesters nicht, wie bisher angenommen, C18 H84O5, sondern C25H45O7, die des Äthylesters nicht C20H36O6, sondern C28H32O7, die der Säure C22H40O7, ferner ergab sich, daß die Agaricinsäure eine dreibasische Oxysäure ist, also die Formel C19H86(OH)(COOH)8 besitzt. Bei der Einwirkung von konz. H, SO4 liefert Agaricinsaure das schon synthetisch dargestellte Heptdecylmethylketon, C17H35 · CO · CH3. Danach wird für die Agaricinsäure die Formel C16H88·CH(COOH)·C(OH)(COOH)·CH8·COOH angenommen. Die hieraus hervorgehende Analogie mit der Citronensäure zeigt sich außer in der genannten Ketonbildung darin, daß die Agaricinsäure beim Erhitzen unter Abspaltung von H2O u. CO2 ein dem Citraconsäureanhydrid entsprechendes Anhydrid CH<sub>8</sub>-U-CO>0 einer zweibasischen ungesättigten S. liefert. Dasselbe ist wahrscheinlich ein Methylhexadecylmaleinsäureanhydrid (α-Methyl-y-pentadecylcitraconsäureanhydrid) von nebenstehender Formel. Mir der

neuen Konstitutionsformel steht auch die leichte B. von Stearinsäure aus derselben im Einklang.

Experimenteller Teil. Agaricinsäure, C22H40O7 + 11/2H2O. Das W. entweicht sehr schwer bei langem Ethitzen auf 100°. - Silbersalz, Cas Har Or Aga. Aus h. alkoh. Lsg. mit alkoh. AgNO<sub>3</sub>. — Trimethylester, C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>O<sub>7</sub>. Aus 5 g S. u. 25 g HCl-gesättigten Methylalkohols beim Kochen. Nadeln aus verd. A., F. 63-64°. -Triäthylester, Cos Handog dargestellt. Nadeln, F. 36-37°. Liefert bei der Verseifung mit alkoh. KOH reine Agaricinsäure (unl. in Chlf.) u. Stearinsäure (l. in Chlf.). Acetylderivate der beiden Ester konnten nicht rein erhalten werden. -Benzoylagaricinsäuretrimethylester, Cs2H50Os. Aus 1,4 g Agaricinsäuretrimethylester und 7 g Benzoylchlorid bei 170° (6 Stdn.). Farblose Krystalle aus verd. A., F. 39 bis 40°. - Erwärmt man Agaricinsäure mit der zehnfachen Menge verd. H.SO., so entsteht Heptdecylmethylketon, C19H38O = C17H38 CO · CH3 (KRAFFT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1672). Blättchen aus verd. A., F. 55-56°, Il. in A., Chlf., Ä. Reduziert nach längerem Kochen FEHLINGsche Lsg. und ammoniakal. AgNOs. -Oxim, C19H29ON. Krystalle aus verd. A., F. 76-77°. Das Keton liefert bei der Oxydation anscheinend ein Gemisch von Stearinsäure u. Margarinsäure neben Essigsäure. - Erhitzt man Agaricinsäure im reinen Luftstrom auf 155-160°, so entsteht ein Anhydrid Ca, Han Oa (Methylhexadecylmaleinsäureanhydrid?) (Konstitution s. Einleitung). Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 35-36°. Addiert kein Brom, gibt aber die BAEYERsche Permanganatrk. Die Agaricinsäure ist optisch-aktiv, linksdrehend, doch läßt sich die Drehung infolge der geringen Löslichkeit nicht bestimmen. Die Lsg. in der berechneten Menge n. NaOH (3 Mol. NaOH), welche  $12,41^{\circ}$  Agaricinsäure enthält, zeigt  $[\alpha]_{\rm D}^{19} = -8,84^{\circ}$ , die Lsg. in n. KOH (3 Mol. KOH,  $9.84^{\circ}/_{\circ}$  Agaricinsäure)  $[\alpha]_{\rm D}^{18} = -9.82^{\circ}$ , berechnet für Agaricinsäure. (Lie-BIGS Ann. 357. 145-70. 21/11. [15/8.] 1907. Berlin. Pharmazeut. Inst. der Univ.)

Carl Bülow u. Emil Klemann, Beitrag sur Kenntnis der am Stickstoffatom heterocyclischer Verbindungen hängenden Aminogruppe. Der von Bülow (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4311; C. 1903. I. 335) dargestellte 1-N-Amino-3,5-dimethyl-NH<sub>3</sub>·N<C(CH<sub>2</sub>): C·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> C(CH<sub>2</sub>): C·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> pyrrol-3,4-dicarbonsäureester (siehe nebenstehende Formel) tauscht bei der Einw. von HNO<sub>2</sub> in der gleichen Weise, wie es bei anderen N-Aminoverbb., z. B. dem Aminourazol, beobachtet worden ist, die N-Aminogruppe gegen Wasserstoff aus. Im allgemeinen zeigt diese Gruppe bei obigem Ester eine geringere Reaktionsfähigkeit als ein primäres C-Amin oder ein sekundäres Hydrazin, und gelangen ihre basischen Eigenschaften zu keinem besonders charakteristischen Ausdruck. - Beim Eintragen einer NaNO2-Lsg. in die Eg.-Lsg. des Esters schied sich der 2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylester, C12H17O4N, ab. - Beim Kochen seiner absol. alkoh. Lsg. mit Benzaldehyd geht der Aminoester in seine N-Benzalverb., C10H21O4N2, über; prismatische Krystalle aus verd. A., F. 490; ll., außer in Lg.; sie wird beim Kochen mit verd. Essigsäure in Benzaldehyd und den Aminoester gespalten. - Mit p-Oxybenzaldehyd wird auf analogem Wege die N-p-Oxybenzalverb., C19H29O5N2, gewonnen; Krystalle aus verd. A., F. 1540; ll. in A., Eg., weniger l. in A., Bzl., unl. in Lg. u. W. - Eine Umsetzung des Aminoesters mit Aceton wird weder beim Kochen mit dem Keton selbst, noch in alkoh. Leg. erzielt, erfolgt aber beim Erbitzen im Rohr auf 100°; der bierbei erhaltene N-Dimethylmethylenamino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, ist ein Öl vom Kpan. 247-253°. - Durch Kochen des Aminoesters mit Acetophenon in absol. alkoh. Lsg. wird der N-Phenylmethylmethylenamino-2,5-dimethylpyrrol-3,4dicarbonsäureester, C13H16O4N·N: C(CH3)·C6H5, erhalten; Tafeln aus Lg., F. 111-112°; Il. in Aceton, Bzl., A., weniger l. in absol. A. und Lg.

Erwärmt man den Aminoester mit wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbade, oder kocht man das Formhydrazid mit Diacetbernsteinsäureester in absolut-

alkoh. Lsg., so erhält man den N-Formylamino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N·NH·CH: O; Nadeln aus Bzl., F. 139°. — Läßt man die Lsg. der Formylverb. in 10% ig. Kalilauge bei Zimmertemperatur so lange stehen, bis aus ihr durch CO, nichts mehr gefällt wird, so scheidet sich auf Zusatz von HCl der durch partielle Verseifung entstandene N-Formylamino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäuremonoäthylester, C11H14O5N2, aus; Krystalle aus Bzl. + wenig A.; zers. sich bei 150°; l. in verd. NH3 und in NaHCO3-Lsg. — Die N-Phenylacetylverb. des Aminoesters gibt mit Dimethylsulfat und Kalilauge den N-Phenylacetylmethylamino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsaureester, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N·N(CH<sub>3</sub>)·CO·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Prismen oder Tafeln aus Lg., F. 82°; Il. in Aceton, A. und Bzl., weniger l. in Ä. und Lg.; unl. in verd. Alkalilaugen. - Beim Kochen des Aminodimethylpyrroldicarbonsäureesters in absol. alkoh. Lsg. mit Methylsenföl wird der N-Monomethylthioharnstoff-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester, C12H16O4N·NH·CS·NH·CH3, gewonnen; Krystalle aus Bzl. + wenig A.; F. 193-194°; zll. in w. A. und Lg.; weniger l. in Bzl. u. Lg. — In derselben Weise wird aus Allylsenföl die entsprechende N-Allylthioharnstoffverb., C12H16O4N·NH·CS·NH·C2H5, dargestellt; Krystalle aus A., F. 192°; ll. in Aceton, weniger l. in A. und A., wl. in Bzl.; unl. in Lg. u. W.; ll. in verd. NaOH; wird aus dieser Lsg. durch CO, gefällt. — Unter gleichen Bedingungen wie oben liefert das α-Naphthylsenföl das entsprechende N-α-Naphthylthioharnstoffderivat, C13H18O4N·NH·CS·NH·C10H7; Krystalle aus Bzl. + wenig A., F. 183°; ll. in A., Methylalkohol und Eg., weniger l. in A. und Bzl., wl. in Lg. - Das nach HOFMANN dargestellte α-Naphthylsenföl wird zweckmäßig durch Abblasen mit überhitztem Wasserdampf isoliert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4749-60. 7/12. [7/11.] 1907. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Hantzsch und Kenneth S. Caldwell, Vergleich von Säuren und Pseudosäuren in Pyridinlösung. Um festzustellen, ob sich Säuren und Pseudosäuren in ihrem Verhalten in Lösungsmitteln unterscheiden, in denen sie partiell oder gänzlich als Salze gelöst sind, bestimmen Vff. Leitfähigkeiten von Vertretern beider Körperklassen in Pyridin:

I. Konstituitiv unveränderliche Säuren: Die stärksten anorganischen SS. und die Sulfosäuren, resp. deren Pyridinsalze leiten auch in Pyridin sehr gut und die Reihenfolge der Leitfähigkeiten ist ungefähr dieselbe wie in W.: Chlorwasserstoffsäure  $\mu_{31}$  1,16; Bromwasserstoffsäure  $\mu_{32}$  7,12; Jodwasserstoffsäure  $\mu_{33}$  27,4; Salpetersäure  $\mu_{33}$  8,38; Azobenzol-p sulfosäure  $\mu_{33}$  8,68. Die organischen SS. leiten viel schlechter: Phenylessigsäure  $\mu_{32}$  0,014; Zimtsäure  $\mu_{33}$  0,015; Benzoesäure  $\mu_{33}$  0,022; o-Nitrobenzoesäure  $\mu_{33}$  0,075; 1/2-Oxalsäure  $\mu_{32}$  0,219; Trichlorphenol  $\mu_{33}$  0,022.

II. Die konstituitiv veränderlichen Säuren und Pseudosäuren leiten in Pyridin im allgemeinen sehr viel besser als entsprechende echte SS. mit gleich großer Affinitätskonstante. Untereinander verglichen ist wie bei den echten SS. die Reihenfolge der Leitfähigkeiten dieselbe wie in W.: Nitromethan leitet nicht; Phenyldinitromethan löst sich zu gelber Fl., die sehr gut leitet,  $\mu_{31} = \text{ca. 4.}$  Die Leitfähigkeit wächst langsam beim Stehen, indem sich in der Pyridinlsg. Pyridinnitrat bildet; Nitroform zeigt außerordentlich hohe Leitfähigkeit,  $\mu_{32}$  33,0 (150 mal so groß als Oxalsäure!); Trinitrobenzol leitet äußerst wenig; Trinitrotoluol  $\mu_{32}$  0,068. — Die Nitrophenole geben gelbe Lsgg., deren Leitfähigkeit mit der Zahl der Nitrogruppen zunimmt: m-Nitrophenol  $\mu_{32}$  0,022; o-Nitrophenol  $\mu_{33}$  0,054; p-Nitrophenol  $\mu_{32}$  0,157; 2-4-Dinitrophenol  $\mu_{43}$  3,17; Trinitrophenol  $\mu_{32}$  18,8, also weniger als für Trinitromethan. Das Mol.-Gew. nimmt, wie durch ebullioskopische Verss. gezeigt wird, mit zunehmender Konzentration ah (gefunden ca. 230, berechnet 308). — Von Nitroaminen wird untersucht: Methylnitroamin  $\mu_{32}$  0,024; Nitrourethan (in wss. Lsg. starke S.)  $\mu_{31}$  1,48; Hexanitrodiphenylamin bildet dunkelrote Lsg. von stärkster

Leitfähigkeit, Mol.-Gew. nach der Siedemethode das 1,8-fache des berechneten,  $\mu_{32}$  42,8. — Oxaminocyanessigester  $\mu_{32}$  0,379, leitet im Gegensatz zu seinem Verhalten in W. viel besser als Benzoesäure. — Dimethylviolursäure  $\mu_{32}$  0,15. — Phenylmethylisonitrosopyrazolon  $\mu_{33}$  0,12. — p-Chinonoxim, mit grüner Farbe l.,  $\mu_{33}$  0,11. — o-Chinondioxim  $\mu_{33}$  0,019. — Äthylnitrolsäure  $\mu_{32}$  0,0122. — Die beiden in wss. Lsg. starken SS.: Benzoylcyanamid und Saccharin zeigen auch in Pyridinlsg. starke Leitfähigkeiten (4,2 u. 6,7). Dagegen leiten Cyanursäure, Isatin u. Benzylurethan, die in wss. Lsg. wenig leiten, in Pyridin nur sehr schwach.

Aminotetrazol leitet in Pyridin viel besser als etwa Benzoesäure,  $\mu_{32}$  0,149; von den 2 isomeren Formen des Phenyloxytriazolcarbonsäureesters gibt der in W. stark saure Enolester eine gut leitende Pyridinlsg., der gelbliche Ketoester eine anfangs sehr wenig leitende Lsg., die mit der Zeit in die der Enolform übergeht.

— Dibenzoylaceton leitet in Enol- und Ketonform recht wenig, ebenso Dimethylhydroresorcin. Dagegen leitet die Pyridinlsg. des Dioxychinondicarbonsäureesters relativ sehr gut,  $\mu_{33}$  2,4. — p-Oxazobenzol, sowie Tribrombenzolazophenol leiten sehr

wenig; viel besser aber Benzolazodibromphenol, µ 0,164.

Aus diesen Messungen geht hervor, daß Pseudosäuren oder konstituitiv veränderliche SS. wie Nitrophenole in Pyridin viel besser leiten, als gleichstarke echte SS. Das gilt nicht ganz allgemein (Ausnahme z. B. Nitromethan); wohl aber wird man umgekehrt annehmen dürfen, daß, wenn eine Wasserstoffverb. in Pyridin sehr viel besser leitet, als eine etwa gleichstarke echte S. in W., diese H-Verb. eine Pseudosäure ist. So muß zum Beispiel Hexanitrodiphenylamin danach als Pseudosäure angesehen werden, die wahrscheinlich nach dem Schema:

 $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \longrightarrow (NO_2)_8 \cdot N = C_6H_4(NO_2)_3H$ 

isomerisiert. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 227-40. 26/11. 1907.)

BRILL.

Martin Löwensohn, Über Kondensation von y-Picolin mit o-Nitrobenzaldehyd. Beim Erhitzen von γ-Picolin mit o-Nitrobenzaldehyd und ZnCl, im Rohr auf 170 bis 180° entsteht das o-Nitro-y-stilbazol, NC6H4.CH: CH.C6H4.NO2; Krystalle aus A.; F. 98-100°; unl. in W., Il. in A., Ä., Bzl. — C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·HCl. F. 191-192°.  $-C_{18}H_{10}O_{2}N_{3}\cdot HNO_{8}$ . F. 95°.  $-C_{18}H_{10}O_{2}N_{3}\cdot H_{2}SO_{4}$ . F. 110°.  $-(C_{18}H_{10}O_{2}N_{3}\cdot H_{2}SO_{4})$ HCl)<sub>9</sub>PtCl<sub>4</sub>. F. 206°. — C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·HCl·AuCl<sub>3</sub>. F. 215°. — C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>·HCl·HgCl<sub>2</sub>. F. 175—176°. — Pikrat, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>8</sub>. F. 198°. — Die Nitroverb. wird beim Kochen mit Zinn und verd. HCl zu dem o-Amino-γ-stilbazol, NC, H. CH: CH. CaH. NH2, reduziert. Die aus ihrem Salze durch KOH isolierte Base geht sofort in das kohlensaure Salz über. — (C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>CO<sub>8</sub>. F. 76°. — C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. 2 HCl. Nadeln, F. 205°. — C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Krystalle aus W., F. 140°. — C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>. Krystalle aus W., F. 155°. — C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>·2HCl·PtCl<sub>4</sub>. F. 238°. — Beim Erhitzen der Nitroverb. mit rauchender HJ und rotem P im Rohr auf 150° wird das o-Aminodihydro-γ-stilbazol, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH<sub>2</sub>, erhalten; Nadeln aus Ä., F. 76°; unl. in W., l. in A., Ä. und Chlf. - C18H14N2·2HCl. F. 247°. -Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>8</sub>. Krystalle aus W. und A., F. oberhalb 300°. — Das o-Amino-γ-stilbazol läßt sich diazotieren, seine Diazoniumlsg. gibt mit alkal. Lsgg. von Phenolen etc. Azofarbstoffe. — HCl-Salz des γ-Stilbazol-o-azo-β-naphthols, C33H14ONaCl (mittels & Naphthol). Rote Krystalle aus A.; färbt rot. — Dinatriumsalz der γ-Stilbazol-o-azo-β-naphtholdisulfosäure, C23H15O7N2S2Na2 (mittels β-Naphtholdisulfosäure [G]). Dunkelrot. — HCl-Salz des γ-Stilbazol-o-azoresorcin, C19H16 O2N2Cl (aus Resorcia), Krystalle aus A.; l. in W., färbt gelb bis gelbbraun. -Na-Salz des γ-Stilbazol-o-azonitro α-naphthols, Na-C23H15O3N4 (mittels α,p-Nitronaphthol). Färbt gelb bis dunkelgelb. — Na-Salz der γ-Stilbazol-o-azo-β-naphtholmonosulfosäure, Na C23H16O4N3S (aus SCHÄFFERScher S.). Rote Krystalle aus A., färbt braungelb. — Na-Salz des γ-Stilbazol-o-azo-α-naphthols, Na·C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>. Blättehen, färbt hellgelb. — Na·Salz der γ-Stilbazol-o-azo-α-naphtholmonosulfosäure, Na·C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S. Gelber Farbstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 4860—63, 7/12. [27/11.] 1907. Breslau. Landw.-technol. Inst. d. Univ.)

Frank Buckney u. Humphrey Owen Jones, Die optische Aktivität der cyclischen Ammoniumverbindungen. (Kurzes Ref. nach Proc. Cambridge Philos. Soc.: C. 1907. I. 820.) Methylchinolinium-d-camphersulfonat, aus dem Jodid dargestellt, bildet Krystalle aus Essigester, F. 118°, [M]D = 48,5-50°. - Benzylchinoliniumjodid, Krystalle, F. 135°; d-Camphersulfonat, Krystalle aus Essigester, F. 120°, [M]D = 48,4°. - l-Allylkairolinium-d-bromeamphersulfonat, C23H23O4NBrS, kleine, farblose Prismen, F. 164°; [M]D = 195-202°; hieraus für das basische Ion berechnet [M]D = -75° bis -77°. - d-Allylkairolinium-d-bromcamphersulfonat, Nadeln, F.  $153.5^{\circ}$ ;  $[M]_{D}^{\circ} = 342.9 - 343.9^{\circ}$ ; für das basische Ion ber.  $[M]_{D} = + 73.4^{\circ}$ ; die Reindarstellung der aktiven Jodide gelang nicht. - Benzylkairoliniumd-camphersulfonat, Krystalle aus einem Gemisch von Essigester und Toluol, F.  $166-167^{\circ}$ , ll. in Essigester, Aceton;  $[M]_D = 49.7-52^{\circ}$ ; d-Bromcamphersulfonat, Krystalle aus Essigester und Toluol, F. 1760; beim Umkrystallisieren aus Essigester und Aceton oder Amylacetat bei höheren Temperaturen wurden zwar Fraktionen mit etwas größeren Werten für [M]D erhalten, doch konnte der Beweis für eine eingetretene Spaltung nicht geführt werden; ebensowenig ergab die Fraktionierung des nicht gut krystallisierenden sauren Tartrates (vgl. HOMER, Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 196; C. 1907. I. 798) ein Resultat. — Äthylkairoliniumd-camphersulfonat, Krystalle aus Aceton + Toluol, F. 70°,  $[M]_D = 47-52°$ . n. Propylkairoliniumjodid, C13 H20 NJ, aus molekularen Mengen von Kairolin und Propyljodid bei 100°, Tafeln aus A. + Ä., F. 132-133°; das d-Camphersulfonat krystallisiert schlecht; d-Bromcamphersulfonat, Krystalle aus Aceton oder Essigester, F. 177-178°, [M]D = 286-290°; Chloroplatinat, orange Prismen, F. 216° (Zers.), bei 210° tritt Dunkelfärbung ein, swl. (Proceedings Chem. Soc. 23. 234 bis 235. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1821-26. Nov. 1907. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Fritz Ullmann, Walter Bader u. Hans Labhardt, Über die Umwandlung von Acridon in Phenylacridinderivate. Acridon läßt sich in Ggw. von POCl<sub>s</sub> mit Dimethylanilin zu Dimethylaminophenylacridin kondensieren:

$$\text{I.} \quad C_8H_4{<}^{\text{CO}}_{\text{NH}}{>}C_6H_4 \quad \longrightarrow \quad C_8H_4{<}^{\text{C}[C_6H_4\cdot\text{N}(\text{CH}_8)_8]}_{\text{N}}{>}C_8H_4.$$

Aus den Farbenrkk, und aus der Analogie mit anderen Kondensationen ergibt sich, daß in obiger Verb. die Dimethylaminogruppe in p-Stellung zum Acridinkohlenstoffatom steht. An Stelle von Dimethylanilin können das entsprechende Diäthylderivat und für das Acridon nitrierte Acridone verwendet werden. — Beim Erwärmen von Acridon mit Dimethylanilin und POCl<sub>8</sub> auf dem Wasserbade wird das 4'-Dimethylamino-9-phenylacridin (I.) erhalten; gelbe Nadeln aus Amylalkohol, schm. bei 279° nach vorherigem Sintern; swl. in Lg., wl. in A., l. in Bzl., ll. in sd. Amylalkohol; die gelbe, alkoh. Lsg. fluoresciert grün, die Bzl.-Lsg. blaugrün; die Lsgg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und in verd. Mineralsäuren sind gelb gefärbt und fluorescieren grün; die violettrote essigsaure Lsg. färbt sich beim Verdünnen mit W. weinrot und scheidet auf Zusatz von NH<sub>3</sub> die Base in gelben Flocken ab. — Das 4'-Diäthylamino-9 phenylacridin, C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>, wird mittels Diäthylanilin analog der Dimetbylaminoverb. gewonnen; gelbbraune Prismen aus Lg., F. 197°; wl. in Å.,

1. in sd. A. und ll. in sd. Bzl. mit gelber Farbe; die violettrote Lsg. in Essigsäure wird beim Verdünnen mit W. gelb und fluoresciert grüb.

Zur Darst. des 2-Nitroacridons, C13H8O3N3, wird die m-Nitrodiphenylaminocarbonsäure zunächst in das entsprechende Säurechlorid übergeführt u. aus diesem durch wasserfreies AlCl<sub>3</sub> Salzsäure abgespalten. Das Nitroacridon krystallisiert aus Nitrobenzol in gelben, wl. Blättchen, die oberhalb 360° schm. - Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und POCla auf dem Wasserbade gibt das Nitroacridon das 2-Nitro-4'-dimethylamino-9-phenylacridin (II.); granatrote Tafeln aus Bzl. + Lg., F. 255°, swl. in Lg. und A., wl. in sd. A.; die gelbrote alkoh. Lsg. fluoresciert grün und färbt sich auf Zusatz von HCl gelb; die orangegelbe Lsg. in Toluol, sowie die Legg. in verd. Mineralsäuren fluorescieren grün. - Zur Darst. des 2,4-Dinitroacridons, C13H7O5Na, kocht man 2',4'-Dinitrodiphenylamin-2-carbonsäure mit Bzl. und PCl, bis zur vollständigen Lsg., trägt in die abgekühlte Lsg. wasserfreies AlCla ein u. erhitzt bis zur Beendigung der HCl-Entw. Das Dinitroacridon wird aus Nitrobenzol in orangegelben, swl. Blättchen erhalten, die oberhalb 360° schm.; unl. in NH2, l. in w. verd. NaOH mit roter Farbe; die gelbe Lsg. in konz. H2SO4 zeigt keine Fluorescenz. - Na-Salz. Rote Blättchen. - Beim Erwärmen des Dinitroacridons mit Dimethylanilin und POCI3 auf dem Wasserbade entsteht das 4'-Dimethylamino-9-phenyl-2,4-dinitroacridin (III.); dunkelgefärbte Blättchen aus

$$\text{II.} \quad \overset{O_{2}N}{\longrightarrow} \overset{C \cdot C_{0}H_{4} \cdot N(CH_{8})_{2}}{\longrightarrow} \qquad \qquad \text{III.} \quad \overset{C \cdot C_{8}H_{4} \cdot N(CH_{8})_{2}}{\longrightarrow} \\$$

Toluol oder aus konz. HCl + W., violette Nadeln aus Eg. + W., swl. in A. mit weinroter Farbe, die auf Zusatz von HCl in Gelb umschlägt; l. in sd. Toluol oder Eg. mit roter, schwach blaustichiger Farbe; die orangegelbe Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fluoresciert grün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4795—99. 7/12. [21/11.] 1907. Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

Charles Moureu u. Amand Valeur, Über zwei isomere Methylsparteine. durch Zers. des α-Methylsparteiniumhydrats erhältliche rohe Methylspartein, [α]p = ca. -25°, scheint zu 10°/o aus Spartein und zu 90°/o aus einem Gemisch von α- u. B-Methylspartein zu bestehen. Unterwirft man dieses Prod. der Einw. von CH. J in methylalkoh. Lsg., so entziehen sich etwa 30% der Methylierung; diese Fraktion besteht aus reinem α-Methylspartein. Die fraktionierte Krystallisation der aus dem rohen Methylspartein gewonnenen Dijodhydrate führt leicht zum Dijodhydrat des a-Methylsparteins; die Mutterlaugen enthalten eine nahezu inaktive Base. Wird das rohe Methylspartein auf dem Wasserbade mit einem geringen Überschuß an n. H.SO4 erhitzt, so isomerisiert sich nur das Sulfat des a-Methylsparteins in Sulfomethylat; durch Fraktionieren der Monojodhydrate der nicht isomerisierten Basen läßt sich das  $\beta$ -Methylspartein in reiner Form gewinnen. —  $\alpha$ -Methylspartein, C15H25N2(CH2), Krystalle, F. 30-31°, Kp11. 178-179° (korr.), ll. in A. und A., wl. in absol. Holzgeist,  $[\alpha]_D = -55^{\circ} 4'$  in absol. alkoh. Lsg., ziemlich luftbeständig, Geruch sehr schwach. Das Dichlorhydrat ist sehr zerfließlich, C15H25N2(CH3). 2HCl·PtCl<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>O, mikrokrystallinisch, zers. sich bei 247°. C<sub>15</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)·2HJ, aus dem Sulfat und KJ, Nadeln, wl. in k. W. und A., leichter in der Hitze, [α]p in wss. Lsg.  $= -38^{\circ}$  3'. Pikrat,  $C_{15}H_{25}N_2(CH_3)\cdot 2C_5H_3O_7N_3$ , amorphes Pulver.

 $\beta$ -Methylspartein,  $C_{15}H_{15}N_{2}(CH_{3})$ , farblose Fl. von lauchartigem Geruch,  $Kp_{16.6}$ . 181—183° (korr.),  $[\alpha]_{D}$  in absol. alkoh. Lsg.  $= +9^{\circ}9'$ , weniger luftbeständig als das  $\alpha$ -Isomere.  $C_{15}H_{25}N_{2}(CH_{3})\cdot HJ + 2H_{2}O$ , Krystalle, F. des wasserfreien Salzes

77—78°,  $[\alpha]_D$  des wasserfreien Salzes =  $-32^\circ$  2′ in wss. Lsg., =  $-28^\circ$  2′ in methylalkoh. Lsg.  $C_{15}H_{25}N_3(CH_8)\cdot 2HJ$ , Krystalle,  $[\alpha]_D=-13^\circ$  5′ in methylalkoh. Lsg.  $C_{15}H_{25}N_3(CH_8)\cdot 2HCl\cdot PtCl_4+3H_2O$ , mkr. Krystalle aus verd. HCl, F. 230°.  $C_{15}H_{25}N_2(CH_8)\cdot 2C_6H_3O_7N_3$ , amorphes Pulver, F. 94—95°.

Das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylspartein sind ungesättigte Basen, die KMnO<sub>4</sub> in saurer Lsg. bei 0° energisch reduzieren. Beide sind am N methyliert. Nur das  $\alpha$ -Methylspartein vermag sich unter gewissen Bedingungen in gesättigte Verbb. zu isomerisieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 929—30. [25/11.\* 1907.) Düsterbehn.

C. Paal und Gustav Kühn, Über Pyridazinsynthesen. V. Diphenylpyridazinderivate. (Vergl. Paal und Koch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2538 u. 37. 4382; C. 1903. II. 727 und 1905. I. 104.) Nach Curtius (Journ. f. prakt. Ch. [2] 50. 519) reagiert Diacetbernsteinsäureester mit Hydrazinhydrat in alkoholische Lösung unter B. von Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester, während nach Bülow (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4311; C. 1903. I. 335) in essigsaurer Lsg. der isomere N-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester entsteht; auch der Monocarbonsäureester des Acetonylacetons zeigte nach Korschun (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2183; C. 1904. II. 239) ein ähnliches Verhalten. Diese Rkk. sind nicht allgemeiner Natur; denn nach Verss. der Vff. kondensiert sich Hydrazinhydrat in alkoh., sowie in essigsaurer Lsg. mit Phenacylbenzoylessigester (Diphenacylcarbonsäureester) zu einem Dihydropyridazinderivat. Die von Borsche u. Spannagel (Liebigs Ann. 331. 298; C. 1904. II. 44) untersuchte Einw. von Phenylhydrazin auf diesen Ester hatte weder zu Pyridazin-, noch zu N-Aminopyrrolderivaten geführt.

Wird Phenacylbenzoylessigester in alkoh. Lsg. mit Hydrazinhydrat versetzt, so krystallisiert das Monohydrazon des Esters  $C_{10}H_{10}O_8N_2$  aus. Aus A. und W. gelblichweiße Nadeln, F. 125—126°, in der Wärme in den meisten organ. Lösungsmitteln l., außer in Lg. und PAe. Die Konstitution ist wahrscheinlich I., denn es

geht bei längerem Aufbewahren bei oftmaligem Umkrystallisieren aus h., organ. Lösungsmitteln, oder rascher beim Erhitzen über den F. unter H.O-Abspaltung nahezu quantitativ in II., den 3,6-Diphenyl-4,5-dihydropyridazin-4-carbonsäureester C10 H18 O2 N2 über; aus verd. A. grüngelbe Nadeln, F. 1170, Il. in h. A., Ä., Chlf., Bzl. und Eg., fast unl. in W. Dieser Ester entsteht auch, und zwar in ca. 70% Ausbeute, wenn man auf Phenacylbenzoylessigester direkt in Eisessiglösung Hydrazinhydrat einwirken läßt; die B. eines isomeren N-Aminopyrrolderivates konnte im Gegensatz zum Diacetbernsteinsäureester nicht beobachtet werden. - 3,6-Diphenyldihydropyridazin-4 carbonsäure, C17H14O2N2 = (C8H5)2C4H2N·COOH; entsteht sowohl durch Verseifung des vorstehenden Esters als auch aus dem Monohydrazon des Phenacylbenzoylessigesters (s. o.) mit alkoh. Kali. Sie besitzt basische Eigenschaften, ist l. in verd. Mineralsäuren u. überschüssiger Essigsäure, sll. in A. u. den meisten organ. Lösungsmitteln. Aus wenig sd. A. + viel h. W., ebenso aus Chlf. und A. weiße Nadeln, F. 205-206°, wasserfrei, Ausbeute nicht ganz quantitativ, da bei Verseifung des Esters geringe Mengen noch nicht näher untersuchter Nebenprodd., bei der Darst. aus dem Monohydrazon auch 3,6-Diphenylpyridazin entsteht. Die Verss., die S. in 3,6-Diphenyldihydropyridazin und CO, zu spalten, schlugen fehl. Durch Erhitzen ihres amorphen, weißen, swl. Ag-Salzes u. Extraktion des dunkelgefärbten Rückstandes mit A. ließ sich eine geringe Menge 3,6-Diphenylpyridazin isolieren. Daß bei der Verseifung eine Verschiebung der Doppelbindungen nicht

stattgefunden hatte, wurde durch die Wiederherstellung des Esters (s. o.) aus der S. bewiesen. — 3,6-Diphenylpyridazin-4-carbonsäureäthylester,  $C_{19}H_{16}O_{9}N_{2}$  (III.), entsteht durch Oxydation des Dihydroesters mit salpetriger S. Er ist ll. in A., A., Chlf., Eg., Bzl. u. sd. Lg., fast unl. in W.; weiße Nadeln, F. 98-99°. Bei reinem Ausgangsmaterial ist die Ausbeute quantitativ, enthält das Dibydroderivat noch Monohydrazon (s. o.), so resultieren als Nebenprodd. zwei höhermolekulare, noch nicht näher untersuchte Prodd.; das eine bildet weiße Nadeln, F. 235°, das andere goldgelbe Tafeln, F. 275°. Beide zeigen saure Eigenschaften, und lösen sich beim Erwärmen in verd. NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>8</sub>; von dem Pyridazinester lassen sie sich mittels Lg. oder Sodalsg. trennen. - 3,6-Diphenylpyridazin-4-carbonsäure, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>HN<sub>2</sub>·COOH, cntsteht durch Verseifung vorstehenden Esters mit alkoh. Kali. Aus h., wss. A. weiße Nadeln, F. 220-221° unter Gasentw., frei von Krystallwasser und A. Im Gegensatz zur Dihydrosäure zerfällt sie beim Schmelzen leicht in das schon bekannte 3,6-Diphenylpyridazin (PAAL u. SCHULZE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 3784 und 3795; C. 1901. I. 386 u. 388 und PAAL und DENCKS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 491; C. 1903. I. 653) u. CO<sub>2</sub>. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4598-4604. 23/11. [11/11.] 1907. Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

- A. Ostrogovich u. T. Silbermann, Einwirkung der Halogene auf aromatische Amine und ihre Anwendung bei der Synthese gewisser Farbstoffe. Jod, Brom und Chlor reagieren mit Anilin bei 140—180° unter B. von Farbstoffen, die zur Klasse der Induline gehören. Unterwirft man ein Gemisch von Anilinchlorhydrat und α-Naphthylamin der Einw. von J bei Ggw. von etwas Anilin, so resultiert eine Substanz vom Charakter des Rosindulins. Durch Erhitzen von p-Toluidin mit Anilin und Jod auf 140—180° erhält man p-Rosanilinjodhydrat. (Bulet. Societ. de Stiinte din Bucuresci 16. 120—26. Mai-Aug. 1907. Bukarest. Org.-chem. Univ.-Lab.)
- A. Ostrogovich und T. Silbermann, Anilinoxydationen mit Halogensäuren. Bei Ggw. von Mineralsäuren wird Anilin sowohl durch Chlorsäure, wie auch durch Brom- oder Jodsäure zu Anilinschwarz oxydiert. Bei Ggw. von Essigsäure wird Anilin durch Chlorsäure nur sehr wenig angegriffen, durch Bromsäure dagegen in Dianilinochinonanil, und durch Jodeäure in Azophenin übergeführt. - Zur Darst. von Dianilinochinonanil löst man 20 g Anilin in 125 ccm Eg. und 150 ccm W., fügt 12,5 g KBrO, in 350 ccm W. hinzu und erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad; die Verb. krystallisiert aus Aceton u. Bzl. in braunroten Nadeln vom F. 202 bis 203° u. ist ll. in Aceton, Bzl., wl. in A. Als Nebenprod. tritt Dianilinochinon auf. Durch Schmelzen von Dianilinochinonanil mit Anilinchlorhydrat u. Anilin erhält man einen blauen, in W. unl., in A. l. Indulinfarbstoff; verwendet man p-Phenylendiamin an Stelle von Anilin, so resultiert ein blauvioletter, wasserlösl. Indulinfarbstoff. - o- und p-Aminophenol sowie p-Phenylendiamin verhalten sich bei der Oxydation mit KBrOs in essigsaurer Leg. dem Anilin analog. - Versetzt man eine Lsg. von 8 g Anilin in 50 ccm Eg. und 50 ccm W. mit einer Lsg. von 2,5 g KJO<sub>8</sub> in 25 ccm W., so fällt zunächst Anilinjodat aus: weiße Schuppen, die bei 112° explodieren. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht das Jodat in Lsg., und es scheidet sich allmählich Azophenin aus; dasselbe krystallisiert aus Toluol in granatroten Blättchen vom F. 236-237% (Bulet, Societ, de Stiinte din Bucuresci 16. 127-33. Mai-Aug. 1907. Bukarest. Chem. Inst. d. Univ.) HENLE.
- A. Ostrogovich und T. Silbermann, Zur Erklärung der Indulinentstehung. Durch Erhitzen mit überschüssigem Anilinsalz auf ca. 180° wird Anilinechwarz quantitativ in Induline umgewandelt; hieraus und aus anderen Beobachtungen

ziehen die Vff. den Schluß, daß die Entstehung von Indulinen bei der oxydativen Anilinschmelze in Ggw. von Mineralsäuren der intermediären B. von Anilinschwarz zuzuschreiben ist. (Bulet. Societ. de Stiinte din Bucuresci 16. 133—41. Mai-Aug. 1907.)

Alfred Reh, Über die Polypeptidphosphorsäure (Paranucleinsäure) des Caseins. Der P-haltige Komplex des Caseins läßt sich aus der durch Pepsinverdauung erhaltenen Lsg. durch Uranylacetat als konstant zusammengesetzter Nd. ausfällen. Die erhaltene Substanz hat die Eigenschaften einer Polypeptidphosphorsäure, bezw. eines Gemenges solcher SS. Bei der Hydrolyse entstehen neben Phenylalanin, Alanin, Trioxydiaminododekansäure (?) und Tyrosin (?) als Hauptspaltprodd. Lysin, Arginin, Histidin, Leucin, Isoleucin, Valin, Glutaminsäure, Prolin u. Asparaginsäure. Bezüglich der experimentellen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 1—18. Dez. 1907. Straßburg. Physiol. chem. Inst.)

Ivar Bang, Zur Charakteristik der Guanylsäure. Vf. führt die Beobachtungen von v. Fürths und Jerusalems (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 174; C. 1907. II. 923), die den vom Vf. gefundenen Unterschied der Pankreasnucleinsäure (Guanylsäure) gegenüber auderen tierischen Nucleinsäuren nicht bestätigt hatten, auf die Wahl unzweckmäßiger Versuchsbedingungen bei v. Fürth u. Jerusalem zurück. Eine Nachprüfung der gleichfalls bestrittenen Abspaltung von Glycerin erscheiut Vf. selbst wünschenswert. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 76—78. Dez. [Sept.\*] 1907. Lund Medio.)

## Physiologische Chemie.

Julius Stoklasa, Alkoholische Gärung in den Pflanzen- und Tierzellen. Vf. gibt eine allgemeine Übersicht über die von ihm und seinen Schülern in den letzten 5 Jahren veröffentlichten Arbeiten über die Isolierung gärungserregender Enzyme aus pflanzlichen und tierischen Organen und wendet sich gegen die abfällige Kritik dieser Unterss. seitens anderer Autoren. (Chem.-Ztg. 31. 1228—30. 11/12. 1907. Prag. Chem.-physiol. Versuchsstation an der böhm. techn. Hochschule.)

Hugo Müller, Das Vorkommen des Quercits in den Blättern von Chamaerops humilis. In den Blättern dieser Palmenart kommt Quercit,  $C_6H_{12}O_6$ ,  $[\alpha]_D=+23,9^\circ$ , vor, der identisch mit dem Quercit der Eicheln ist; die trockenen Blätter enthalten  $1,35^\circ/_0$  Quercit. Zu seiner Isolierung werden die zerkleinerten Blätter mit sd. W. ausgezogen; die erhaltene Lsg. wird zuerst mit neutralem, dann mit basischem Bleiacetat gefällt, das Filtrat entbleit u. eingedampft, bis der Quercit auskrystallisiert. (Proceedings Chem. Soc. 23. 218. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1766 bis 1767. Nov. 1907.)

Hugo Müller, Cocosit, ein Bestandteil der Blätter von Cocos nucifera und Cocos plumosa. In den Blättern von Cocos plumosa u. Cocos nucifera, wie auch in der sogenannten Cocosnußmilch findet sich ein Isomeres des Inosits, das Cocosit genannt wird. Seine Isolierung aus dem wss. Auszug der Blätter ist nicht so einfach wie die des Quercits (vgl. vorst. Ref.), da harzige Stoffe seine Abscheidung hindern. Am besten verfährt man so, daß man den h. Auszug durch Kalkmilch von harzigen, pektinähnlichen u. gefärbten Stoffen befreit u. das Filtrat von dieser Fällung auf dem Wasserbade einengt; dann fügt man eine h. konz. Barytlösung

hinzu und kocht einige Zeit: anfangs entsteht ein dunkelgelber Nd., darauf ein schwerer und hellerer, der besonders reich an Cocosit ist. Der Nd. wird heiß ausgewaschen, in W. suspendiert u. mit CO, zers.; das Filtrat wird bis zur eintretenden Krystallisation des Cocosits eingedampft. C.H.19O8 bildet kurze, derbe, monokline (T. V. Barker: a:b:c = 1,7942:1:0,7656; β = 117°12') Krystalle aus W., F. 345-350°, D. 1,66, unl. in Methylalkohol, A., A., Bzl., Chlf. u. anderen Mitteln; bildet Metallderivate u. Ester; reduziert nicht FEHLINGsche Lsg., aber ammoniak. Ag-Lsg. beim Kochen in Ggw. von Alkali; Brom scheint nur sehr langsam zu reagieren, eine deutliche Rk. tritt erst auf Zusatz von Eisen ein; Cocosit gibt die SCHERERsche Inositrk., wird wie Inosit durch H.O. in Ggw. von Ferrosalz zu Rhodizonsäure oxydiert und verhält sich gegen HBr in Eg. wie Inosit (vgl. folg. Ref.). Die K-Verb. entsteht, wenn man das Gemisch der wss. Lsg. von Cocosit u. der alkoh. Lsg. von Kaliumäthylat einengt u. über Kali stehen läßt; sie bildet kurze Prismen, welche bei 100°, vielleicht unter Wasserverlust, Glanz und Durchsichtigkeit verlieren; wird durch Wasser zers. Die beständigere Na-Verb., CaH11OaNa·H2O, krystallisiert aus dem Gemisch einer h. wss. Cocositlsg. u. einer methylalkoh. Lsg. von NaOH beim Erkalten aus. Die Ba-Verb., kleine Nadeln, ist in h. W. weniger l. als in k. u. scheidet sich beim Erwärmen des Gemisches von Barytwasser u. einer k. wss. Cocositlsg. ab. Eine k. wss. Cocositlsg. löst bei Zusatz von Kalkmilch etwas Kalk; erwärmt man aber mit überschüssiger Kalkmilch, so wird der Cocosit fast völlig gefällt. - Cocosithexaacetat, CaHaOa (CaHaO), beim mehrstdg. Kochen von 5 g Cocosit mit 50 ccm Essigsäureanhydrid u. 1,5 g Chlorzink erhalten, bildet monokline (T. V. Barker: a:b:c = 0,9222:1:?;  $\beta$  = 97° 33′) Prismen aus Essigsäureanhydrid, F. ca. 300°, D. 1,36, swl. in A. u. anderen Mitteln; wird beim Kochen mit methylalkoh. Ba(OH), verseift. — Cocositbenzoat, CaH, Oa (C<sub>7</sub>H<sub>a</sub>O)<sub>6</sub>, entsteht beim 5-stdg. Kochen von 0,5 g feingepulverten Cocosits mit 5 ccm Benzoylchlorid; farblose Krystalle, welche erst über 360° schm. u. swl. sind. - Löst man 4 g Cocosit in 10 ccm rauch. HNOs u. fügt zur Lsg. 10 ccm rauch. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so scheidet sich ein Nitrat ab, das durch Eintragen des Reaktionsgemisches in Eiswasser isoliert wird; es liegt wahrscheinlich das Pentanitrat vor, das aus Essigsäureanhydrid in schönen Rhomboedern krystallisiert; swl. in gewöhnlichen Mitteln, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm., unter Explosion; zerfällt bei langem Aufbewahren. — Rauch. H. SO4 reagiert nur sehr langsam; zwei verschiedene Ba-Salze von Cocositsulfosäuren wurden beim Auflösen von 3 g Cocosit in 20 ccm rauch. H, SO4 erhalten, indem man nach längerem Stehen mit Eis u. W. verd., mit BaCO<sub>s</sub> sättigte und das Filtrat vom BaSO<sub>4</sub> eindampfte. (Proceedings Chem. Soc. 23. 219. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1767-80. Nov. 1907.)

Hugo Müller, Inosit. Die Schwierigkeit, größere Mengen Cocosit (vgl. vorst. Ref.) zu beschaffen, ließ es wünschenswert erscheinen, einige Rkk. zunächst am leichter zugänglichen isomeren Inosit zu studieren; es handelt sich um die Einw. von HBr auf Inosithexaacetat und die von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf Inosit. Zur Darst. des Inosithexaacetates erhitzt man je 5 g Inosit mit 50 ccm Essigsäureanhydrid und 5 g Chlorzink 1 Stunde lang; es bildet monokline (Barker: a:b:c = 1,1731:1:0,4395; β = 101° 58′, Krystalle aus Toluol, D. 1,271. Beim Erhitzen von je 20—40 g des Hexaacetates mit 50—100 ccm einer bei 0° gesättigten Lsg. von HBr in Eg. erhält man unter verschiedenen Bedingungen immer ein Gemisch von Körpern, aus dem nach dem Behandeln mit A. durch fraktionierte Krystallisation aus der 50 fachen Menge A. ein Monobrominositpentaacetat und zwei Dibrominosittetraacetate isoliert werden können. Zuerst scheidet sich das Monobrominositpentaacetat, CeHeBr(O2C2H3)s, in kleinen Krystallen, F. 240°, ab, unl. in W., l. in Bzl., Toluol, Chlf., Aceton, Eg.; 100 ccm der bei 20° gesättigten alkoh. Lsg. enthalten 0,015 g; 0,5 g lösen sich in

75 ccm sd. A.; methylalkoh. Natriummethylat und alkoh. NH<sub>3</sub> bewirken beim Erhitzen Zers. Nach 6stdg., gelindem Erwämen von 5 g Monobrompentaacetat mit 30 ccm Eg. und 5 g Zinkstaub fällt W. aus dem Rk.-Gemisch die Verb. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, Prismen aus verd. A., F. 95°, ll. in A., wl. in W., deren B. durch Ersetzung des Br durch H und Austritt einer Acetylgruppe zu erklären ist; ein öliges Nebenprod. der Rk., das nur langsam krystallisiert, wird noch untersucht.

Das eine Dibrominosittetraacetat, C, H, Br, (C, H, O,), bildet trikline (Barker: a:b:c = 1,0644:1:0,9153;  $\alpha$  = 112° 10′,  $\beta$  = 116° 7′,  $\gamma$  = 74° 3′) Prismen aus A., F. 140°, D18, 1,713, unl. in W., l. in Eg., Bzl., Toluol, Chlf., Aceton; 100 ccm absol. A., lösen bei 20° 1 g, bei Kp. 62 g; wird beim Kochen mit alkoholischem NaOH oder NH, zers. - Die isomere Verbindung bildet rhombische (Barker: a:b:c = 2,790:1:0,758) Schuppen aus Toluol, F. 235°, D17, 1,693. Beide Isomere liefern bei der Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub Phenol. - Beim Eindampfen des Waschalkohols vom Reaktionsprodukt aus dem Hexaacetat und HBr bleibt eine zähe Masse zurück, welche bei längerem Kochen mit Wasser allmählich in Lösung geht; dampft man diese Lsg. ein, so scheidet sich aus dem bleibenden Sirup Inositdibromhydrin, C. H. O. Br., ab, das rhombische (Barker: a:b:c = 0,7726:1:0,7654, Tafeln aus W. bildet, F. 210° (Zers.), D22, 2,337, Il. in W., wl. in A., Eg. unl. in A., Bzl., Aceton; 100 ccm der gesättigten wss. Lsg. enthalten bei 20° 3,15 g, bei 100° 60 g; 100 ccm der gesättigten alkoh. Lsg. bei 20° 0,55 g, beim Kp. 6 g. Wird beim Kochen mit Alkali dunkelbraun gefärbt; reduziert FEHLINGsche Lsg.

Wasserstoffsuperoxyd reagiert mit Inosit oder Cocosit erst nach Zusatz von Ferrosalz, wobei vorübergehend eine tief purpurne Färbung auftritt; bei vorsichtigem Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kann jede CO<sub>2</sub>-Entw. vermieden werden. Fällt man dann die entstandene Oxalsäure mit Calciumacetat und dampft das Filtrat im Vakuum ein, so erhält man einen Rückstand, der sich an der Luft rot färbt, dessen wss. Lsg. Fehllingsche Lsg. reduziert, und aus dem rhodizonsaures Barium erhalten werden kann. Bei der Oxydation des Inosits mit einer ammoniakalischen Lsg. von Silbercarbonat wurde nur Oxalsäure erhalten. (Proceedings Chem. Soc. 23. 219. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1780—93. Nov. 1907. Royal Institution. Davy-Faraday Lab.)

D. Iwanowski, Über die Ursachen der Verschiebung der Absorptionsbänder im Blatt. Das Absorptionsspektrum lebender Blätter fällt mit dem der Chlorophyllsg. nicht vollständig zusammen. Als Ursache nahm man an entweder, daß das Spektrum lebender Blätter ein Spektrum des festen Chlorophylls sei, oder daß die Chloroplasten zwar gel. Chlorophyll enthalten, aber in einem Lösungsmittel von großem Dispersionsvermögen. Durch zahlreiche quantitative Verss. konnte Vf. nachweisen, daß das Spektrum lebender Blätter im wesentlichen reproduziert wird, wenn man eine alkoh. Lsg. von Chlorophyll mit W. stark verd. und einige Tropfen MgSO4oder einer anderen neutralen Salzlsg. hinzufügt. Es entsteht ein feinkörniger, längere Zeit in Suspension verharrender Nd., welcher, direkt in der ursprünglichen Emulsion oder nach Zusatz von Gelatine untersucht, das Blattspektrum zeigt. Ein Zusatz von BaSO, zu der Chlorophyllsg., bei der nur ein BaSO,-Nd. suspendiert ist, führt nicht zu dem Blattspektrum. Vf. schließt daraus, daß das Chlorophyll im Stroma der Chloroplasten in feineren isolierten Körnern enthalten sei, so daß sich das Reflexionsspektrum derselben mit dem Absorptionsspektrum des gelösten Chlorophylls kombiniert und hierin die Ursache der Bandverschiebung zu sehen sei. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 416-24. 27/11. [4/9.] 1907.) Löb.

Julius Stoklasa, unter Mitwirkung von Adolf Ernest und Karl Chocensky, XII. 1.

Über die Atmungsenzyme im Pflanzenorganismus. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 10. 817—71. Nov. 1907. Prag. K. K. böhmisch-technische Hochschule. Chemphysiol. Vers.-Stat. — C. 1907. I. 744. 1275. 1750.)

Brahm.

- J. Kovchoff, Enzymatische Eiweißzersetzung in erfrorenen Pslanzen. Aus seinen Verss. an Weizenkeimlingen, Erbsensamen, an etiolierten Stengelgipfeln und Blättern von Vicia Faba, sowie an grünen Blättern derselben Pflanze zieht Vf. den Schluß, daß das proteolytische Enzym durch Erfrierung der Pflanzen nicht zerstört wird, daß aber seine Tätigkeit in einigen Fällen durch Saccharose abgeschwächt wird. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 473—79. 27/11. [22/10.] 1907. St. Petersburg. Pflanzenphysiol. Inst. der Univ.)
- M. Leprince, Beitrag zur chemischen Kenntnis der Mistel (Viscum album). Vf. hat in der Mistel außer dem Viscachutin und der Viscinsäure ein Alkaloid, ein Glucosid, einen ebenfalls wirksamen Harzkörper und eine Oxydase aufgefunden. Zur Isolierung des Alkaloids maceriert man 25 kg getrockneter = 100 kg frischer Mistel zunächst 48 Stunden mit einem Gemisch von 100 l 95% ig. A. und 1 kg HCl, darauf 24 Stunden mit 75 1 95% ig. A., preßt ab, engt die vereinigten alkoh. Auszüge im Vakuum zum fl. Extrakt ein, macht dieses mit Soda stark alkal. und destilliert dasselbe, bis keine alkal. Dämpfe mehr übergehen. Das gelbliche, nicotinoder conicinartig riechende Destillat neutralisiert man genau mit H2SO4, dampft es im Vakuum ein, trocknet die zurückbleibende Krystallmasse und behandelt sie wiederholt mit sd. 98% ig. A. in Ggw. von Tierkohle. Das auf übliche Weise gewonnene Chlorhydrat, eine sehr zerfließliche Krystallmasse, ll. in W., A., Holzgeist, Aceton, unl. in A., Essigester, Chlf. und Bzl., schm. auf dem Wasserbade, tärbt sich an der Luft rasch und entwickelt beim Erhitzen mit Zinkstaub Pyrroldämpfe; Ausbeute 1,6 g. Die diesem Chlorhydrat zugrunde liegende flüchtige Base besitzt die Zus. C8H11N. (C8H11N·HCl), PtCl4, gelbliche, glimmerartige Blättchen, die sich bei 230° schwärzen und bei 250° unter Zers, schm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 940-41. [25/11.\* 1907].) DÜSTERBEHN.

René Gaultier und J. Chevalier, Physiologische Wirkung der Mistel (Viscum album). Die von GAULTIER vor einiger Zeit am Krankenbett festgestellte blutdruckvermindernde Wrkg. des wss. Mistelextraktes wird von den Vff. an Warm- und Kaltblütern eingehend studiert. Diese hypotensive Wrkg. ist auf eine Beeinflussung des vasomotorischen Nervensystems zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 941—42. [25/11.\* 1907].)

A. B. Stevens und L. E. Warren, Poison Sumac, Poison dogwood, Poison elder etc. sind Namen für Rhus vernix L, (Rhus venenata De Candolle) Fam. Anacardiaceae. Vff. beschreiben die Pflanze u. teilen mit, was über die Zus. ihres Saftes bekannt ist. Ihre eigenen Unteres. beziehen sich auf einen größtenteils im Oktober gesammelten Saft. Vier mittelgroße Bäume lieferten davon im Mittel 8,09 g, wenn man 5—10 cm lange und 5 mm tiefe, horizontale Schnitte in die Bäume machte. Verss. lehrten, daß der Saft der amerikanischen Pflanze als Ersatz für japanischen Lack Verwendung finden könnte. Der Saft reagiert auf Lackmus schwach sauer. D<sup>10</sup>20. 0,997 62. Die giftigen Eigenschaften des Saftes gehen bei längerem Erhitzen mit Wasser verloren. Über die Löslichkeit in A. und W. gibt untenstehende Tabelle Aufschluß.

Der in A. unl., in W. l. Teil wurde als weißer Nd. vom Aussehen des Akaziengummis erhalten. Er besitzt sehr starke enzymatische Wrkg., färbt frisch hergestellt Guajactinktur tief blau, wird mit Naphthol purpurblau, mit Guajacol in

30 Min. rot. Eine wss. Lsg. des Gummienzyms ist in 96 Stdn. bei 40° nicht imstande, Stärke in reduzierenden Zucker zu konvertieren. Eine Emulsion aus Gummienzym, W. u. den abgetrennten Harzen schwärzt beim Stehen wie frischer Lack. Eine wss. Lsg. des Gummienzyms wird beim Kochen inaktiv. Bei 8-stdg. Kochen mit 2°/0 ig. H2SO4 liefert der gereinigte Gummi einen nicht krystallisierbaren und nicht fermentierbaren, rechts drehenden Zucker, der FEHLINGsche Lsg. reduziert, aber ohne Wrkg. auf BARFOLDS Cupriacetatlsg. ist. Der gereinigte Gummi enthält beträchtliche Mengen N, die durch wiederholtes Ausfällen mit A. nicht entfernt werden können. Der in W. unl. Teil enthielt gummi- und schleimartige Substanzen, färbte Guajaclösung blau, war von schokoladebrauner Farbe, geruch- und geschmacklos, ungiftig. Mit 2°/0 H2SO4 gekocht, lieferte er Spuren

Tag der Gewinnung	Lösl. in A. "crude resin"	Unl. in A.	Unl. in A. Lösl. in W. Unl. in W.		Wasserge- halt (als Differenz)
20/10. 1905	80,458	6,134	4,393	1,741	13,408
	79,608	5,316	3,371	1,945	15,076
	75,892	5,175	3,476	1,699	18,933
	84,330	5,699	3,994	1,705	9,971

reduzierenden Zuckers, wohl infolge der Ggw. von Gummi. Er enthielt viel N. Mit verd. KOH gekocht, entstand aus ihm eine harte, braunschwarze, schwer pulverisierbare M. Der in A. l. Teil des Rhus vernix-Saftes war eine dunkle, bernsteinfarbene, ölige, nicht flüchtige Fl. mit dem eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch des Saftes selbst. Er bringt auf Papier eine Art Fettfleck hervor, ohne ein Fett zu sein, reagiert schwach sauer und ist in den üblichen Mitteln für Harze u. Öle l. D<sup>25</sup><sub>25</sub>. 0,9888. Er ist sehr giftig. Er hat weder die Eigenschaften eines Glucosids noch eines Alkaloids. In Chlf.-Lsg. vereinigt er sich sehr heftig mit Br und J unter Entw. von viel HBr u. HJ u. bildet einen harten, schwarzen, glänzenden und anscheinend dauerhaften Lack.

Das Rohharz, "crude resin", war in Methylalkohol nicht völlig I., so wenig wie in Petroleumbenzin (Kp. unter 50°). Der in Benzin unl. Teil, 15,5°/o der Gesamtmasse, war eine rotbraune, halbslüssige Masse, die beim Trocknen über H. SO. unter vermindertem Druck sehr klebrig, harzig und steif wurde, aber den Geruch des Rohharzes besaß. D36, 1,051 67. Sie wurde bei gewöhnlicher Temperatur langsam hart und war nicht giftig. Auf 110° erhitzt, wurde sie fest, dunkelbraun, unl. in allen Mitteln und war außergewöhnlich schwer zu pulverisieren. 7,527-7,693°/<sub>0</sub> H, 74,955-75,129°/<sub>0</sub> C, 2,067-2,092°/<sub>0</sub> N. Ungetrocknet war der in Benzin unl. Teil l. in A., Chlf., Eg., teilweise l. in Ä. und Methylalkohol, unl. in Glycerin und W. Beim Kochen mit alkoh. Kali lieferte er eine braunschwarze, in W. l. Seife u. eine bräunlichschwarze in W. unl. M., aber kein Glycerin. Als VZ. wurde 286,7-344,2 gefunden. Die Rk. mit Br führte zu einer schwarz gefärbten Verb. — Das in Benzin l. Harz, 79,5% der Gesamtmasse, wurde als eine schöne, klare, bernsteinfarbene, nicht flüchtige Fl., die wie das Originalharz riecht, aber beweglicher ist, erhalten. D95, 0,9693. Lösl. in Anilin, Amylalkohol, Aceton, Essigäther, Bzl., Benzin, Chlf., CS, CCl, A., Methylalkohol, Ä. u. Toluol. Optisch inaktiv, sehr giftig. Mit Alkali wird es schwarz und liefert eine braunschwarze, l. Seife. Trocknen ließ es sich nicht. Mit Br u. J entstehen unter Entw. von HBr und HJ schwarze, unl. Verbb. Bei der GRIGNARDschen Rk. mit CH8MgJ entsteht viel Methan, was auf die Ggw. von OH-Gruppen hinweist. Die entstehende Organomagnesiumverb. schwärzt an der Luft und ist nicht giftig. Methoxyl- und

Äthoxylgruppen enthält das Harz nicht, auch nicht S und Halogen. Die VZ. lag zwischen 238,7 und 321,4.

Bei der Behandlung mit Essigsäureanbydrid und Na-Acetat entstand mit 122,9% Ausbeute eine hellgelbe, klebrige, steife Fl. von angenehmem Geruch. Dieses Acetat dunkelte mit Alkali und wurde von Be angegriffen, es war nicht krystallisierbar, nicht flüchtig und ungiftig.

Die Benzinlösung wurde erst mit 65% oig., dann mit 85% oig. A. ausgeschüttelt, u. dann ihr Rückstand ebenso wie der aus der Leg. in 85% oig. A. mit einer alkoh. Leg. von Pb-Acetat behandelt ohne aber wesentlich verschiedene Resultate zu geben. Ein Teil der entstehenden Pb-Verbb. war in Ä. tief grün l., der in Ä. unl. Teil wurde mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in A. behandelt und lieferte ein ungiftiges Ö!. Der Rückstand der äth. Leg. enthielt 37,7% op Pb; neben der Pb-Verb., die selbst ungiftig war, aber bei der Behandlung mit H<sub>2</sub>S ein hellgelbes, sehr giftiges Öl lieferte, fand sich aber auch noch eine ölige, in A. l., Pb-freie, giftige Substanz. Das Öl aus der in Ä. l. Pb-Verb. verlor, wenn es wieder mit Pb-Acetat gefällt und dann zur Zers. der entstandenen Pb-Verb. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt wurde, seine Giftigkeit. Die Zus. des in Benzin beim Schütteln mit A. gelöst gebliebenen Harzanteils war: 9,461—9,544 H, 76,040—76,203 C und 1,101—1,105 N, die Zus des in 85% oig. A. gegangenen Anteils: 9,571—9,632 H, 78,131—78,380 C und 1,104—1,124 N, und die Zus. der Acetylverb. 8,249—8,342 H, 71,363—71,787 C u. 1,084—1,119 N.

Die Früchte von Rhus vernix haben einen langen Durchmesser von 4,91—6,23 mm und einen kurzen von 3,55—5,04 mm, bestehen zu 75,5% aus Steinen u. enthalten viel Fett, ca. 20% der steinfreien Frucht. Das Rohfett der Früchte ist eine harte, grünlichweiße M. mit schwachem, eigentümlichem Geruch und schwachem, etwas talgartigem, ziemlich unangenehmem Geschmack. D<sup>25</sup><sub>26</sub>. 0,9749. F. 38—39%. VZ. 236,3. Jodzahl 13,105. Unl. in k., zwl. in h. A. Nach dem Umkrystallisieren F. 43,5—45,5%. Hüblzahl 3,39. VZ. 236,7—237,4. Zus. 11,851—11,966 H und 74,806—74,824 C. In der Mutterlauge blieb ein bräunlichgelbes, fl. Öl zurück. Die Steine enthielten 0,8489% hellgelbes, geruch- und geschmackloses, ungiftiges, fl. Fett; Hüblzahl 130. VZ. 267,7. Vff. stellen dem Fett der Früchte von Rhus vernix L. gegenüber das Fett der Früchte von Rhus toxicodendron (R. radicans), das dort zu 33,4% vorhanden ist, mit folgenden Merkmalen: Grünlichweiß, fest, D<sup>25</sup><sub>26</sub>. 0,9577. VZ. 238,55; Jodzahl 30,119; umkrystallisiert aus h. A., hart, weiß, F. 42—42,5% (Amer. Journ. Pharm. 79. 499—522. Nov. [Sept.\*] 1907.) LEIMBACH.

Paul Becquerel, Untersuchungen über das latente Leben der Samen. Vf. gibt in der Abhaudlung eine zusammenfassende Darstellung seiner, auf den im Titel erwähnten Gegenstand sich beziehenden Unterss. Die einzelnen Probleme betreffen die Undurchlässigkeit der Schalen einiger Samenarten, die Wrkg. des A., Ä. und des Chlf., die Einw. niederer Temperaturen, die Lebensdauer, den Gasaustausch der Samen, die Natur des Gasaustausches, die Entwässerung der Samen und die unbegrenzte Erhaltung der Keimfähigkeit. (Ann. des Sciences naturelles: Botanique [9] 5. 193-311. — Naturw. Rundsch. 22. 611—14. 5/12. 1907.)

R. Stigell, Über den Kulturwert der Samen von verschiedener Größe. Vf. teilt einige Resultate mit über die Einw. des absol. Samengewichts auf die Entw. der Pflanzen. Die Entw. der Pflanzen steht im Durchschnitt in der Periode des Keimlebens u. in den Anfängen der Produktion im gewissen Verhältnisse zu der Größe des Samenkorns, obgleich die einzelnen Individuen große Abweichungen aufweisen, und selbst dann, wenn die Unterschiede in der Größe verhältnismäßig klein sind. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 637—44. Nov. 1907. Helsingfors. Univ. Hygien. Inst.)

Brahm.

A. Strubell, Beiträge zur Immunitätslehre: Über Opsonine. Die Lehre von den Opsoninen stammt von WRIGHT. Nach seiner Erklärung kreisen im Blutserum und Plasma des Menschen Stoffe, die in einer spezifischen Weise auf etwa in den Körper eingedrungene oder in vitro experimentell mit dem Serum zusammengebrachte Bakterien so einwirken, daß durch den Kontakt des Serums mit diesen Bakterien letztere leichter von den hinzugefügten polynucleären Leukozyten (Phagozyten METTCHNIKOFFS) aufgezehrt werden können. Diese Eigenschaft des Serums ist die opsonische (von "opsono" = "ich bereite zum Mahle vor"). Sie ist insofern spezifisch, als für jedes opsonierbare Bakterium ein besonderes Opsonin im Serum sich befindet, welches, durch Vermischung mit diesen Bakterien gebunden, absorbiert wird, während dasselbe Serum für einen anderen Mikroorganismus ungeschwächte opsonische Kraft behält. Vf. erörtert die Rolle der Opsonine für die Immunität u. Therapie der Infektionskrankheiten. (Münch. med. Wehschr. 54. 2172—76. 29/10. 1907. Dresden)

v. Dungern u. Coca, Über Hämolyse durch Schlangengift. Das Verhalten des Cobragiftes zu den Blutkörperchen der verschiedenen Tierarten veranlaßte die Vff. zu Verss., die zu dem Resultate führten, daß im Cobragift 2 ganz verschiedene Bestandteile vorhanden sind, von denen der eine nach Art eines hämolytischen Immunkörpers auch in inaktivem Zustande von den Blutkörperchen gebunden und durch Zusatz von frischem Serum hämolytisch gemacht wird, während der andere mit dem Lecithin reagiert und mit diesem zusammen Hämolyse bedingt, ohne für sich allein mit Blutkörperchen in Beziehung zu treten. Der erstere Bestandteil hat also mit der Cobralecithinhämolyse nichts zu tun. Durch Behandlung mit Rinderblut gelingt es, beide Substanzen ohne Verlust vollkommen voneinander zu trennen.

Weitere Verss. zeigten, daß die Hommung der Hämolyse des Schlangengiftes in MgCl<sub>2</sub>- u. BaCl<sub>2</sub>- oder anderen Legg. dadurch zustande kommt, daß der aktive Bestandteil nicht auf das Lecithin wirken kann; das eigentliche Cobralecithinhämolysin wird daher nicht gebildet. Der hämolytische Körper selbst, welcher durch die Einw. der betreffenden Substanz des Cobragiftes auf das Lecithin entsteht, ist in BaCl<sub>2</sub>-Leg. genau ebenso hämolytisch wie in NaCl-Leg. In Zuckerleg. erfährt die Cobralecithinhämolyse gerade die umgekehrte Modifikation. Die fertige hämolytische Substanz wirkt hier schwächer als in den Salzlegg.

Nach dem Ausfall der Bindungsverss. muß für die Lsg. der Blutkörper ohne Lecithinzusatz eine Lecithinhämolyse angenommen werden. Die Lsg. der in NaCl-Lsg. unempfindlichen Rinderblutkörper in Zuckerlsg. ist dadurch zu erklären, daß das in den Blutkörperchen enthaltene Lecithin leichter in die wirksame hämolytische Substanz umgewandelt wird. Die eigenartigen Erscheinungen in Zuckerlsgg., die man bei der Cobralecithinhämolyse beobachten kann, lassen auch wieder auf einen ganz anderen Mechanismus schließen, als er bei der Blutlsg. durch Immunkörper und Komplement vorliegt.

Aus den weiteren Veres. schließen Vff., daß das durch die Immunisierung erzeugte Antitoxin nur gegen das im Hämolysin enthaltene native Cobragift wirkt, nicht aber gegen das feriige Cobralecithinhämolysin. Es liegt demnach kein Grund vor, dieser Substanz eine Toxinnatur zuzuschreiben. Alle Hypothesen, welche auf dieser Anschauung beruhen, bedürfen der Berichtigung. Man kann annehmen, daß ein Derivat des Lecithins vorliegt, das durch fermentative Abspaltung von Ölsäure entsteht, ohne daß ein Bestandteil des Giftes sich mit dem Lecithinrest verbindet. Aus den verschiedenen Ovolecithinpräparaten wurde auch ohne Cobragift eine hämolytische Substanz erhalten, die sich in bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse in W., A., Ä., Aceton ebenso verhielt, wie das mit Cobragift dargestellte Hämo-

lysin. Nach allem hat das Lecithinhämolysin, das zuerst als Cobralecithinhämolysin nach der Einw. von Schlangengift auf Lecithin zur Beobachtung kam, seine Bedeutung für die Immunitätslehre verloren. Es verdient aber noch immer Interesse als wirksames zellenzerstörendes Derivat einer im Organismus sehr verbreiteten, lebenswichtigen Substanz. (Münch. med. Wehschr. 54. 2317—21. 19/11. 1907. Heidelberg. Inst. f. exper. Krebsforsch.)

PROSKAUER.

Filippo Bottazzi, Fette und Glykogen in der Leber der Selachoiden. Vf. folgert aus seinen Unterss.: 1. Die Fettsäuren der Leber der untersuchten Selachoiden -Torpedo acellata, Squatina angelus und Scyllium stellare - zeigten F. 28-290 und E. 24-25°. 2. Der Trockenrückstand der Leber von Scyllium stellare war nach reichlicher Ernährung 51,16% und ist bei längerem Fasten wahrscheinlich noch größer. 3. Die Leber der Selachoiden enthält stets verhältnismäßig geringe Mengen Glykogen (0,927-2,38%), und zwar nur, wenn die Tiere reichlich ernährt waren. Während des Fastens verschwindet das Glykogen alsbald aus der Leber, und da gleichzeitig der Gehalt der Leber an Fett zunimmt, so kann man wohl eine Umwandlung des Glykogens in Fett vermuten. Letzteres ist das Hauptreservematerial der Selachoiden, während das Glykogen, vielleicht auch infolge der gewöhnlichen Art ihrer Ernährung, sich immer nur in geringer Menge bildet u. rasch verbraucht, bezw. in Fett umgewandelt wird. - Diese Unterss. bestätigen jedenfalls den Antagonismus zwischen Fetten und Kohlehydraten in der Leber, indem bei Zunahme der ersteren die letzteren verschwinden u. umgekehrt. Die Leber der Selachoiden enthält ferner noch große Mengen Eisen. Die vergleichsweise untersuchte Leber von Thalassochelys caretta enthielt im Mittel 5,705% Glykogen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 514-17. 20/10. 1907. Neapel. Physiolog. Lab. der Zoologischen Station.)

M. Savard, Über das Nucleoproteid der Placenta. Aus dem NaCl-Extrakt der von Membranen befreiten Placenten wird durch Essigsäure ein Nd. gefällt, der durch Lösen in NH<sub>8</sub> und abermalige Fällung mit Essigsäure gereinigt wird. Durch Behandlung mit A., Ä. und CHCl<sub>8</sub> zur Analyse gereinigt, wies die Verb. auf: C 50%, H 7,3%, N 15%, S 1%, P 0,45%. Durch SS. werden aus der Substanz, die die Eiweißrkk. zeigt, Pentosen und wahrscheinlich Purinbasen abgespalten. Die Verb. ist als ein Nucleoproteid aufzufassen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 73—75. Dezember 1907. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)

Raffaele Paladino, Über das spektroskopische und chemische Verhalten des Pigmentsekretes von Aplysia punctata. Vf. untersucht die Löslichkeitsverhältnisse und das spektroskopische Verhalten der von Aplysia (Seehase) punctata besonders bei wiederholter Reizung secernierten gefärbten Fl. Auch wird der Vers. einer Reindarst. des Farbstoffs, der die Ggw. von N, Fe und vielleicht Mn ergab, in Angriff genommen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 65—70. Dezember 1907. Neapel. Chem. Abt. der Zoolog. Station u. Physiol.-chem. Inst. der Univ.) Löß.

Ernst Frey, Die Reaktion der Niere auf Blutverdünnung. Ein Beitrag zur Lehre von der osmotischen Arbeit der Niere. VII. (Cf. PFLUGERS Arch. d. Physiol. 120. 66; C. 1907. II. 1985.) Als die Hauptergebnisse der Arbeit hebt Vf. die folgenden hervor. Bei Eingabe von W. in den Magen nichtnarkotisierter Tiere setzt stets eine Wasserdiurese ein, d. h. eine Harnvermehrung mit Sinken des osmotischen Druckes des Harnes unter den des Blutes. Bei Einläufen von W. in die Vena jugularis tritt nur dann eine Wasserdiurese ein, wenn man das W. langsam

und in geringer Menge einfließen läßt. Übertreibt man diesen Wassereinlauf, so hört die Absonderung von Harn auf. Von einer Darmvene aus kann es unter diesen Umständen eher zu einer Wasserdiurese kommen. Stets versiegt während des Einlaufes die Harnflut, um erst, wenn überhaupt, nach Beendigung der Wasserzufuhr einzusetzen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 120. 117—36. 9/11. 1907. Jena. Pharmak. Inst. der Univ.)

Ernst Frey, Analogien zur Wasserdiurese; weitere Anhaltspunkte für eine gefäßverengende Wirkung des Wassers auf die Niere. Ein Beitrag zur Lehre von der osmotischen Arbeit der Niere. VIII. Nach intravenösen Wassereinläufen tritt eine Harnverdünnung unter der Konzentration des Blutes dann auf, wenn man vorher dem Tier einen intravenösen Einlauf von 0,9%, ig. NaCl-Lsg. gegeben hat, während sonst intravenös gegebenes W. in dieser Menge zur Hemmung der Harnabsonderung führt. In einigen Fällen sinkt auch durch eine Morphingabe bei einem intravenösen Einlauf von 0,9%, ig. NaCl-Lsg. der osmotische Druck des Harnes unter den des Blutes. Dasselbe kann bei gleichzeitigen Morphin- und Adrenalingaben eintreten, dagegen hat es sich — nach einem intravenösen Einlauf von physiologischer NaCl-Lsg. — nach Strychnin, Digalen (allein) nicht gezeigt. (Näheres cf. Original.) (PFLUGERS Arch. der Physiol. 120. 137—53. 9/11. 1907. Jena. Pharmakol. Inst. der Univ.)

Ernst Frey, Eine Analogie zur Salzdiurese; die Harnvermehrung nach Nervendurchtrennung. Ein Beitrag zur Lehre von der osmotischen Arbeit der Niere. IX. Nach Durchtrennung der Nierennerven tritt eine Diurese ein, bei welcher die Konzentration des Harnes etwas sinkt, aber noch, meist weit, siber der des Blutes bleibt. (PFLUGERS Arch. der Physiol. 120. 154—65. 9/11. 1907. Jena. Pharmakol. Inst der Univ.)

Ottorino Bocchi, Über das Urochrom. Aus mit (NH<sub>4</sub>)<sub>1</sub>SO<sub>4</sub> gesättigtem und nach 12 Stunden filtriertem Harn läßt sich der Farbstoff mit absol. A. ausziehen und durch fraktioniertes Fällen und Lösen reinigen. Amorphe, rotbraune M., die nicht mit Chromoxyproteinsäure verunreinigt ist. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 79—80. Dezember 1907. Parma. Inst. f. Pathologie.)

Jacques Loeb, Über künstliche Parthenogenese. Polemische und kritische Auseinandersetzung mit Delage (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 218. 448. 541; C. 1907. II. 826. 1180. 1704), dem Ungenauigkeit in der Interpretation vorgeworfen wird. Die von Delage beobachteten Tatsachen sind vom Vf. schon vor längerer Zeit beschrieben, seine von Delage bekämpften Theorien niemals aufgestellt worden. Einzelnes cf. Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 943—46. [25/11.\* 1907].)

Wolfgang Ostwald, Über das Vorkommen von oxydativen Fermenten in den reifen Geschlechtszellen von Amphibien und über die Rolle dieser Fermente bei den Vorgängen der Entwicklungserregung. Vf. weist auf die allgemeine Verbreitung zweier oxydativer Fermente, der Guajacperoxydase u. der Katalase, in den Spermau. Eierextrakten. Der Eierextrakt enthält ca. 66% weniger Katalase als der Spermaextrakt; dieser Unterschied im Katalasengehalt ist bei den Geschlechtszellen verschiedener Tiere derselben Spezies annähernd konstant. Spermaextrakte enthalten auch stets mehr Peroxydase als die Eierextrakte. Über die Rolle dieser Fermente bei den Vorgängen der Entwicklungserregung, sowie weitere Einzelheiten cf. Ori-

ginal. (Biochem. Ztschr. 6. 409—72. 4/11. [24/9.] 1907. Leipzig. Zool. Inst. der Univ.)

- G. Schroeder, Über den Einfluß des Cyankaliums auf die Atmung von Aspergillus niger, nebst Bemerkungen über die Mechanik der Blausäurewirkung. Durch das Cyankalium wird die Atmung von Aspergillus niger ganz bedeutend herabgesetzt. Die Herabsetzung betrifft sowohl die CO<sub>2</sub>-Abgabe, wie die O-Aufnahme. Wirkt das Gift nicht zu lange, so kann eine vollkommene Rückkehr zur normalen Atmung erfolgen. Die Wrkg. des Cyankaliums auf die Atmung, im Gegensatz zum Ä., ist eine primäre. (Jahrb. f. wiss. Botanik 44. 409—81; Naturw. Rundsch. 22. 600—2. 21/11. 1907.)
- D. Calugareanu, Die Darmatmung von Cobitis fossilis. II. Mitteilung. Über den Gaswechsel. Der mittlere und hintere Darm der Cobitis fossilis ist ein wirkliches Atmungsorgan. Der Respirationswechsel kann sich bei diesem Tier mit gleicher Intensität durch Darm + Kiemen + Haut, wie durch Kiemen + Haut, wie durch Haut + Darm vollziehen. In der Atmung kommt der Haut wesentlich die Rolle zu, die CO<sub>2</sub> auszuscheiden. Der Darm allein kann als Respirationsorgan nicht den Atmungsbedürfnissen des Organismus genügen, weil derselbe, obwohl er die Absorption einer beinahe ausreichenden Menge O gestattet, doch nicht die Ausscheidung einer entsprechenden Menge von CO<sub>2</sub> zuläßt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 120. 425—50. 22/11. 1907. Bukarest. Physiol. Inst. der Univ.)

Hans Winterstein, Über die physiologische Natur der Totenstarre des Muskels. (Versuche am isolierten Säugetiermuskel.) Als die hauptsächlichsten Versuchsergebnisse sind vom Vf. die folgenden hervorgehoben. Der ausgeschnittene Säugetiermuskel vermag in Ringerlag. bei einem O-Druck von 2-4 Atmosphären seine Erregbarkeit bei Körpertemperatur (36-38°) bis zu 27 Stdn. nach Entfernung aus dem Tierkörper zu bewahren. Die Totenstarre des Muskels ist eine Erstickungserscheinung, bedingt durch ungenügende O-Versorgung. Bei ausreichender O-Zufuhr tritt überhaupt keine Starre ein; die in Entwicklung begriffene Starre kann durch O-Druck sogleich gehemmt werden. Der Muskel, der bei ausreichender O-Versorgung seine Erregbarkeit in Ringerlösung verloren hat, vermag auch unter den Bedingungen der Erstickung nicht mehr starr zu werden. Auf die bereits eingetretene Starre ist die Zufuhr von O ohne Einfluß; die Erregbarkeit steigt nicht wieder an u. kehrt, wenn sie erloschen war, nicht wieder zurück. - Der Eintritt der Wärmestarre des Froschmuskels kann durch O-Druck nicht verhindert werden. - Außerhalb der Salzlsg. verliert der Säugetiermuskel auch bei ausreichender O-Zufuhr seine Erregbarkeit in ca. 5 Stunden. - Durch Eintauchen in NaCl-Lsg. oder noch besser in Ringerlsg., nicht aber in isotonische Traubenzuckerlsg. vermag er sie sogleich wiederzugewinnen. Die Salze oder Ionen, vor allem das Na, scheinen demnach an dem Stoffwechsel des Muskels teilzunehmen. Die angestellten Beobachtungen sprechen zugunsten der Fickschen Theorie, daß die Muskelkontraktion durch das Auftreten eines intermediären Stoffwechselprod. bedingt wird. (PFLUGERS Arch. d. Physiol. 120, 225-48. Rostock, Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Adolf Magnus-Levy, Über das Auftreten einer Benzoesäure-Glucuronsäureverbindung im Hammelharn nach Benzoesäurefütterung. Einfuhr großer Mengen (von 30 g pro Tag an) benzoesauren Natriums bei Hammeln führt zum Auftreten von Benzoylglucuronsäure, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>, im Harn des Tieres. Es ist Vf. gelungen, die Substauz aus dem Bleiessignd. des Harnes in Form ihres krystallisierenden Strychninsalzes zu isolieren u. ihr Na-Salz darzustellen. Die Verb. gehört in die Reihe

der Säure-Glucuronsäureverbb., sie dreht stark nach rechts, reduziert stark u. gibt

снон снон снон), ein Osazon; gärt nicht; wahrscheinlichste Konstitution siehe nebenstehend. Im Durchschnitt 3-5 tägiger Versuchsreihen wurden nach 30-35 g Benzoesäure täglich 11-17 g der gepaarten Glucuronsäure (13-20%), der eingegebenen Benzoesäure), nach 50 g Benzoesäure 33-38,5 g der gepaarten Verb. ausgeschieden. Die Gewinnung der S. beruht auf der Zerlegung des Bleiessignd. mit H<sub>2</sub>S, Ausziehen der freien Benzoesäure im Filtrat durch PAe. und Abtrennung der

Hippursäure durch fraktionierte Behandlung mit Ä. (näheres cf. Original). Man erhält so die S. in einer wss. Lsg., aus der sie mit Strychnin in krystallinischer Form dargestellt werden kann. — Benzoylglucuronsaures Strychnin,  $C_{34}H_{38}N_3O_{10}+2(?)H_3O_3$  weiße Krystalle in gut ausgebildeten rhombischen Säulen und Platten. F. unter Zers.  $162^{\circ}$  (unkorr.) Wl. in k. W., k. A., k. Chlf., ll. in der Wärme. — Benzoylglucuronsaures Natrium,  $C_{13}N_{18}O_3Na$ . 12,5 g Strychninsalz in 400 ccm W. gel. mit der berechneten  $^{1}/_{5}$ -n. NaOH versetzt, das Filtrat vom Strychnin mit Chlf. ausgeschüttelt, bis zur Sirupdicke im Exsiccator eingeengt, in 15 ccm W. gel. und nacheinander mit A., absol. A u. Ä. gefällt. Schneeweißer, lockerer Nd. ohne deutliche Krystallform. Eine  $3,25\,^{\circ}/_{\circ}$  ig. wss. Lösung dreht im 2 dm-Rohr bei  $18^{\circ}+2,85^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\rm p}^{2\circ}=+43,86^{\circ}$ . — Die Krystallisation der freien S. ist noch nicht gelungen; wss. Lsgg. drehen ebenfalls stark nach rechts; die starke Rechtsdrehung bleibt auch bei Zusatz von  $5-10\,^{\circ}/_{\circ}$  H $_{3}$ SO $_{4}$  bestehen. Die Lsgg. geben starke Orcinrk. Die Oxydation lieferte reichliche Mengen zuckersauren Kalkes und zuckersauren Kaliums.

Die bei der Best. der freien und der gebundenen Benzoesäure durch die Anwesenheit von Benzoylglucuronsäure bedingten Fehler können so vermieden werden, daß man den größten Teil der Hippur- u. Benzoesäure aus dem auf 1/4—1/8 eingeengten Urin mit kleinen Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällt u. zur Wägung bringt; das Filtrat vom Nd. enthält dann relativ kleine Mengen dieser SS., die nur wenig Benzoylglucuronsäure bei der Extraktion in den Ä. überführen. Zur Entfernung dieses geringen Anteiles wird jede Ätherportion mit wenig W. gewaschen, im Ätherextrakt ist dann so gut wie keine Benzoylglucuronsäure. (Biochem. Ztschr. 6. 502—22. 4/11. [28/9.] 1907. Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. d. Univ.)

Adolf Magnus Levy, Über die Neubildung von Glykokoll. Studien zur Hippursäurefrage. Bei Einführung von Benzoesäure (als Natriumsalz) per os bei Kaninchen u. Hammel wurde 9,5-25% des Gesamt-N im Harn als Glykokoll-N der Hippursäure ausgeschieden. Zur Best, der Hippur- u. Benzoesäure wurden 200-500 ccm Harn mit Mononatriumphosphat schwach angesäuert, auf 1/8-1/5 eingedampft, zum erkalteten Urin einige ccm 20%, ig. H2SO4 zugegeben, die abgeschiedene Hippur- u. Benzoesäure abgesaugt, mit eisk. W. gewaschen, gewogen, die freie Benzoesäure mit PAe. extrahiert und gewogen. Die Hippursäure ergibt sich aus der Differenz. - Die schwefelsauren Filtrate u. Waschwässer des gewonnenen Nd. werden mit (NH4), SO4 nahezu gesättigt, die amorphen Ndd. abfiltriert, mit konz. (NH4)2SO4-Leg. nachgewaschen, das ca. 200-400 ccm betragende Filtrat im Ätherextraktionsapparat erschöpft, der äth. Rückstand mit NaOH gel., mit H.SO4 versetzt und mit PAe. die freie Benzoesäure extrahiert. Die im wss. Rückstand bleibende Hippursäure wird durch Kochen mit starker KOH zerlegt, die freigewordene Benzoesäure nach dem Ansäuern in PAe. gel. und auf Hippursäure umgerechnet. - Die großen Mengen ausgeschiedenen Glykokolls müssen, da im Eiweiß soviel nicht vorgebildet ist, neugebildet sein. Über die chemischen Wege, die vom Eiweiß zum Glykokoll führen können, siehe Original. Betrachtungen über Vorgänge am wachsenden Organismus machen es wahrscheinlich, daß auch im n. Stoffwechsel ohne Dazwischentreten der Benzoesäure oder anderer Gifte Glykokoll neugebildet werden kann. Woraus jedoch keineswegs der Schluß zu ziehen ist, daß die Verbrennung des Eiweißes zum größten oder auch nur zum größeren Teile über die Durchgangsstufe des Glykokolls erfolge, und daß diese eine Vorstufe des Harnstoffs sei. (Biochem. Ztschr. 6. 523—40. 4/11. [28/9.] 1907. Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.)

Adolf Magnus Levy, Über das Verhalten benzoylierter Aminosäuren im Organismus. Benzoylverbb. von 10 verschiedenen (teils optisch-aktiven) Aminosäuren Kaninchen subkutan injiziert, wurden im Harn unverändert ausgeschieden. Nur die Benzoylverb. einer unbekannten Aminosäure aus der Leucinfraktion einer tryptischen Eiweißverdauung wurde zu Hippursäure oxydiert. Die Genese der Hippursäure kann somit nicht auf Zusammentritt der Benzoesäure mit bekannten Aminosäuren u. nachfolgendem negativem Abbau zurückgeführt werden. (Biochem. Ztschr. 6. 541—54. 4/11. [1/10.] 1907. Berlin. Chem. Abt. des Path. Inst. der Univ.)

Adolf Magnus Levy, Über das Verhalten formylierter Aminosäuren im Organismus. Im Gegensatz zu den benzoylierten Aminosäuren (vgl. vorstehendes Ref.) werden die formylierten im Organismus angegriffen, wenigstens soweit es sich um die natürlich vorkommenden optischen Modifikationen handelt. Formylglykokoll wird vollständig gespalten, die Spaltungsprodd. werden zum Teil verbrannt, zum Teil finden sie sich im Harn. Formyl-d-leucin wird nicht angegriffen, von 1,5 u. 3,2 g des Formyl-l-leucins erhielt Vf. 7 und 19% zurück. Nach Injektion von 4 g eines razemischen Prod. wurden 2,2 g, 1,8 g der d-, 0,4 g der l-Verb. angehörig, ausgeschieden. — Beim Formylglykokoll fand sich freies Glykokoll, bei den Leucinverss. weder Leucin, noch Glykokoll im Harn. — Außerdem fand eine große Ausscheidung ungebundener Ameisensäure (50% der gebunden eingeführten) statt. (Biochem. Ztschr. 6. 555—58. 4/11. [1/10.] 1907. Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.)

Eduard Pflüger, Unter gewissen Lebensbedingungen nimmt die in dem lebendigen Tierkörper enthaltene Menge des Glykogens trotz vollkommener, über Monate sich ausdehnender Entziehung der Nahrung fortwährend sehr erheblich zu (cf. PFLUGERS Arch. d. Physiol. 119. 117; C. 1907. II. 1182 u. J. ATHANASIU, PFLUGERS Arch. d. Physiol. 74. 561; C. 99. I. 1135). Die ausgedehnten Verss. (Einzelheiten cf. Original) zeigen, daß bei den Kaltblütern (Fröschen) während dauernder Nahrungsentziehung der Glykogengehalt des Körpers innerhalb vieler Wochen außerordentlich stark zunehmen kann. Die Annahme erscheint gerechtfertigt, daß der bei den Warmblütern bis zum Hungertode niemals ganz verschwindende Glykogengehalt seine Erklärung in fortwährender Neubildung (aus Eiweiß oder aus Fett) findet. Was die angewandte Methodik anlangt, so muß, unter Hinweis auf das Original, die vollkommene Übereinstimmung der polarimetrischen und der titrimetrischen Methode bei der Glykogenanalyse hervorgehoben werden. Der Gang der Analyse war in großen Zügen so, daß je 10 Frösche (von ca. 500 g Gewicht), auf 1 dcg genau gewogen, getötet, dann mit 500 ccm 60% ig. KOH 3 Stdn. lang im stark sd. Wasserbade erhitzt, die gut abgekühlte Lsg. in einen Kolben von 2000 ccm eingefüllt wurde. Die Legg. klären sich während ca. 6 Stdn. dauernden Stehenlassens durch Absetzen eines Sediments; 400 ccm der klaren Lsg. werden abgesogen und 100 ccm gesättigte ClNa-Lsg. u. 800 ccm A. von 90% Tr hinzugefügt. Der Salzzusatz bewirkt ein schnelles Absetzen des ausgeschiedenen Glykogens. Das Glykogen wird abfiltriert mit 66% ig. A., absol. A., absol. Ä. und mit absol. A. gewaschen, alles Glykogen, in möglichst wenig sd. W. gel., in ein Kölbchen von 200 ccm gegossen, 2 ccm HCl (D. 1,19) hinzugefügt und bis zur Marke aufgefüllt, vom flockig ausgeschiedenen Farbstoff abfiltriert und das Filtrat polarisiert. (PFLUGERS Arch. d. Physiol. 120. 253—89. 22/11. 1907. Bonn. Physiol. Lab.)

- E. A. Schäfer, Die Hormonen, die in den tierischen Extrakten enthalten sind, und ihre physiologische Wirkung. Ein gutes Beispiel für die Klasse der Stoffe, für welche der Ausdruck Hormonen gebraucht wird, ist die Substanz die BAYLISS und STARLING (Journ. of Physiol. 30. 61; C. 1903. II. 1456) entdeckten. Es sind Stoffe, welche charakteristische, innerliche Absonderungen hervorrufen und in die Blutbahn gebracht, Gewebe und Organe des anderen Körpers ebenso beeinflussen, wie jene desjenigen, von dem sie herstammen. Folgende Organe scheinen spezifische Hormonen von physiologischer Wichtigkeit hervorzubringen: Hoden, Eierstöcke, Darmepithel, Pankreas, Schilddrüse, Nebennieren, Schleimdrüse. Die Isolierung der Hormonen aus den tierischen Extrakten wird erleichtert dadurch, daß die Mehrzahl derselben durch Kochen oder bei der Behandlung mit A. nicht zerstört werden. Es ist also möglich, schon aus der filtrierten Abkochung einen . Extrakt zu erhalten, der außer den Hormonen keinen physiologisch wirksamen Bestandteil enthält. Des weiteren gibt Vf. eine Zusammenstellung der bekannten physiologischen Wrkgg. der Hormonen enthaltenden Extrakte oben angeführter Organe. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 670-74. 23/11. [20/11.] 1907. Edinburg.) HEIDUSCHKA.
- B. Danilewsky, Untersuchungen über die physiologische Aktivität der Stoffwechselprodukte. II. Über die Wirkung des Cholesterins aufs Froschherz. Nach den Verss. besitzt das Cholesterin einen ganz beträchtlich stimulierenden Einfluß auf die systolische Energie des Herzens, während es die Häufigkeit der Herzschläge nicht beeinflußt. Außer der Steigerung der Systolenhöhen zeigt sich ferner eine Wrkg. des Cholesterins in der Ausgleichung des Rythmus der Herzschläge u. der Beseitigung der Periodizität derselben. Die Befunde des Vf. weisen darauf hin, daß das Cholesterin als Stimulans direkt auf die Muskelsubstanz wirkt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 120. 181—192. 9/11. 1907. Charkow.)

Torata Sano, Über die Entgiftung von Strychnin und Cocain durch das Rückenmark. Ein Reitrag zur physiologischen Differenzierung der einzelnen Rückenmarksabschnitte. Das Rückenmark verschiedener Tiere (u. zwar die weiße Substanz stärker als die graue) hat die Fähigkeit, Strychnin u. Cocain zu entgiften. Die vorderen Teile der grauen Substanz entgiften Strychnin stärker als die hinteren, diese dagegen Cocain mehr als die vorderen. Das Nervenmark entgiftet wahrscheinlich ebenfalls in geringem Maße Strychnin u. Cocain. Die an der Entgiftung, die auf chemischem Wege vor sich geht, wesentlich beteiligten Stoffe sind unl. in Ä. u. werden durch Erhitzen auf 100-120° nicht zerstört. Die morphologisch wie funktionell wohlcharakterisierten zelligen Elemente der grauen Substanz besitzen einen oder mehrere Stoffe, durch welche sie sich chemisch unterscheiden. Diese chemische Differenzierung erstreckt sich wahrscheinlich auch auf die mit der Zelle in Zusammenhang stehende Nervenfaser. Das lebende Rückenmark dürfte die gleichen Eigenschaften besitzen. - Die den Eiweißkörpern der grauen Substanz nahestehenden Eiweißkörper der quergestreiften Muskulatur besitzen die entgiftende Eigenschaft nur in ganz geringem Grade. (PFLUGERS Arch. d. Physiol. 120. 367 bis 399. 22/11. 1907. Wien. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Renk, Untersuchungen über den Rußgehalt der Stadtluft in Dresden. Vf. bei schreibt ein colorimetrisches Verf. zur Best. des Rußgehalts der Luft, welches auf dem von RUBNER (Hygien. Rdsch. 10. 259) angegebenen Prinzip der Durchsaugung von Luft durch Papierfilter beruht. Mit diesem Verf. wurde der Rußgehalt in Dresden bestimmt. (Arbb. aus den K. hygien. Instituten zu Dresden 2. 1—21.

PROSKAUER.

Renk, Untersuchungen über den Rußgehalt der Wohnungsluft. Die Bestst. wurden mit dem im vorstehenden Referat erwähnten App. ausgeführt. Beim Zigarrenrauche handelt es sich nicht um Ruß, soudern, wie auch RUBNER festgestellt hatte, um teerartige Produkte. Der Rußgehalt in der Zimmerluft zeigt Schwankungen, die mit denen der Luft im Freien parallel gehen. Der Ruß gelangt vornehmlich durch undichte Stellen der Fenster etc. von außen in das Zimmer. (Arbb. a. d. K. hygien. Instituten zu Dresden 2. 22—28.)

PROSKAUER.

Wilh. Vaubel, Die Milchkontrolle in Darmstadt. (Vortrag auf der 12. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, e. V., am 19.—22/9. 1907 in Goslar.) Vf. bezeichnet auf Grund der in Darmstadt gemachten Erfahrungen die Vorprüfung der Milch durch besonders geschulte Beamte, die mittels der Sinnenprüfung und der Best. der D. verdächtige Proben heraussuchen sollen, als durchaus verfehlt, da hiernach noch nicht <sup>1</sup>/<sub>10</sub> der wirklich zu beanstandenden Proben gefunden werden. Außerdem wird es durch die Vorprüfung unmöglich gemacht, die Milch ausreichend auf Schmutz, Eiter und ihren Säuregrad zu prüfen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 425—32. 30/11. 1907. Darmstadt.)

E. Ujhelyi, Verdeckter Melkkübel. Bakterienzahl in filtrierter und nichtfiltrierter Milch. Vf. bespricht die Vorteile bedeckter Melkkübel, insbesondere des Happichschen Kübels, durch dessen Benutzung die Anzahl der Bakterien auf ½-½ der Zahl vermindert wird, die bei Benutzung offener Kübel in Milch angetroffen wird. Weitere Verss. ergaben, daß durch Filtrieren von Milch die Anzahl der Bakterien nicht regelmäßig vermehrt wurde, und daß, wo dies geschah, die Vermehrung nur eine unwesentliche war. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 526-32. Dezember 1907. Magyaróvár. Kgl. ungar. milchwirtschaftl. Vers. Stat.)

Anton Burr, Eigenschaften und Zusammensetzung der Schweinemilch. Zusammenstellung von Analysen der Schweinemilch und sonstiger Angaben über das Verhalten und die Eigenschaften solcher. (Milch-Ztg. 36. 565-66. 30/11. 1907.)

RÜHLE.

H. Höft, Über das Verhältnis der stickstoffhaltigen Bestandteile in Milch und Rahm. Von Vollmilch u. daraus mittels Zentrifugierens gewonnenem Rahm wurden außer Gehalt an Trockensubstanz u. Fett bestimmt: der Gehalt an Gesamt-N, sowie an Casein-N und an l., durch Gerbsäure fällbarem N. Die N-Bestst. wurden nach dem von Gunning abgeänderten Kjeldahlschen Verf. ausgeführt (vgl. Popp, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 2. 263; C. 1906. II. 163); die Abscheidung des Caseins geschah nach Schlossmann durch K-Alaun, u. im Filtrate hiervon wurde das l. Eiweiß mit Almenscher Gerbsäurelsg. gefällt (vgl. Simon, Ztschr. f. physiol. Ch. 33. 466). Im Mittel der 9 Versuchsreihen und bezogen auf 100 Tle. Nichtfett (Plasma) wurden gefunden bei:

	Vollmilch	Rahm
N-haltige Stoffe	3,390/0	3,47%
Casein	2,68%	2,70%
l. Eiweiß	0,59%	0,63%

Die Unterschiede sind unerheblich, indes scheint eine geringe Zunahme der N-Substanzen im Rahm beim Zentrifugieren stattgefunden zu haben, wie bereits wiederholt von anderer Seite (vgl. Eichloff, Milch-Ztg. 26. 101) festgestellt worden ist. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 521—26. Dezember 1907. Kiel, Vers.-Stat. für Molkereiwesen.)

- P. Dornic und P. Daire, Die Konservierung der Butter. (Bericht für den 3. internat. Milchwirtschaftskongreß.) Besprechung der Ursachen der Veräuderungen von Butter und der Maßnahmen zu deren Verhinderung. (Milch-Ztg. 36. 567—68. 30/11. 1907. Surgères. Molkereistat. Ref. J. KAUFMANN.)

  RÜHLE.
- P. Buttenberg u. F. Guth, Über Camembert-Käse. Nach einer kritischen Besprechung der üblichen Einteilung der Käse auf Grund ihres Fettgebaltes erwähnen Vff. die Herzsche Käsewage (Molkerei-Ztg. Hildesheim 20. 374. [1906]) der Milchwirtschaftl. Unters.-Aust. Memmingen (Allgäu), die für praktische Zwecke genügend genau aus der D. des Käses den Fettgehalt der Trockeusubstanz ermitteln läßt u. somit eine schnelle Kontrolle im Verkehr mit Käse gestattet. Um den Zusammenhang zu zeigen, der zwischen dem Fettgehalt der zur Herst. des Käses verwendeten Milch und dem Fettgehalt der Trockensubstanz desselben besteht, geben Vff. eine Tabelle wieder (Mitteil. des Milchwirtschaftl. Vereins Allgäu 1905. 231; Molkerei-Ztg. Hildesheim 19. 1244). Auf Grund der wenigen vorhandenen Camembertanalysen und der von den Vff. ausgeführten ist zu ersehen, daß Camembertkäse des Handels meist fette und vollfette Käse, selten balbfette und Magerkäse sind. Demnach sollte Camembertkäse, der nicht wenigstens ein fetter Käse ist, nur unter ausreichender Kennzeichnung seiner geringeren Beschaffenheit gehandelt werden. Die vom Milchwirtschaftl. Verein im Allgäu angestrebte Besserung im Handel mit Käse verdient volle Unterstützung. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 14. 677 bis 682. 1/12. 1907. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜBLE.
- F. Utz, Über Zwetschgenwein. Mit Reinzuchthefe in Gesundbrunnen bei Würzburg 1906 vergorener Zwetschgenwein war von augenehmem Geruch u. Geschmack, von rotbrauner Farbe, vollständig klar, hatte D¹⁵. 1,0008; D. des Destillates = 0,98138 entspr. 11,72 g Alkohol in 100 ccm Wein oder 14,77 Vol.-⁰/₀. In 100 ccm waren enthalten: Extrakt 2,551 g, Mineralstoffe 0,171 g, Schwefelsäure 0 g, freie S. (Gesamtsäure), als Weinsäure berechnet, 0,525 g, flüchtige SS., als Essigsäure berechnet, 0,0492 g, nicht flüchtige SS., als Weinsäure berechnet, 0,4635 g, Glycerin 0,779 g, Zucker (Invertzucker) 0,3504 g, Rohrzucker 0 g; Polarisation vor der Inversion —0.93°, Polarisation nach der Inversion —0,90°, Phosphorsäure 0,0127 g. (Pharm. Zentralhalle 48. 972. 21/11. 1907. Würzburg.)
- O. Mezger, Über alkoholfreie Getränke. (Vortrag in der Sitzung des württemberg. Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker am 11/10. 1907). Zusammenfassung der auf dem Gebiete der alkoholfreien Getränke zurzeit bestehenden Verhältnisse und Bestrebungen, Angabe der Literatur und von zahlreichen Analysen von aus dem Handel entnommenen Prodd. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 2116—21. 6/12. [15/10.] 1907. Stuttgart. Städt. Lab.)

- A. J. J. Vandevelde u. J. Masson, Über den Einfluß von Mehl- und Hefesubstituten auf die Brotgärung. Unter den Namen Diastase, Manna und Paniferin werden seit einiger Zeit Prodd. in den Handel gebracht, die einen günstigen Einfluß auf das Backen des Brotes ausüben sollen. Die Unters. ergab, daß Diastase und Manna diastatische Prodd. sind, von ähnlichen Eigenschaften wie das gewöhnliche, in den Brauereien verwandte Malzmehl; Paniferin ist ein feuchter Teig, der fast ausschließlich aus Stärkemehl besteht und eine große Menge Milchsäurebakterien enthält. Es wurden nun verschiedene Brote gebacken, wobei einmal normal verfahren wurde, ein zweites Mal 10 g Diastase, sodann 30 g Manna und das vierte Mal 6 g Paniferin dem Teig zugesetzt wurde, in Übereinstimmung mit den entsprechenden Vorschriften. Die erhaltenen Brote wurden auf ihre D., auf Wassergehalt und auf Schnelligkeit des Vertrocknens untersucht. Es zeigte sich, daß die Verwendung von Hilfsmitteln beim Backen insofern von günstiger Wrkg. ist, als das Brot mehr Feuchtigkeit behält und weniger rasch trocken wird. Auch ließ sich feststellen, daß durch die genannten Hilfsmittel die Wrkg. der Hefe selbst unterstützt und regelmäßig gemacht wird. Künstliche Verdauungsversuche ergaben keine nachweisbaren Verschiedenbeiten in den Resultaten gegenüber Verss. mit normal gebackenem Brot. (Koninklijke Vlaamsche Academie voor Taal- en Letterkunde 1907. 13 Seiten. Gent. Nahrungsmittelschule. Sep. v. Vff.)
- K. Wimmer, Kaffeinfreier Kaffee. (Vortrag auf der 12. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, e. V., am 19.—22/9. 1907 in Goslar). Vt. berichtet über ein Verf., nach dem es gelingt, Rohkaffee im Großbetriebe Kaffein bis auf 0,1—0,2°/0 zu entziehen und ein Prod. zu erzeugen, das voll aromatisch schmeckt und von Originalkaffee nicht zu unterscheiden ist, ohne bei starkem Genusse dessen schädliche Folgeerscheinungen hervorzurufen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 436—42. 30/11. 1907. Bremen.) RÜHLE.
- D. Ackermann u. Fr. Kutscher, Über Krabbenextrakt. IV. Aus der Mutterlauge des ausgeschiedenen Betainchlorids (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 13. 610; C. 1907. II. 264) wurde durch Fällung mit alkoh. HgCl<sub>3</sub>-Lsg. ("Hg-Fällung I") ein Gemisch mehrerer Basen abgeschieden, dessen Aufach bis jetzt neben Betain zwei bisher unbekannte Basen, das Crangitin, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, und Crangonin, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, gewinnen ließ neben Methylpyridilammoniumhydroxyd und Neosin, von denen die 3 letzten Basen durch alkoh. PtCl<sub>4</sub>-Lsg. gefällt werden. Auf den hierdurch nicht fällbaren kleinen Basenrest der "Hg-Fällung I" soll später eingegangen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 14. 687—91. 1/12. [13/9.] 1907. Marburg. Physiolog. Inst. d. Univ.)

## Medizinische Chemie.

Charles Vaillant, Über die Möglichkeit, den Tod durch die Radiographie zu diagnostizieren. Während die Organe des Unterleibs im lebenden Organismus für X-Strahlen durchlässig sind, geben sie sofort nach dem Tode, wahrscheinlich durch die Zers. der sie erfüllenden Gase, ein deutliches Bild, das zur Feststellung des Todes dienen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 885—87. [18/11\*.]) Löß.

E. de Bourgade de la Dardye, Über ein neues Mittel, den Tod zu erkennen. Prioritätserklärung gegenüber VAILLANT (vgl. vorsteh. Ref.) bezüglich der Anwendung der X-Strahlen, um aus dem Bild der inneren Organe den Eintritt des Todes festzustellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 942—43. [25/11. 1907\*.].) LÖB.

- C. Fleig und E. Jeanbrau, Vergleich der Ausscheidung beider Nieren bei Diabetes insipidus. Bei einem an nervöser Diabetes insipidus auf traumatischer Grundlage leidenden Patienten, der in 24 Stunden bis 20 l Urin ausschied, zeigte sich, daß die beiden Nieren in gleichen Zeiten ganz verschiedene Mengen, die auch in der Zus. große Unterschiede aufwiesen, secernierten. Dabei wechselten die Nieren in der Größe ihrer Arbeitsleistungen, womit entsprechende Veränderungen in der Zirkulationsthätigkeit und im Zustande der Permeabilität verbunden waren, wie durch kryoskopische Unterss., sowie durch Phlorrhizin und Methylenblau nachweisbar war. Der Arbeitsgang der beiden Nieren geht also weder bezüglich der Wasserausscheidung, noch bezüglich der der gelösten Stoffe parallel, sondern unterliegt Schwankungen, die bald die eine, bald die andere Niere mehr belasten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 950—52. [25/11. 1907\*.].)
- M. Savare, Über den giftigen Bestandteil des Harns bei Eklampsie. Der Harn enthält in allen Fällen von Eklampsie eine Vermehrung des nicht dialysabeln Rückstandes, der bei intravenöser Injektion bei Tieren starke Vergiftungserscheinungen hervorruft. Der Rückstand zeigt die qualitativen Rkk. von Proteiden und liefert bei der Säurespaltung, aber nicht konstant, Purinbasen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 71—72. Dez. 1907. Florenz. Gynäkolog.-geburtshilfl. Klinik.) Löß.
- A. W. Gerrard, Jodoformwatte und -gaze. Bemerkungen über ihre Herstellung. Veranlaßt durch die Angaben des British Pharmac. Codex über die Herst. von Verbandstoffen teilt Vf. seine Erfahrungen über die Fabrikation von Jodoformverbandstoffen mit. Die dazu verwandte Gaze und Watte muß absolut neutral gegen Lackmus sein und sich in gut trockenem Zustande befinden, höchstens 2 bis 4% Feuchtigkeit dürfen sie enthalten. Die Gaze soll sich weich anfassen u. darf nur geringe Mengen Leim enthalten, Stärke dagegen nicht. Als Lösungsmittel für das Jodoform eignet sich am besten ganz reiner Ä. (D. 0,72), er muß vollständig frei sein von Aldehyden, Peroxyden und anderen Unreinigkeiten. Ebenso ist reinstes, krystallisiertes Jodoform anzuwenden. Ferner macht Vf. genaue Angaben über die mechanische Durchführung der Herstellung und über die Verpackung der Jodoformverbandstoffe.

Eine Bestimmungsmethode des Jodoforms in Verbandstoffen mit aunähernd richtigen Resulaten ist folgende: 5—10 g genau gewogener, getrockneter Verbandstoff werden mit Ä. ausgewaschen, wieder getrocknet und gewogen, der Gewichtsverlust entspricht dem Jodoformgehalt. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 674—75. 23/11. [20/11.] 1907.)

A. W. Gerrard, Verfülschung von Jodoformverbandstoffen. In 2 Fällen konnte Vf. nachweisen, daß Jodoformverbandstoffe mittels Curcuma gefärbt waren, um einen höheren Jodoformgehalt vorzutäuschen. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 675. 23/11. 1907.)

# Agrikulturchemie.

Viktor Zailer u. Leopold Wilk, Über den Einfluß der Pflanzenkonstituenten auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Torfes. Vff. versuchten, eine chemische Charakterisierung botanisch reiner, ganz einwandsfreier Torfe und Torfbildner in verschiedenen Vertorfungsstadien, um ein Bild nach der botanischphysikalischen und chemischen Seite zu erhalten. Aus ihren Unterss. ziehen Vff. die nachfolgenden Schlüsse. Die botanische Zus. des Torfes ist sehr verschieden, jedoch nicht so mannigfach, als man nach der großen Zahl der Torfpflanzen an-

nehmen sollte. Torf in mächtigeren Schichten wird in Österreich nur von Sphagnum und Hypnummoosen, Carexarten, Schilf, Eriophorum, Scheuchzeria, Erlen und Birkenholz und untergeordneten Haidesträuchern u. einigen Wasserpflanzen gebildet. Die botanische Zus. übt einen großen Einfluß auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Torfes aus. Von den physikalischen Eigenschaften lassen sich für die verschiedenen Torfarten die Kohärenz, D. und Volumengewicht, die Wasserkapazität, die Hygroskopizität und die Absorption am besten zahlenmäßig nachweisen, während die übrigen Eigenschaften von der botanischen Zus. des Torfes weniger abhängig zu sein scheinen. Die Best. des Gewichtes eines "Normalliters" fein gemahlener Torfaubstanz empfiehlt sich für den Vergleich der Volumengewichte. Die Hygroskopizität der unzers. Torfe ist der Zeit und Menge nach größer als die der stärker zers. Torfe. Die Absorption von gasförmigem NH, beruht in der Menge der gebildeten freien Humussäure und verwandter Kolloide. Der Aschengehalt eines Torfes ist meistenteils höher, als ihm nach seiner botanischen Zus. zukommt. Auf Grund der Aschengehalte seiner Konstituenten und unter Berücksichtigung der chemischen Bestandteile derselben, bezw. deren Löslichkeit, lassen sich mit ziemlicher Sicherheit Beimengungen fremder Aschenbestandteile feststellen. Hochmoorbildungen enthalten meistens sehr wenig, Flachmoorbildungen fast regelmäßig viel fremde Aschenbestandteile. Für die Charakteristik der Hoch- und Flachmoore darf der Ca-Gehalt, und auch die Menge der übrigen Nährstoffe herangezogen worden. Kalium und Natronsalze werden fast günzlich, P.O. ziemlich stark und Ca und Fe fast gar nicht ausgewaschen, öfters erheblich angereichert. N-Gehalt ist auf den N-Gehalt der Pilanzen zurückzuführen, erst in zweiter Linie auf chemische Prozesse und Chitinüberreste von Tieren. Bemerkenswert ist die stark saure Rk. der Sphagnummoose, die von freien organischen SS. herrühren. Die Elementarzus, der organischen Torfsubstanz ist nach der botanischen Zus. des Torfes verschieden. Die Art u. Menge der einzelnen Komponentengruppen, wie A. und A. l. Extrakte, Humusstoffe und Humate, cellulosehaltige Verbb., beeinflussen dieselbe. Elementaranalysen lassen nur bei Berücksichtigung der Extraktstoffe u. des Zersetzungszustandes des Torfes Schlüsse auf die Anreicherung der Abnahme von C, H u. O der Pflanzensubstanz zu. Die Differenzen im Heizwerte betrugen bei den von Vff. untersuchten Torfen mehr als 25%. Auf Grund der Elementaranalyse ist es zurzeit unmöglich, eine Berechnung des Heizwertes durchzuführen. Zutreffend bleibt immer nur die calorimetrische Unters. (Ztschr. f. landw. Vers-Wesen Österr. 10. 787-816. Nov. 1907.)

Adolf Mayer, Die Ringkrankheit oder Eisensleckigkeit der Kartossel. Vf. beschreibt eine in Holland beobachtete Krankheit der Kartossel, "Kringeriheid" genannt, die ähnliche Erscheinungen zeigt, wie die Bakterienringkrankheit. Beim Durchschneiden einer kranken Knolle, die äußerlich keinerlei Anzeichen aufweist, finden sich auf dem Durchschnitt braune Flecken, die meist die Form eines zuweilen selbst geschlossenen Kreises haben. Die Krankheit wird bedingt durch ein Fehlen von Kalk im Boden, auch soll dieselbe durch Kalkdüngung bekämpft werden. (Journ. f. Landw. 55. 301—4. 30/11. 1907.)

Ottokar Fallada, Über die Weißblättrigkeit (Albicatio) der Zuckerrüben. Die Unters. der von der Weißblättrigkeit befallenen Rübenblätter, welche sich darin äußerst, daß gewisse Teile der Blattspreite vollkommen weiße Farbe annehmen, wobei die Blattoberfläche gespannt, oder aber auch wellig und runzlich wird, ergab, daß als charakteristische Symptome dieser Erkrankung zu betrachten sind: die Erhöhung des Wassergehaltes, die Verminderung der organischen Substanz bei gleichzeitiger relativer Vermehrung des Eiweißes und insbesondere der nichteiweiß-

artigen N-Substanzen, ferner eine Erhöhung des Kalium- u. Phosphorsäuregehaltes bei gleichzeitiger Abnahme von Kalk und Kieselsäure. Nach Ansicht Vfs. scheint die eingetretene Kalkarmut in Verb. mit der Verminderung der Kieselsäure eine normale Ausbildung des Zellhautgerüstes zu hemmen, wobei natürlich die assimilatorische Funktion des Blattes durch solche intensive Wachstumsstörung sehr zu leiden hat (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 36. 621—27. Nov. 1907. Zentralverein für Rübenzuckerindustrie. Chem.-techn. Vers.-Stat.)

Brahm.

K. Opitz, Vergleichende Untersuchungen über die Ergebnisse von chemischen Bodenanalysen und Vegetationsversuchen. Vf. teilt die Ergebnisse von Vegetationsverss. und chemischen Bodenanalysen mit, wobei beide Ergebnisse in Parallele gestellt werden, um Anhaltspunkte zu finden, ob die chemische Analyse einen zuverlässigen Aufschluß über den Nährstoffzustand der Ackerböden geben kann. Vf. folgert, daß von den bisher von der Versuchsstation Breslau geprüften leichten u. schweren Böden nur 10-11% einen genügenden Gehalt II. P.O. haben. Einen genügenden Gehalt Il. K-Verbb. hatten 55% der schweren und 50% der leichten Böden. Mit annähernder Sicherheit darf ein Gehalt von 0,1% in 10% ig. HCl 1. P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> als befriedigend augesehen werden. Ein unter 0,1% liegender Gehalt an Kalium gibt bei schweren Böden mit ziemlicher Sicherheit die Gewähr für Mangel an II. Kalium. Ein über 0,1% liegender Kaliumgehalt läßt bei leichten Böden ziemlich sicher auf eine ausreichende Menge an assimilierbarem Kalium schließen. Ein relativ hoher Gehalt an kohlen- u. humussaurem Ca (etwa von 0,25% an) gestattet den Schluß, daß es dem Boden an ll. Ca-Verbb. nicht fehlt. Andererseits kann aber dasselbe auch bei einem außerordentlich geringen Gehalt an den genannten Ca-Verbb. der Fall sein. (Landw. Jahrb. 36. 909-32. 10/12. 1907. Breslau. Agrikult.-chem. Vers.-Station.)

Karl Herbst, Über die zurückgehende Phosphorsäure in Superphosphaten. gibt eine kurze Zusammenstellung der vorhandenen Arbeiten über die Überführung der l. P,O, in den Zustand der Unlöslichkeit. Die l. P,O, geht in den Superphosphaten in den Zustand der Unlöslichkeit durch Einw. der Fe-Salze über, u. zwar durch Ferro- u. Ferrisulfate, die aus den Naturphosphaten durch Anwendung von H.SO. während der Superoxydfabrikation entstehen. Ca-Salze haben keinerlei Einfluß auf das Zurückgehen der P2O6, weil sie in Form von CaSO4 aus Tricalciumphosphat erscheinen. Mg-Salze verhalten sich beinahe wie Ca-Salze. Vf. beschreibt dann eingehend die Rk. der obengenannten Ferro- u. Ferrisalze auf Monocalciumphosphat und Monoaluminiumphosphat. Das Monocalciumphosphat geht bei Anwesenheit von Ferro- und Ferrisulfat in unl. Ferriphosphat FePO4 + xH, O. Bei Einw. von Aluminiummonophosphat, AlHa(PO4)8, auf Ferrisulfat tritt eine ähnliche Rk. ein; H2SO4 wird frei, und es entstand zweifach Ferrialuminiumphosphat, Al2O3.  $Fe_2O_3(P_2O_5)_2 + H_2O$ . Es erhellt hieraus, daß das Entstehen von zurückgehender P2O5 in Superphosphaten nur durch Einw. der Ferri- u. Ferrosalze erklärt werden kann, und zwar durch die Rkk. derselben auf Monocalciumphosphat. Um die wasserl. P2O5 (hauptsächlich Monocalciumphosphat) für die Böden möglichst nutzbringend zu machen, und um den Wert der Superphosphate zu erhöhen, schlägt Vf. vor, bei der Fabrikation von Superphosphaten die Ferro- und Ferrisalze möglichst auszuschalten, bezw. indifferent zu machen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36, 645-52. Nov. 1907.)

Gustav Keppeler und Albert Spangenberg, Notiz über die Schutzwirkung von Kolloiden auf Tonsuspensionen. (Vorläufige Mitteilung.) Veranlaßt durch die Veröffentlichung von E. FICKENDEY (Journ. f. Landw. 54. 343—50; C. 1907. I. XII. 1

289), daß zur Ausslockung von Suspensionen natürlicher Tonböden viel größere Alkalimengen nötig sind, als zur Fällung von Kaolinsuspensionen, teilen Vff. mit, daß sie sich seit 1½ Jahren mit dem Studium der Tonsuspensionen beschäftigen. Auch die Alkalikonzentration wurde von Vff. bestimmt, die der Erhaltung der Suspensionen besonders günstig. Es wurde nachgewiesen, daß das, was bei den Suspensionen die Verschiedenheit bedingt, für die natürlichen Tone ein Gehalt an Humussäure ist. Vff. versuchen, auch das Wesen der "Schutzwirkung" theoretisch noch mehr aufzuklären. Betreffs der Schwerlöslichkeit des Calciumhumats teilen Vff. noch mit, daß zu starke Kalkungen eine weitgehende Fällung der Humussäure in unl. Form herbeiführen, wodurch die wesentliche Vermittlung der Humussäure für die Pflanzenernährung ausgeschaltet wird. (Journ. f. Landw. 55. 299—300. 30/11. 1907. Darmstadt. Techn. Hochsch. Chem. Inst.)

John Sebelien, Weitere Düngungsversuche mit verschiedenen Salpetersorten. Vf. stellte eine Reihe von Düngungsverss. an, besonders mit dem von der norwegischen hydroelektrischen Stickstoff-Aktien-Gesellschaft zu Notodden fabrizierten Kalksalpeter- und Sulfatnitrat, einer Mischung von Kalksalpeter- und Ammoniumsulfat, welche Mischung sich gegenseitig umsetzt in Gips und Ammoniaksalpeter. Der Gips soll durch seine wasserbindende Eigenschaft das Prod. trocken halten. Die Verss. bestätigten, daß die N-Düngungen ihre Wrkgg. sowohl auf N-freiem Sande, wie auf besserem Boden ausüben, und daß beide Salpetersorten sich ebenbürtig zeigten. Eine schädliche Wrkg. von überschüssigen Mengen war nicht nachzuweisen. (Journ. f. Landw. 55. 293—97. 30/11. 1907. Aas [Norwegen]. Landw. Hochsch. Chem. Lab.)

U. Alvisi und D. Venditori, Neue Beobachtungen über den Leucit und über seine Anwendung als Dünger. Die Leucitindustrie ist eine spezifisch italienische. Vff. besprechen zunächst das petrographische V. von Leucit, der sich in freien Krystallen oder in Porphyrform oder schließlich als Leucitit, einem Magma von Magnetit, Augit, Pyrotin, Glimmer u. Leucit im Zustande feiner Verteilung, findet. Durch Verss. suchten Vff. festzustellen, ob sich Superphosphat, CaH<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, mit Leucit und Leucitit vereinigt, fanden jedoch, daß das Phosphat keine Wrkg. auf Leucit, bezw. eine kaum wahrnehmbare auf Leucitit ausübt. Auch Orthophosphorsäure greift weder Leucit, noch Leucitit an. Leucit u. Superphosphat werden also unbeeinflußt voneinander ihre Düngewrkg. ausüben. Vff. weisen noch darauf hin, daß bei dem sogen. Kaolinisierungsprozeß neben CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, die offenbar auch auf Leucit und Leucitit eine stärkere Wrkg. ausüben, wohl auch SO<sub>2</sub> eine Rolle zukommt. (Gaz. chim, ital. 37. II. 379—83. 21/10. [Aug.] 1907.) ROTH-Cöthen.

H. Svoboda, Feldversuche auf Hafer und Kartoffeln in Kärnten (1906). Vf. teilt die Resultate von ausgedehnten Felddüngungsverss. mit, die in Kärnten auf 48 Versuchsfeldern mit Hafer u. Kartoffeln im Jahre 1906 ausgeführt wurden. In ausführlichen Tabellen finden sich Angaben über die genaue Lage der Parzellen, Bodenbeschaffenheit, Kulturzustand, letzte Düngung, Vorfruchtdüngung, Ertrag usw. Bei Hafer erwies sich die Kunstdüngervolldüngung der Stallmistdüngung in den meisten Fällen überlegen. Die Parzellen, auf welchen der N weggelassen war, blieben am meisten hinter den Volldüngungsparzellen zurück. Das Fehlen von P und K bewirkt ungefähr gleich hohe Ertragsverminderung gegenüber der Volldüngung. Betreffs der Rentabilität konnte Vf. feststellen, daß dieselbe nur bei Volldüngung befriedigend ist. Fehlt nur einer der drei wichtigen Pflanzennährstoffe, so ergibt sich sofort eine bedeutend geringere Rentabilität, die beim Fehlen der K-Düngung sogar in einen kleinen Verlust umschlägt. Die Ertragssteigerung

war bei Vollkunstdüngung eine sehr befriedigende: 51,8% im Korn und 47,9% im Stroh. Auch bei Partialkunstdüngungen war die Ertragssteigerung im Korn in allen Fällen höher, als durch Stallmist allein. Vf. schließt aus seinen Verss., daß für die Kärntner Verhältnisse sich auf Hafer neben Stallmistdüngung eine Volldüngung von ca. 300 kg Superphosphat, 100 kg 40% ig. Kaliumsalz u. ca. 100 bis 200 kg Chilesalpeter auf 1 ha im Frühjahr angewendet, immer gut bezahlt machen wird. Bezüglich der Kartoffelverss. war die Beeinflussung der Fäulnisvorgänge durch Stallmist- und Chilesalpeterdüngung bemerkenswert. Die wenigsten faulen Kartoffeln fanden sich auf den ungedüngten, bezw. den Kunstdüngerparzellen ohne Chilesalpeter. Die Volldüngung bewirkt eine höhere Ertragssteigerung als Stallmistdüngung. Bei den Teildüngungen machte sich am empfindlichsten das Fehlen von N bemerkbar, weniger das von P und am wenigsten das Auslassen der K-Düngung. Die Rentabilität war bei den Kartoffelverss. eine bedeutend höhere als bei den Haferverss. Die Ertragssteigerung schwankte zwischen 23,7-41%, der Reingewinn durch Vollkunstdüngung zwischen 35,24 u. 118,27 Kronen pro ba. Auch bei Kartoffeln dürfte sich nach Ansicht des Vfs. eine Volldüngung von ca. 300 kg Superphosphat, 150 kg 40% ig. Kaliumsalz u. ca. 150 kg Chilesalpeter pro ha neben Stallmistdüngung bezahlt machen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 10. 765-86. Nov. 1907. Klagenfurt. Lab. d. Landes-Versuchs- u. Lebensmittelanstalt des Herzogtums Kärnten.) BRAHM.

Hjalmar von Feilitzen, Kann man auf dem freien Felde einen günstigen stimulierenden Einfluβ auf die Entwicklung der Kulturpflanzen durch kleine Mengen Mangansalze wahrnehmen? Vff. versuchten die von einigen Versuchsanstellern beobachteten günstigen Wrkgg. der Mangansalze auf Pflanzen aufzuklären, und zwar an der Hand eines Feldvers. mit Mangansulfat zu Hafer u. Peluschken auf schlecht zersetztem Hochmoorboden auf der Versuchswirtschaft Flahult. Düngung 10 kg MnSO<sub>4</sub> auf ihn. Vff. konnten feststellen, daß MnSO<sub>4</sub> auf schlecht zersetzten Hochmoorboden mit Hafer eine Erntesteigerung weder an Korn noch an Stroh hervorbringt. Auch bei Peluschken wurde ähnliches beobachtet. (Journ. f. Landw. 55. 289—92. 30/11. 1907. Jönköping.)

O. Fallada, Über Trockenschnitte aus stark gefrorenen Ruben und über sogenannte "Rübenwolle". Auf Grund seiner Verss. stellt Vf. fest, daß Rübentrockenschnitte durch geringeres oder stärkeres Gefrieren der Ursprungsrüben in ihren Eigenschaften als Futtermittel keine Einbuße erleiden. Vf. schließt sich der von STROHMER vertretenen Ansicht an, daß aus gefrorenen Rüben, wenn dieselben direkt oder ganz kurze Zeit nach ihrem Auftauen in der Fabrik zur Verarbeitung gelangen, Trockenschnitte gewonnen werden können, die, abgesehen von einem etwas dunkleren Ansehen in ihrer Zus. und in ihrem Futterwert von Trockenschnitten aus normalen Rüben sich nicht wesentlich unterscheiden. Vf. teilt noch Resultate der Unters. von "Rübenwolle" mit. Hierunter ist ein Abfallprodukt der Schnittetrocknung zu verstehen, welches durch den Exhaustor infolge des geringen spezifischen Gewichts dieser Abfälle aus den Trockenapparaten herausgezogen wird und in der Staubkammer sich ablagert. Der Zus. nach besteht die Rübenwolle aus holzigen Anteilen der Trockenschnitte. Die Menge derselben ist in solchen Jahren besonders auffallend in denen holzige Rüben verarbeitet werden. Die Rübenwolle soll zu Futterzwecken dienen, ebenso auch als Zusatz zur Isoliermasse anstatt der Kuhhaare. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 36. 627-29. Nov.) BRAHM.

### Mineralogische und geologische Chemie.

Fred Eugene Wright, Messen des optischen Achsenwinkels der Mineralien im Dünnschliff. Es wurden alle angegebenen Methoden durchprobiert u. auf die mögliche Genauigkeit geprüft. Das Messen des Auslöschungswinkels auf verschiedenen Flächen erwics sich im allgemeinen nicht als empfehlenswert. Sowohl im konvergent, wie im parallel polarisierten Licht ist die Best. des optischen Achsenwinkels mit ziemlicher Genauigkeit möglich. Für den Fedorowschen Universaltisch und die Kondensorlinse werden Verbesserungen vorgeschlagen, ein neues Doppeltschraubenmikrometerokular wird für das Arbeiten im konvergent polarisierten Licht empfohlen. (Amer. Journ. Science, Silliman [4] 24. 317—69. Carnegie Institution. Washington. Sep. v. Vf.)

F. Cornu, Über den färbenden Bestandteil des grünen Salzes von Hallstatt. Die mkr. und chemische Prüfung ergab, daß das hin und wieder das Steinsalz grünfärbende Mineral Atakamit ist. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 55. 571 bis 572. 23/11. 1907. Leoben.)

Paul Gaubert, Über die künstliche Darstellung des Schwerspats, Cölestins, Anglesits und die isomorphen Mischungen dieser Substanzen. Wenn man die schwefelsaure Lsg. der Sulfate in der Siedehitze abdampft, statt sie abzukühlen, erhält man vom Ba- und Sr-Sulfat große, den natürlichen ähnliche Krystalle, die nach der Energie des Abdampfens verschiedene Gestalt besitzen. Vom Anglesit (Bleisulfat) u. Anhydrit erhält man nach dieser Methode nur kleine, von letzterem unmeßbare Kryställchen. Aus dem Gemisch von Ba- u. Sr-Sulfat bekommt man nicht Barytocölestin, sondern Mischkrystalle, deren chemische Zus. man durch Messen des optischen Achsenwinkels kontrollieren kann. Dieser Winkel eignet sich auch für die Unters. der kleinen Mischkrystalle des Bleisulfats mit einem der genannten beiden Sulfate, dagegen fallen letztere aus der Mischung mit Ca-Sulfat getrennt aus. Die von BEHRENS angegebene mikrochemische Rk. reicht also für die Unterscheidung von Schwerspat und Cölestin nicht aus, man muß die Krystalle groß genug darstellen, um den optischen Achsenwinkel messen zu können, charakteristische morphologische Unterscheidungsmerkmale fehlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 877 bis 879. [18/11.\* 1907.].) HAZARD.

- F. Bordas, Einwirkung von Röntgenstrahlen auf die Korunde. Wird farbloser Korund mit für die Abkühlung hinreichend langen Pausen den Röntgenstrahlen ausgesetzt, so beginnt er nach 40 Minuten langer Bestrahlung gelb zu werden und hat nach einigen Stunden die Farbe gelber Topase. Die Röntgenstrahlen bringen also Wrkgg. hervor, die denen der γ-Strahlen des Radiums (S. 61) analog sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 874—75. [18/11.\* 1907.].)
- C. Doelter, Die Silicatschmelzen. III. Schmelzpunkt u. Viscosität. Die Unterschiede zwischen den vom Vf. bestimmten FF. und denen anderer Beobachter erklären sich daraus, daß Vf. die Umwandlung der krystallisierten Phase in die amorphe bestimmte, während andere den Flüssigkeitspunkt, den "technischen F." ermittelten. Die Umwandlung in die amorphe Phase kann aber bei sehr großer Viscosität ohne plötzliche Änderung der inueren Reibung vor sich gehen. Der durch kein Gleichgewichtsverhältnis ausgezeichnete Verflüssigungspunkt kann um 100° oder mehr über dem Umwandlungspunkt liegen. Für eine Anzahl von Mineralien wurde die Kurve der Viscosität in der Nähe des F.-Gebietes (Eindringen

eines belasteten Pt-Stiftes, abhängig von der Temperatur) ermittelt. Es lassen sich unterscheiden Mineralien mit einem Knickpunkt in der Näbe des Umwandlungspunktes, infolgedessen gut bestimmbarem F., und solche ohne Knickpunkt mit großem Umwandlungsintervall. - Krystallisationsvermögen. Um eine Übersicht über das Krystallisationsvermögen der gesteinsbildenden Mineralien zu erhalten, wurden deren überhitzte Schmelzen mehr oder minder langsam abgeküblt und der krystallinisch erstarrte Anteil geschätzt. Die Reihenfolge der Mineralien mit abnehmendem Krystallisationsvermögen ist: Spinell, Magnetit, Olivin, Bronzit, Hedenbergit, Tonerdeaugit, Labradorit, Leucit, Nephelin, Diopsid, Akmit, Albit, Orthoklas. Spinell u. Magnetit erstarren auch bei raschem Abkühlen zum größten Teil krystallin; Orthoklas, Albit und Quarz auch bei langsamem nur glasig. In gemischten Schmelzen üben die Krystallisatoren u. Mineralisatoren einen abändernden Einfluß aus. Ein Vergleich der ROSENBUSCHschen Ausscheidungsfolge mit dem Krystallisationsvermögen läßt eine gewisse Ähnlichkeit der Reihenfolge erkennen. Bei isomorphen Verbb. können Krystallisationsgeschwindigkeit und -vermögen sehr verschieden sein. Die B. von Zonenstruktur bei isomorphen Mischkrystallen steht im Zusammenhang mit der Verschiedenheit der FF., der Krystallisations- und geringen Diffusionsgeschwindigkeit. Die beobachteten Abscheidungsverhältnisse bei Silicatgemengen weichen wesentlich von den theoretischen ab, die theoretisch verlangte F.-Erniedrigung zeigt sich nicht, auch existiert bei der eutektischen Mischung noch ein Erstarrungsintervall, und sie scheidet sich nicht beim Krystallisationsendpunkt ab. Ursache ist insbesondere die kleine durch die Viscosität beeinflußte Krystallisationsgeschwindigkeit der Silicate. Die Formel von J. H. L. Vogt zur Berechnung der eutektischen Mischung u. der F.-Erniedrigung enthält zu ungenau bestimmbare Größen (z. B. die Schmelzwärme). Verschiedenheit im Krystallisationsvermögen und Unterkühlung bedingen das seltene V. von Eutektstruktur bei Gesteinen u. auch künstlichen Mischungen. Das relativ häufige V. von Eutektstruktur zwischen Quarz u. Orthoklas (Quarzporphyr, Mikropegmatit) steht jedenfalls im Zusammenhang mit Mineralisatoren (W.). Beobachtet wurde der Krystallisationsverlauf bei einigen berechneten und wirklich beobachteten eutektischen Gemengen unter dem Krystallisationsmikroskop behufs Konstatierung von gleichzeitiger Abscheidung und Eutektstruktur. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 114. 529-88; Ztschr. f. Krystallogr. 44, 110-12, 12/11, 1907, Graz. Ref. Gossner.) Etzold.

E. v. Fedorow, Versuch der künstlichen Epidotisierung des Granats. Aplom von Bogoslowsk wurde geschmolzen, fein zerrieben u. das Pulver in einer Lsg. von essigsaurem Aluminium durch einen CO<sub>2</sub>-Strom in starke Umrührung gesetzt. Nach einigen Tagen entstand ein lichtgelber Nd., von dem es nach Farbe, Härte, starker Licht- und Doppelbrechung, Unlöslichkeit in HCl wahrscheinlich ist, daß er aus Epidot besteht. Ein großer Teil des Ca geht in Lsg. (Annuaire géol. et minéral. de la Russie 8. 33-35; Ztschr. f. Krystallogr. 44. 91-92. 12/11. 1907. Petersburg. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.)

A. Osann, Über einen nephelinreichen Gneis von Cevadaes, Portugal. Die Alkaligneise von Cevadaes wurden von Rosenbusch als erste Vertreter der Alkalitiefengesteine in der Facies der krystallinen Schiefer beschrieben, sie lagern konkordant zwischen zweifellos sedimentären Schiefergneisen. Außer den von Rosenbusch beschriebenen Hornblendealkaligneisen sammelte Vf. auch quarzfreie und nephelinreiche (bis 25 %) Typen. Das Korn ist ein mittleres bis feines, meist sehr gleichmäßiges. Zu den Gemengteilen ist folgendes zu bemerken: Unter den reinen Alkalifeldspäten herrscht Albit vor, daneben sind sowohl Orthoklas wie Mikroklin vorhanden, Nephelin u. Quarz bieten nichts Bemerkenswertes, der Ägirin (Analyse 1)

setzt sich zusammen aus 82,5 Ägirinmolekül NaFe<sup>III</sup>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 14 Hedenbergitmolekül CaFeSi,Oa, 3 Diopsidmolekül CaMgSi,Oa u. 0,5 Ca,Si,Oa. Die Alkalihornblende mit schwacher Doppelbrechung, intensivem Pleochroismus und sehr starker Dispersion hat die Zus. 2. und nach HLAWATSCH die Formel 55 (NaK), (FeAl), Si, O12 + 39 (FeMnMgCa), Si, O12. Der Glimmer ist gewöhnlicher Biotit, der Orthit ist an die hornblendeführenden Varietäten gebunden, der Cancrinit an den Nephelin, aus dem er entsteht. Pyramidaler Zirkon ist ein reichlicher Übergemengteil. Der Granat ist ein reiner Kalkeisengranat (3). Nach der Unters. sind in der Geschichte der Alkaligneise 3 Perioden zu unterscheiden: 1. B. von Tiefengesteinen alkalisyenitischer und nephelinsyenitischer Zus., 2. Umkrystallisation und Ausbildung einer krystalloblastischen Gneisstruktur, 3. Kataklase mit Verwischen der Gneisstruktur. Was die Pauschanalyse anlangt, so gibt 4. die eines wenig Quarz führenden Hornblendequeises, 5. die eines hornblendefreien Agirinnephelingneises. Aus 5 ergibt sich die mineralische Zus. aus 45,32 Albit, 19,86 Orthoklas, 25,32 Nephelin, 6,94 Ägirin, 1,14 Cancrinit, 0,81 Magnetit, 0,61 Zirkon. 4. kommt in der Tiefengesteinsreihe bei den Syeniten über den Typus Beaver Creek (\$78.5 a14 Cof8) zu stehen, bei den Ergußgesteinen zwischen die Trachyttypen Frenchmans Hill (878 a17.5 C1f1 5) u. Scarrupata (871 a15 Cof6). 5. würde über den Typus Ditro (865.3 a16.5 Co.5 f8) der Eläolitsyenite kommen oder unter den Ergußsteinen dem Phonolithtypus Crikkle Creek (867,5 a17,5 Cof 3,5) entsprechen. Aus diesen Formeln ergibt sich also, daß die beschriebenen Gesteine auch die chemische Zus. von Eruptivgesteinen der Alkalireihe besitzen u. demnach entsprechend der Struktur und dem geologischen Auftreten als Orthogneise zu bezeichnen sind. (DITTRICH Analytiker):

```
SiO,
           TiO, ZrO, Al,O, Fe,O, FeO
                                               MnO MgO
                                                                                   H,O
                                                            CaO
                                                                    Na<sub>2</sub>O
                                                                            K,O
                                       4,19
1.
    51,59
                          1,76
                                 25,44
                                               0,15
                                                      0,51
                                                             4,27
                                                                    10,90
                                                                            0,13
                                                                                   0.45
                           0,97
                                 16,52 20,38
                                               1,30
                                                             0,90
    49,55
           0,34
                                                      0,16
                                                                     6,53
                                                                            0,85
                                                                                   1,85
                                                                                    - 1)
                           1,38
                                 27,75
3.
    32,89
           0,34
                                                      0,15 28,06
                                  2,56
                                         1,84
                                                                     7,44
                                                                            4,66
4.
    65.88
            Sp.
                 (0,45)
                         16,03
                                                      0,29
                                                             0,25
                                                                                   0.34^{2}
    59,52
            Sp.
                  0,16
                         21,24
                                  2,71
                                         0,48
                                                Sp.
                                                      0,12
                                                             0,48
                                                                    10,72
                                                                            3,92
                                                                                   0.50^{3}
```

(N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 109-28. 2/11. 1907. Freiburg i/Br.) HAZARD

A. Osann, Über einen Enstatitaugit führenden Diabas von Tasmanien. Der Diabas führt Feldspäte, die im Inneren aus Bytownit-Anorthit bestehen, eine Hülle von Labrador und einen äußersten Saum von basischem Andesin besitzen. Die Pyroxenkörner sind oft polysomatisch miteinander verwachsen oder solche von einheitlicher Spaltbarkeit und im gewöhnlichen Licht vollkommen homogener Beschaffenheit zerfallen im polarisierten Licht in gewöhnlich zwei, selten mehrere Teilindividuen, die sich durch geringe Abweichung in der Stärke der Doppelbrechung oder der Lage der Schwingungsrichtungen unterscheiden und nach den optischen Verhältnissen, sowie dem niederen Kalkgehalt zu den Enstatitaugiten Wahls (Tschermaks min. u. petr. Mitt. 26. 1; C. 1907. II. 627) gehören. Diese Pyroxene mechanisch zu trennen, war unmöglich, Dittrich analysierte das u. Mk. sehr helle Gemenge und das ganze Gestein. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 705—11. 1/12. 1907. Freiburg.)

F. Tannhäuser, Ergebnisse der petrographisch-geologischen Untersuchungen des Neuroder Gabbrozuges in der Grafschaft Glatz. Ein Stammmagma hat Gabbro u. Diabas geliefert, als Differentiationsprodd. und Nachschübe treten Olivingabbro, Forellenstein, Serpentin, Anorthosite, Pyroxenite, Gabbropegmatite, aplite, Spessartite

<sup>1)</sup> Dazu 7,78 in HCl Unlösliches, 2) dazu 0,02 P2O5, 3) dazu 0,21 CO2.

und Diabasgänge auf. Der Gabbro ist dynamometamorph verändert, indem aus dem Diallag blaßgrüne, strahlsteinartige Hornblende hervorgegangen ist; in gleicher Weise ist im Diabas aus dem Labrador Saussurit, aus dem Diallag uralitische Hornblende geworden. Letzteres Gestein dürfte nach seiner Genesis als diabasische Randfacies des Gabbro oder als Gabbrodiabas zu bezeichnen sein. Als Durchbruchszeit des Gabbro wird die der B. des unteren oberdevonischen Hauptkalkes angenommen. Vom Gabbro und Diabas wird je eine Analyse Lindners angeführt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907. 841—47. [21/11.\* 1907.].) Etzold.

Walfr. Petersson, Die Eisenerzvorkommen in den Gemeinden Jukkasjärvi und Gellivare im schwedischen Regierungsbezirk Norbotten. Kiirunavaara besteht namentlich aus Schwarzerz, Blutstein bildet nur untergeordnete Mengen im Süden. Das Erz ist ein äußerst feines Gemenge von Magnetit, bezw. Eisenglanz und Apatit in sehr wechselnden Verhältnissen, etwa 2-4% kommen noch auf Quarz, Glimmer, Hornblende, Talk und Kalkspat. Auf S kommen im allgemeinen nicht über 0,05, auf TiO<sub>2</sub> 0,04-0,80%. Der P-Gehalt wechselt so rasch und beeinflußt das Aussehen so wenig, daß man nach einer großen Anzahl von Bestst. den Abbau einrichtet und so einen gewünschten Durchschnittsgehalt erzielt. Als Quantitätsschätzung wird angegeben, daß unter 286 000 qm etwa 480 000 000 t Erz lagern.

— Luossavaara hat mit Kiirunavaara große Ähnlichkeit u. enthält etwa 22 500 000 t Erz. (Stahl u. Eisen 27. 1571-76. 30/10. 1907.)

Th. Döring, Untersuchung der Leipnitzer Braunkohle. Die bei Taundorf, Bez. Leipzig, seit 1900 vom Staatsfiskus geförderte Kohle hat grubenfeucht einen Heizwert von 2500-2700, bis zum Gehalt von 6% W. getrocknet, einen solchen von 5470 Calorien. Verschieden stark getrocknete Proben nehmen aus der Luft soviel W. auf, daß der Gehalt an solchem wieder auf ungefähr 15-16% steigt, bis zu diesem Wassergehalt entwässert sich die Kohle auch an der Luft. In mit Feuchtigkeit gesättigter Luft steigt der Wassergehalt langsam auf 26,3-27%. Analytisch (s. das Original) wurde festgestellt, daß die eigentliche Kohlensubstanz unter O-Aufnahme relativ um so ärmer an N, C u. H wird, je weiter man das Trocknen treibt. Durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf geht C ebenfalls stark zurück, H reichert sich relativ an. Beim Trocknen im Vakuum werden N und C weniger heruntergedrückt, so daß diese Methode für den Heizwert am günstigsten zu sein scheint. Was in letzterem Falle in der Kohle stattfindet, ist nicht zu entscheiden, bei dem verschiedenen Trocknen erfolgt außer der O-Aufnahme eine B. von CO, u. H<sub>2</sub>O. Die Asche enthielt 10,85% S u. 21,37% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (letzteres weit überwiegend). Besondere Sorgfalt wurde auf die Fähigkeit der Selbstentzundung namentlich der getrockneten Kohle verwendet, da eine solche in der Praxis zweimal eingetreten war. Es wurde der Gehalt an ungesättigten Verbb. u. Schwefeleisen, sowie die aufnehmbare O-Menge bestimmt, die Temperatursteigerung bei Durchfeuchtung mit zimmerwarmem W. beobachtet und der Entzündungspunkt ermittelt. Alle diese Laboratoriumsverss. ließen auch bei Erhitzung bis 100° keine Selbstentzündungsgefahr erkennen, dagegen ist weiteres Erhitzen bedenklich, da von etwa 150° ab die O-Aufnahme so rapid erfolgt, daß in dem Pulver die Temperatur von selbst bis zur Entzündung steigt. Die Verss. auf Wachsextraktion u. Verschwelung fielen nicht ermutigend aus. (Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Königreich Sachsen auf das Jahr 1907. A. 1-26; Sep. v. Vf.) ETZOLD.

E. Goldsmith, Der Jerseyit. Der zuerst für eine Ofenschlacke gehaltene, aber die WITTMANSTEDTENSchen Figuren zeigende Meteorit hatte Härte 6, D. 3,636. Farbe

(J

fast schwarz, polierte Fläche graulichweiß. Spektroskopisch wurde Ca, Ba und Li nachgewiesen, Coronium fehlte. W. J. WILLIAMS fand folgende Zus.:

SiO 42,80	TiO <sub>3</sub> 1,90	SnO <sub>2</sub> 0,49	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,22	CuO 0,26	NiO 2,00	Fe 44,36	Al <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 4,18
CaO Sp.	and the second	9,0 C		P 0,12	ab O = 0,2		Summe 100,00
Journ. Fran	nklin Inst.	164. 369-	-73. Nov.	1907.)			ETZOLD.

### Analytische Chemie.

Georges Deniges, Die chronometrische Methode, angewandt in der quantitativen Analyse. Bei den nicht augenblicklich eintretenden Umsetzungen läßt sich häufig die Zeit, welche bis zum Auftreten der ersten Trübung verstreicht, genau bestimmen. Auch ergibt sich bei Einhaltung bestimmter Temperatur- und Verdünnungsbedingungen innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen des einen Flüssigkeitsbestandteiles (der andere bleibt konstant) eine Beziehung zwischen dieser Konzentration und der Zeit bis zum Auftreten der Trübung. Hierauf baut Vf. eine neue Methode der quantitativen Analyse, die sogenannte "chronometrische Methode", auf; dieselbe hat den Vorzug der raschen Ausführbarkeit, einer großen Einfachheit und eines geringen Materialverbrauches. Als Beispiele werden folgende Reagenzien und einige Vertreter verschiedener organischer Körperklassen aufgeführt, für welche diese neue Methode geeignet ist. 1. Mercurisulfatlsg., aus 5 g HgO, 20 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 100 ccm W. 2. Mercuriacetatlsg., aus 5 g Mercuriacetat, 1 ccm Essigsäure und 100 ccm W. 3. Anilinlsg., bereitet durch Schütteln von 2 ccm Anilin mit 100 ccm W. und Filtrieren.

- 1. Chronometrische Bestimmungen mit Hilfe von Mercurisulfat. Bestimmen läßt sich auf diese Weise z. B. die Acetondicarbonsäure in k. wss. Lsg., das Thiophen in k. methylalkoh. Lsg. und das Aceton in sd. wss. oder methylalkoh. Lsg. Man versetzt z. B. in einem Reagensrohre von 16-17 cm Länge und 16 bis 17 mm Durchmesser 5 ccm der acetondicarbonsäurehaltigen Fl. bei einer Temperatur von genau 20° auf einmal mit 0,5 ccm der Mercurisulfatlsg., verschließt die Röhre mit dem Daumen der linken Hand, erteilt der Fl. zwei kräftige Stöße von oben nach unten und setzt sofort mit der rechten Hand einen Zeitmesser in Tätigkeit, welchen man in dem Augenblick wieder anhält, wo die erste Trübung in der in Augenhöhe in einer Entfernung von 30-40 cm befindlichen Reagensröhre erkennbar wird. Bestimmbar sind auf diese Weise Mengen von 1 cg bis 8 g pro l, am sichersten jedoch die schwächeren Konzentrationen. Thiophen läßt sich in Mengen von 10-50 cg pro l Bzl. bestimmen, indem man 5 ccm Mercurisulfatlsg. mit 15 ccm acetonfreiem Holzgeist mischt und 10 ccm des Gemisches mit 1 ccm des betreffenden Bzl. versetzt und wie oben weiter verfährt. Der Acetongehalt eines Harns läßt sich nach vorausgegangener Dest, auf chronometrischem Wege bei der Temperatur des sd. Wasserbades rasch bestimmen.
- 2. Chronometrische Bestimmungen mit Hilfe von Mercuriacetat. Mit Hilfe von Mercuriacetat läßt sich u. a. Malonsäure in Mengen von weniger als 10 g pro 1 bestimmen. 3. Chronometrische Bestimmungen mit Hilfe von Anilinlösung. Hier kommen die Aldehyde, vor allem Formaldehyd in Betracht. Zur Best. des Formaldehydgehaltes versetzt man in der bei Acetondicarbonsäure angegebenen Weise 5 ccm der fraglichen Fl., deren Aldehydgehalt 1% nicht übersteigen darf, bei 20% mit 2 ccm Anilinlsg., schüttelt und beobachtet

die Zeit bis zum Eintritt der Trübung. Erforderlich ist es, die zu bestimmende Formollsg. mindestens 2 Stunden vor der Best. auf die notwendige Verdünnung zu bringen. (Ann. Chim. et Phys. [8] 12. 394—405. Nov. 1907.) DÜSTERBEHN.

S. Maisel, Ein neuer Flimmerpolarisationsphotometer. Die üblichen Flimmerphotometer von Rood, Simmance, Krüss u. Bechstein haben den Nachteil, daß durch allzuplötzliche Aufeinanderfolge der verschiedenen Beleuchtungsintensitäten des Sehfeldes das Auge des Beobachters schnell ermüdet. In dem Photometer des Vfs. wird dies dadurch beseitigt, daß der Übergang von der einen Lichtintensität zu der anderen nach dem Sinusgesetz, erfolgt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. Physik. Teil. 193—97. 28/10. 1907. Petersburg. Berginstitut.) v. Zawidzki.

Dard, Apparat für Gold-, Silber- etc. Proben, welcher die sauren Dämpfe absorbiert und an jedem Kamin angebracht werden kann. Der App. besteht aus einem auf Eisenfüßen stehenden Kasten von trockenem Holz, dessen Innenwand mit einem in seinem unteren Teile durchlöcherten Bleiblech ausgeschlagen ist; der Zwischenraum dient zur Aufnahme von Marmorstückchen. Nach unten ist das Bleiblech trichterförmig verlängert, damit die Zersetzungsprodd. des Marmors abfließen können. Der Kasten ist geschlossen mit einem ebenfalls mit Blei überzogenen, beweglichen Deckel, dessen Rand in einer Wasserrinne eintaucht; auf diese Weise wird ein vollkommen gasdichter Verschluß erzeugt. Mittendurch den Kasten geht ein Kamin von Bleirohr, welcher die Fortführung der CO<sub>4</sub>-Gase befördert. Unter der Wölbung des Kastens können 4, 6, 8 oder mehr Kölbchen auf Drahtnetzen erhitzt werden. Der Marmor nimmt sofort alle sauren Dämpfe auf und beseitigt so alle Unannehmlichkeiten, welche sonst beim Arbeiten mit Salpetersäure-, Chlor- etc. Dämpfen entstehen. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 425—26. Nov. 1907.)

Otto Rahn, Bakteriologische Untersuchungen über das Trocknen des Bodens. Eine bei Zimmertemperatur getrocknete Erdprobe bewirkt bakterielle Zerss. schneller, als die unter sonst gleichen Bedingungen feucht gehaltene Vergleichsprobe und als die feuchte Muttererde. Dies wurde durch viele Verss. über Säurebildung in Zuckerlsg., CO2-Entw. in Zuckerlsg. mit CaCO2, NH2-Bildung in Harnstoff- und Peptonlsg. nachgewiesen. Der Unterschied zwischen trockner und feuchter Erde war am stärksten bei Gartenerde, geringer bei Lauchstedter Erde und gar nicht vorhanden bei Cunrauer Sandboden. Die verschiedene Schnelligkeit des Trocknens hat nur einen geringen Einfluß auf die Größe der Differenz. Die Keimzahl, welche Erde auf Gelatine entwickelt, wird durch das Trocknen stets verringert. Der Unterschied beruht nicht auf physikalischen Eigenschaften, da sowohl die in W. verteilten Erdproben, wie die Filtrate den Unterschied zwischen trocken und feucht noch deutlich zeigen. Eine stärkere Aufschließung von Bodenbestandteilen kann nicht zur alleinigen Erklärung dienen, da bei reichlichem Zusatz von Kaliphosphaten und Asparagin der Unterschied erhalten bleibt; auch der verschiedene KNO8-Gehalt der Erden bewirkt nicht die Differenzen. Die Substanz, welche sie bewirkt, ist kochfest und durch Filtrierpapier filtrierbar. Es ist unentschieden, ob es sich um eine Hemmung durch die feuchte Erde oder um eine Beschleunigung durch die trockne Erde handelt. Trockne Erde verliert nach dem Anfeuchten schon in 24 Stunden den größten Teil ihrer intensiveren Fäulniskraft und unterscheidet sich bald gar nicht mehr von der feuchten Originalerde. Senfpflanzen wuchsen in trocken gewesener Erde besser als in dauernd feucht gehaltener. Es ist aber nicht sicher, ob dieser Unterschied nicht vorwiegend auf Kosten des verschiedenen Salpetergehaltes zu setzen ist.

Die Verss. ergaben auch, daß bei der Beurteilung von Böden nach der REMYschen

Methode leicht Fehler entstehen können, wenn man Wasserverluste nicht streng vermeidet. Es scheint, daß den löslichen Mineralstoffen der verschiedenen Böden doch eine größere Rolle bei dem REMYschen Verf. zukommt, als man allgemein annimmt. Ferner ist dabei die Art der Impfung von Einfluß. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 38—61. 6/12. [Ende Aug.] 1907. Halle a d. S. Bakter. Abteilung d. kulturchem. Versuchsstat.)

- F. Hundeshagen, Vorschläge zu einer praktischeren Fassung der Ergebnisse von technischen Wasseranalysen und rationelle Formeln zur Bestimmung und Berechnung des jeweils zweckmäßigsten Verfahrens für die technische Reinigung der Betriebswässer. (Vortrag auf der 12. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, e. V., am 19.-22/9. 1907 in Goslar.) Vf. gibt zunächst die Formeln für die bei dem Kalksoda- u. Sodaverf. u. dem Barytverf. stattfindenden Umsetzungsrkk., bespricht sodann die Zwecke, die mit der Anwendung dieser Verff. jeweils verfolgt werden, u. schlägt vor, statt der alten, unzulänglichen Unterscheidungen von vorübergehender und bleibender Härte, von Carbonat-, richtiger Dicarbonat- und Nichtcarbonathärte zu sprechen, welche neuen Begriffe sich keineswegs immer mit den alten decken, vor diesen aber den Vorzug größerer Klarheit und Einfachheit besitzen. Während für die Beurteilung eines W. Angaben über alle wesentlichen Bestandteile erwünscht sind, sind für die zum Zwecke der Reinigung auszuführenden Berechnungen quantitative Bestst. notwendig nur von CaO, MgO, gebundener und freier CO, u. von H.SO4, also von denjenigen Stoffen, die hauptsächlich zur Krustenbildung, z. B. von Kesselspeisewasser, beitragen. Es empfiehlt sich, die hierfür gefundenen Werte in Härteäquivalente, also bezogen auf Gewichtsteile CaO in 100000 Teilen W., umzurechnen. Eine beigegebene Tabelle erleichtert die nötigen Umrechnungen. Vf. diskutiert weiterhin eingehend die einzelnen Möglichkeiten, mit denen bei der chemischen Reinigung von Betriebswässern mittels der genannten Verff. gerechnet werden muß, gibt rationelle Formeln zur Best. und Berechnung des jeweils zweckmäßigsten Verf. hierfür an und zeigt an zahlreichen Beispielen die praktische Brauchbarkeit seiner Vorschläge. Da Vf. in einiger Zeit in einer größeren Arbeit diesen Gegenstand nochmals behandeln will, sei zunächst wegen der Einzelheiten auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 457-78. 15/12. 1907. Stuttgart.) RÜHLE.
- W. u. J. Docters van Leeuwen-Reijnvaan, Über das Färben der jüngsten Zellwände in Vegetationspunkten. Vff. geben zum Färben von Schnitten mit jungen Zellwänden zwei neue Methoden an: 1. Die Schnitte werden in Kernschwarz (von GRÜBLER) dann in Safraninlsg. gefärbt und mit A oder A + HCl differenziert. Das Chromatin in den Kernen wird schwarz, die Nucleolen werden rot, das Plasma rosa, die Zellwände hellrot. Man erhält auch bei Ersatz des Safranins durch Hämatoxylin gute Resultate. 2. Lichtgrün mit etwas Formaldehyd, besonders zusammen mit Hämatoxylin gibt gute Färbungen. Die Zellkerne werden dunkel, das Cytoplasma grünblau, die Zellwände dunkelviolett oder dunkelgrün. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 25. 470—73. 27/11. [16/10.] 1907.)
- L. Vandam, Nachweis von Fluorverbindungen im Wein. Zum Nachweis der zwecks Haltbarmachung von Wein vielfach zugesetzten Fluorpräparate verwendet Vf. das Verf. von Blarez (Ann. Chim. analyt. appl. 10. 73) mit einigen Abänderungen: Zu 200 ccm Wein fügt man erst einige Tropfen einer Natriumsulfatlösung (20:100) und sodann in der Kälte 10 ccm einer Lsg. von Bariumacetat (1:10) und läßt 12 Stdn. absitzen. Man erhält so oder in manchen Fällen erst

nach Aufkochen eine klare Fl. über dem Nd., von dem sie durch Dekantieren und zuletzt durch Filtrieren getrennt wird. Den gut gewaschenen Nd. verascht man nach vorherigem Trocknen bei 100-110° in einem Platintiegel, fügt 1-2 Tropfen W. hinzu und übergießt ihn mit konz. H, SO4. Den Rand des Tiegels bedeckt man mit einem Gummiring, legt darauf ein auf der konvexen Seite mit einem Paraffinüberzug versehenes Uhrglas, auf welchem Zeichnungen eingeritzt sind, und setzt den so beschickten Tiegel auf ein kochendes Wasserbad; damit die Paraffinschicht nicht schmilzt, kühlt man dieselb', am besten mit einem kleinen App., welcher aus einer Flasche ohne Boden besteht; dieselbe ist unten mit einer Blase überzogen, im Hals sitzt ein doppelt durchbohrter Stopfen, durch dessen eine Durchbohrung ein Rohr bis an den Boden kaltes W. zuführt, während durch ein zweites in der anderen Durchbohrung steckendes Rohr das warme W. weggeführt wird; die Blase legt sich dabei durch den Druck des W. fest an das Uhrglas an. Nach einer halben Stunde Erbitzens unterbricht man die Kühlung und entfernt das Paraffin. Bei Ggw. von Fluor, selbst von 10 mg NH,F im Liter, zeigt sich das Uhrglas geätzt. Da die Ätzung der Menge des vorhandenen Fluors entspricht, läßt sich, wenn man sich Vergleichsproben macht, sogar annähernd die Menge des vorhandenen Fluors feststellen. Bei Ggw. von Spuren Fe erkennt man die Ätzung nur dann, wenn man auf das abgekühlte Uhrglas haucht. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 466-68. 15/12. 1907.)

Fernand Repiton, Über zwei Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure mit Rücksicht auf die Darstellung einer zur Titration von Uran dienenden Lösung in der Analyse der Calciumphosphatprodukte. (Cf. Moniteur scient. [4] 21. II. 753; C. 1907. II. 2078.) Da man bei der titrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure mit Uran je nach den Bedingungen verschiedene Resultate erhält, muß bei der Unters. von Calciumphosphatprodd. die Titerstellung ebenfalls mit Calciumphosphat (calciniertes Tricalciumphosphat) ausgeführt werden. Zur Analyse des letzteren schlägt Vf. vor, die Phosphorsäure vom Kalk durch Zusatz einer Eisennitratlsg., deren Gehalt an Eisenoxyd genau bekannt ist, zu trennen, das überschüssige Eisen als basisches Acetat zu fällen u. Eisenphosphat gemeinsam mit dem überschüssigen Oxyd zu wägen. Scheut man die Schwierigkeit des Auswaschens des Acetatphosphatnd., so löst man das basische Acetat in Eg., wägt das Phosphat allein und bestimmt das gel. Eisen titrimetrisch. Die Differenz des Eisenphosphat-Eisenoxydgewichts (bezw. der Summe der Gewichte des gel. Eisens und des Phosphates) und des bekannten Gewichtes des als Nitrat zugesetzten Eisenoxyds ergibt das Gewicht von P2O6. Vf. erhielt nach diesen Methoden die gleichen Resultate wie nach der Molybdatmethode. (Moniteur scient. [4] 21. II. 815—16. Dez. 1907.) Groschuff.

Arnold William Gregory u. James Mc Callum, Zwei volumetrische Methoden für die Bestimmung des Chroms. Walters (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1550; C. 1906. I. 595) hat zur Best. von Chrom und Mangan im Stahl die salpetersaure Lsg. der Probe in Ggw. von AgNO3 mit Ammoniumpersulfat oxydiert und die hierbei entstehende Chromsäure und Übermangansäure zusammen mit Ferrosulfat, die Übermangansäure allein aber mit Natriumarsenit titriert, so daß also das Chrom nur als Differenz bestimmt werden kann. Andererseits hat Kleine (Stahl u. Eisen 26. 396; C. 1906. I. 1573) zuerst das Mangan abgeschieden und dann das Eisen durch Extraktion mit Ä. entfernt, was sehr zeitraubend ist. Folgende Modifizierung des Verf. gibt schnell gute Resultate: Bei abwesendem Mangan fügt man zur Lsg. der Eisenprobe Salpetersäure, 20 ccm einer 1% agNO3-Lsg. und ca. 10 g Ammoniumpersulfat und kocht 5 Min. lang, wobei Chromsäure entsteht, und das überschüssige Oxydationsmittel zers. wird. Um sich hiervon zu überzeugen,

fügt man einige ccm einer verd. MnSO<sub>4</sub>-Lsg. hinzu und reduziert etwa gebildete Übermangansäure durch tropfenweisen Zusatz von verd. Wasserstoffsuperoxyd. Nun kocht man noch einmal auf, kühlt ab, verdünnt, fügt überschüssiges Ferrosulfat hinzu und titriert mit Dichromat zurück. — Enthält der Stahl Chrom und Mangan, so löst man 2 g davon in möglichst wenig HNO<sub>3</sub>, fügt AgNO<sub>3</sub> und Persulfat hinzu, kocht einige Minuten und versetzt mit so viel Ammoniumchlorid, daß fast alles Silber gefällt wird. Durch Kochen wird die Übermangansäure in MnCl<sub>2</sub> und Manganoxydhydrat übergeführt. Nach dem Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen filtriert man durch Asbest, nimmt vom Filtrat die Hälfte des ursprünglichen Volumens und verfährt wie oben. Das Volumen des Nd. kann vernachlässigt werden.

Ein zweites Verf. beruht darauf, daß eine Chromisalzlsg. durch Natriumbismutat beim Kochen der Lsg. zu Chromsäure oxydiert wird, während gleichzeitig vorhandenes Mangan schon in der Kälte zu Übermangansäure oxydiert wird, die beim Kochen als MnO<sub>3</sub> gefällt wird (vgl. IBBOTSON, BREARLEY, Chem. News 84. 247; C. 1902. I. 69). Zur Analyse löst man 2 g Eisen in HNO<sub>3</sub>, fügt langsam ca. 3 g Natriumbismutat hinzu und kocht, bis alles Mn gefällt ist. Mit einer kleinen Menge sehr verd. HCl löst man den Nd. wieder auf, gibt überschüssiges AgNO<sub>3</sub> hinzu, kocht, filtriert durch Asbest und titriert in gewöhnlicher Weise. (Proceedings Chem. Soc. 23. 237. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1846—49. November 1907. Frodingham. APPLEBY Iron Works.)

Walter Neumann, Qualitativer Nachweis kleiner Zinkmengen auf elektrochemischem Wege. Die vorgeschlagene Rk. besteht in der elektrolytischen Ausfällung von Zink aus alkal. Lsg. auf einer Kupferkathode in einer sehr kleinen Elektrolysierzelle. Die intensive Farbwrkg. sehr dünner Metallschichten gewährleistet die Sichtbarkeit sehr kleiner Mengen. Als Anode dient ein Pt-Draht, als Kathode ein dünner Cu-Draht von 0,5 mm Durchmesser. Bei einer ½100-n. Zinklsg. und 10 Volt Spannung ist die Abscheidung bereits in Bruchteilen einer Minute sichtbar, bei Anwendung einer ⅙0000-n. Lsg. nach 3-stdg. Elektrolyse. Bei so langen Verss. empfiehlt es sich, die Lsg. zu kühlen. Da der Vers. mit ⅙0000-n. Lsg. nach 3-stdg. Elektrolyse. Bei so langen Verss. empfiehlt es sich, die Lsg. zu kühlen. Da der Vers. mit ⅙0000-n. Elektrochem. 13. 751—52. 22/11. [28/10.] 1907. Physik.-Chem. Inst. Leipzig.)

Gabriel Bertrand und Maurice Javillier, Über eine Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Zink. Durch die nachstehend beschriebene Abänderung des von den Vff. vor einiger Zeit ausgearbeiteten Verf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 900; C. 1907. I. 424) ist es möglich geworden, Zn in einer Verdünnung von 1:20000000 mit denkbar größter Sicherheit in Ggw. der verschiedenartigsten Elemente nachzuweisen. - Man löst die betreffende Substanz in Königswasser, dampft die Lsg. zur Trockne, nimmt den Rückstand in verd. HCl wieder auf und behandelt die Lsg. mit H.S. Das Filtrat des H.S-Nd. befreit man durch Kochen vom überschüssigen Gas, gießt die Fl. in so viel NH3, daß das Gemisch 4-5% freies NH<sub>3</sub> = 20-25% gesättigte Ammoniakflüssigkeit enthält, setzt H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> hinzu, um das Mn in Superoxyd zu überführen und zu fällen, und filtriert. Den Nd. löst man in konz. HCl wieder auf, fällt von neuem mit NH3 und H2O2 und wiederholt diesen Prozeß noch einmal. Die vereinigten ammoniakalischen Fll. enthalten die Gesamtmenge des Zn; man erhitzt sie zum Sieden und versetzt sie allmählich mit der genügenden Menge Kalkmilch, um sämtliches Ammoniak in Freiheit zu setzen und alles Zn als Zinkat zu fällen. Man kocht so lange, bis keine alkal. Dämpfe mehr entweichen, vergewissert sich sodann durch Zusatz von etwas Kalkwasser von der völligen Abwesenheit von NH3, filtriert, wäscht den Nd. mit gesättigtem

Kalkwasser, löst ihn in reiner HCl, dampft die Lsg. in einer Platinschale zur Trockne, nimmt den aus ZnCl<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub> bestehenden Rückstand in einigen cem 5 °/oig. Natriumacetatlsg. wieder auf und sättigt die Lsg. mit H<sub>2</sub>S. Nach mindestens 24-stdg. Stehen sammelt man das ZnS auf einem Filter, wäscht es gründlich mit gesättigtem, mit Essigsäure angesäuertem H<sub>2</sub>S-Wasser aus, löst es auf dem Filter in etwas 5 °/oig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dampft die Lsg. in einer Platinschale zur Trockne, wägt und multipliziert das Gewicht mit 0,4052. Die Ggw. von CO<sub>2</sub> ist nach Möglichkeit auszuschließen. — Etwa vorhandenes Ni und Co, welches bis zum Schlusse das Zn begleiten wird, muß von diesem nach einer der bekannten Methoden getrennt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 924—26. [25/11.\* 1907].) Düsterbehn.

Duyk, Nachweis und Bestimmung von Spuren von Mangan. Bringt man eine schwach alkal. Lsg. von Kaliumhypochlorit (1:10) unter Zusatz von einer Spur Mangansalz zum Kochen und fügt einen Tropfen Kupfersulfatlsg. hinzu, so erhält man zunächst einen Nd. von CuO; bei weiterem Kochen färbt sich die über dem Nd. stehende Fl. infolge Permanganatbildung prachtvoll violett. Die Intensität der Färbung entspricht dem Mangangehalt, u. es läßt sich darauf eine colorimetrische Best. von Mn gründen. Hypochlorite von Kalk u. Natron geben dieselbe Färbung. Die Rk. wird verbindert, wenn die Fll. zu stark alkal. oder zu verd. sind; die Färbung verschwindet bei Ggw. reduzierender Mittel. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 465—66. 15/12. 1907. Lab. d. belgischen Finanzministeriums.)

M. Dittrich u. S. Freund, Über gleichzeitige Abscheidung von Titan und Zirkon bei Gegenwart von Eisen. Die früher von KNOP u. COHEN (N. Jahrb. f. Mineral. 1884. I. Briefl. Mitt. 187) ausgeführte Trennung des Fe von Ti u. Zr in weinsaurer Lsg. durch Ammoniumsulfid erwies sich infolge der Schwierigkeit der Weinsäurezerstörung als praktisch nicht besonders brauchbar. Weit besser gelingt die Trennung, wenn man Titan und Zirkon bei Ggw. von Salzen schwacher SS., wie Natriumacetat oder Thiosulfat, durch Kochen ausfällt u. im Filtrat das Eisen bestimmt. In der Summe von TiO, + ZrO, wird dann das TiO, nach Weller colorimetrisch und das ZrO, wie DITTRICH u POHL (Ztschr. f. anorg. Ch. 43. 236; C. 1905. I. 694) beschrieben, aus der Differenz ermittelt. Bedingung bei dieser Methode ist, daß Eisen nur in der Ferroform vorhanden sein darf, da es sonst von Titan und Zirkon mitgerissen wird. Man reduziert deshalb durch Einleiten von Schwefelwasserstoff die schwach saure u., wenn nötig, neutralisierte Lsg. der Sulfate von Fe, Ti u. Zr, welche, ebenso wie früher, aus reinen Substanzen hergestellt war und sich in einem Literkolben befindet, erhitzt sie nach Zugeben einer konz. Lsg. von etwa 5 g Natriumacetat oder Thiosulfat im CO, Strom etwa 1/2 Stde. lang und filtriert dann TiO, + ZrO, ab; der ausgefällte Nd. ist flockig und gut filtrierbar. Zum Schutz gegen Oxydation durch die Luft verschließt man den Kolben durch einen dreifach durchbohrten Stopfen; durch zwei Öffnungen gehen Zu- und Ableitungsröhren für H2S, bezw. CO2, durch die dritte ein Tropftrichter, welcher zum Zufließenlassen der Salzlegg. bestimmt ist. - In gleicher Weise läßt sich auch TiO, + ZrO, durch schweflige S., jedoch nur in schwach salzsaurer Lsg., abscheiden; letztere erhält man, wenn man die gefällten Metalloxyde mit Natriumcarbonat schmilzt und die Schmelze in Salzsäure löst. - Am einfachsten erfolgt die Abscheidung aus schwach schwefelsaurer Lsg. durch Kochen von (etwa 5-10 g) Ammoniumsulfat; dadurch werden die vermutlich kolloidal in Lsg. befindlichen Tiu. Zr-Verbb. zerlegt u. fallen ebenfalls als Hydroxyde aus. - Die bei jeder Methode mitgeteilten Resultate von Analysen abgewogener Mengen reiner Substanzen zeigen mit den angewandten Mengen gute Übereinstimmung. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 337-43. 14/12. [7/11.] 1907. Heidelberg. Lab. von M. DITTRICH. DITTRICH.

M. Dittrich u. S. Freund, Über eine neue Trennung von Titan und Zirkonium. Fast neutrale Lsgg. von Titannitrat werden durch Lsgg. von Natrium- oder Ammoniumsalicylat in der Siedehitze nicht gefällt, sondern nur gelb gefärbt, während aus Zirkonnitratlsgg. dadurch ein w., im Überschuß unl. Nd. von Zirkonsalicylat abgeschieden wird. Auf dieses verschiedene Verhalten gründen Vff. eine neue Trennung von Ti u. Zr. Man läßt das Gemisch von Ti- u. Zr-Salzlsg. in die siedendheiße Ammoniumsalicylatlsg. langsam eintropfen, kocht noch einige Zeit, filtriert den Nd. ab und wäscht ihn mit heißer Ammoniumsalicylatlsg. aus, bis die Gelbfärbung verschwunden ist; im Filtrat wird das Ti durch Kochen mit Ammoniak im Überschuß abgeschieden. Beide Ndd. werden vor dem Gebläse scharf geglüht. Die Trennung ist zu wiederholen, wenn das ZrO<sub>2</sub> nach Schmelzen mit NaHSO<sub>4</sub> durch Prüfung mit H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> sich als TiO<sub>4</sub>-haltig erweisen sollte. Einige Analysen belegen die Brauchbarkeit der Methode. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 344—45. 14/12. [7/11.] 1907. Heidelberg. Lab. von M. Dittrich.)

M. Dittrich u. S. Freund, Trennung von Titan und Thorium mittels Ammoniumsalicylat. In gleicher Weise wie Titan von Zirkonium (s. vorst. Ref.) läßt es sich auch von Thorium durch Ammoniumsalicylat trennen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 346—47. 14/12. [7/11.] 1907. Heidelberg. Lab. von M. DITTRICH.) DITTRICH.

M. Dittrich u. S. Freund, Trennung des Thoriums, Titans und Zirkoniums von Eisen. Die verschiedenen Trennungsmethoden (s. vorsteh. Reff.) suchten Vff. auch zur Trennung von Th. Ti u. Zr von Fe anzuwenden. Titan und Thorium lassen sich von Eisen bei Ggw. von Natriumacetat zusammen durch Kochen abscheiden, in dem Gemisch der geglühten Oxyde läßt sich dann TiO, colorimetrisch bestimmen, ohne daß dabei die Ggw. von ThO, stört. - Ebenso läßt sich Zirkonium u. Thorium von Eisen trennen; Zr u. Th wurden nach GLASER (Ztschr. f. anal. Ch. 36. 213; C. 97. I. 851) in der Modifikation von JANNASCH (Prakt. Leitfaden zur Gewichtsanalyse II. Aufl. 430) getrennt, welche auf der größeren Löslichkeit des Zirkoniumoxalats als des entsprechenden Thoriumsalzes in Ammoniumoxalat beruht. - Titan, Zirkonium und Thorium werden zunächst von Eisen durch Natriumacetat getrennt, Ti von Zr u. Th nach Überführung in Nitrate durch Ammoniumsalicylat und Zr von Th. durch Ammoniumoxalat geschieden. - Alle mitgeteilten Analysen stimmen mit den angewandten Mengen genügend überein. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 348-52. 14/12. [7/11.] 1907. Heidelberg. Lab. v. M. DITT-RICH.)

A. Beythien und R. Hennicke, Beiträge zur quantitativen Analyse organischer Gemische mit Hilfe des Refraktometers. Es wurden Verss. augestellt, die Ermittlung des Lichtbrechungsvermögens zur quantitativen Best. von Mischungen organischer Substanzen mit heranzuziehen. Verwendet wurden dabei Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff und Xylol einerseits, Aceton, Äthylbromid und Chloroform andererseits. Es zeigte sich nun, daß die empirisch gefundenen Werte wesentlich abwichen von den, unter Annahme einer gesetzmäßigen Beziehung zwischen der prozentualen Menge der Einzelbestandteile und dem Brechungsvermögen der Mischung, berechneten Werten. Der Grund für diese Erscheinung ist in der beim Mischen zweier Fll. eintretenden Volumenänderung zu suchen. Vff. haben festgestellt, daß beim Zusammengießen von CCl4 und Aceton, sowie von Xylol und Bromäthyl eine geringe Kontraktion eintritt, und daß Gemische von Terpentinöl mit Aceton und von CS2 mit CHCl3 eine geringe Ausdehnung zeigen, beim Vermischen von CS2 mit Aceton tritt eine beträchtliche Volumen-

zunahme ein. 45 Vol.-%, CS<sub>2</sub>, mit 55 Vol.-%, Aceton (ca. äquimolekularen Mengen) vermischt, zeigen die größte Volumenzunahme von 1,49%.

Die Berechnung der Werte läßt sich mit Hilfe folgender Gleichung der geraden Linie ausführen:  $y = \frac{n_1 - n_2}{100} \cdot x + n_2$ ;  $n_1 =$  Brechungsindex des stärker brechenden Mediums,  $n_2 =$  dem des schwächer brechenden. Ist der Prozentgehalt der Lsg. an dem stärker brechenden Bestandteil bekannt, so wird dieser Wert für y in die Gleichung eingesetzt und es kann die zugehörige Refraktion berechnet werden. Ist der Brechungsindex einer Mischung aus 2 Komponenten ermittelt, so wird dieser für x eingesetzt, und der Prozentgehalt des stärker brechenden Teiles läßt sich berechnen. Das Mittel zur Ausschaltung des durch die Volumenänderung bedingten Fehlers besteht darin, daß man die Gleichung der Geraden nicht aus dem Brechungsindex der Bestandteile, sondern aus der Refraktion zweier selbsthergestellter Mischungen ableitet, von denen die eine weniger, die andere mehr von dem stärker brechenden Stoffe enthält, als die zu analysierende Mischung.

Bei Mischungen aus 3 Komponenten läßt sich die Methode dann anwenden, wenn die Menge der einen auf andere Weise quantitativ ermittelt werden kann. Die Methode kann mittels des Butterrefraktometers ausgeführt werden. Der Endpunkt 0 des letzteren entspricht einer Refraktion von 1,4220, der Endpunkt 100 einer solchen von 1,4895. Vff. haben eine Tabelle zusammengestellt, welche für jeden Grad des Butterrefraktometers den entsprechenden Brechungsindex enthält. Es empfiehlt sich, die Beobachtung im Na-Licht auszuführen und die Brechungsindices auf die D-Linie zu beziehen. Vff. glauben, daß die Methode bei der Analyse von Geheimmitteln gute Dienste leisten kann.

Aus den von den Vff. gegebenen Tabellen sind folgende Brechungsindices anzuführen: Aceton  $n_D = 1,3620$  ( $t = 15^{\circ}$ ), = 1,3590 ( $t = 20^{\circ}$ ); CS,  $n_D = 1,6315$  ( $t = 15^{\circ}$ ); Terpentinöl  $n_D = 1,4690$  ( $t = 20^{\circ}$ ); CCl<sub>4</sub>  $n_D = 1,4630$  ( $t = 20^{\circ}$ ); Äthylbromid  $n_D = 1,4254$  ( $t = 15^{\circ}$ ); Xylol  $n_D = 1,4968$  ( $t = 15^{\circ}$ ); CHCl<sub>3</sub>  $n_D = 1,4466$  ( $t = 15^{\circ}$ ). (Pharm. Zentralhalle 48. 1005—13. 5/12. [November] 1907. Dresden. Chem. Unters.-Amt der Stadt.)

L. Tsalapatani, Nachweis der Methylamine neben Ammoniak. Neutralisiert man eine Lsg. von Mono-, Di- oder Trimethylamin mit HCl, dampft zur Trockne, löst in 95%/jig. A. und erwärmt 5 ccm dieser Lsg. mit einigen cg Tetrachlorchinon auf 70—75%, so tritt Violettfärbung ein. Mit NH<sub>3</sub>, bzw. NH<sub>4</sub>Cl, erhält man unter diesen Bedingungen keine Farbrk. (Bulet. Societ. de Stiinte din Bucuresci 16. 167—69. Mai-Aug. 1907. Bukarest. Lab. f. medizin. Chemie.)

Ludwig Legler, Versuche über Milchsäurebestimmungen namentlich in Most und Zucker haltenden Flüssigkeiten nach den von Möslinger angegebenen Methoden. Die nach dem Möslingerschen "Chlorbariumverfahren" (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.-u. Genußmittel 4. 1128; 6. 952; C. 1902. I. 231; 1903. II. 1386) mit zuckerhaltigen Fll., z. B. Mosten, ausgeführten Milchsäurebestst. können nach den vorliegenden Nachunterss. des Vfs. auf Zuverlässigkeit keinen Anspruch machen. Vor allem lagen in Anbetracht dessen, daß Most, zumal in frischem Zustande, keine oder nur höchstens Spuren von Milchsäure enthält, die mit der Methode gewonnenen Resultate viel zu hoch. Von den anderen Methoden (Äther-Alkoholverf., Ausschüttlungsverf.) liefert das letztgenannte wohl die zuverlässigsten Resultate. — Weitere Verss. bezweckten, die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen die Milchsäure in das angewandte Lösungsmittel übergeht. Ä. entzog unter verschiedenen Verhältnissen einer wss. Lsg. von Milchsäure diese S. nicht vollständig. Dem wahren Wert an Milchsäure bei diesem Verf. läßt sich durch Anbringung einer Korrektur, Multi-

plikation des Resultates mit 1,11, am besten Genüge leisten, wenn man die milchsäurehaltende Fl. auf ein 10 ccm fassendes Vol. bringt und dieses einer dreimaligen, jedesmal 5 Min. andauernden Ausschüttlung mit Ä. unterwirft. Die Rückstände, die der Ä. nach Abdest. hinterläßt, werden mit Barytwasser neutralisiert, und endlich wird die Best. mit den vereinigten Fll. nach der von MÖSLINGER angegebenen Vorschrift zu Ende geführt. (Arbb. a. d. hygien. Instituten zu Dresden 2. 91—108.)

H. C. Prinsen-Geerligs u. W. Van West, Bestimmung des festen Stoffes in Säften, Abkochungen und Sirupen mittels des Refraktometers. Mittels des Polarimeters und des Abbeschen Refraktometers wurde der Brechungsindex von Lsgg. reiner Saccharose in W. bei Konzentrationen von 10—72% und bei einer Temperatur von 28% ermittelt. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt, u. mit Hilfe dieser Tabellen ist es nun möglich, den Gehalt an festen Stoffen auch von minder reinen Prodd., nämlich unreifen Säften, Abkochungen, Sirupen u. Melassen durch Best. des Brechungsindex dieser Prodd. festzustellen. Einschlägige Versuche ergaben, daß die auf diesem Wege gewonnenen Resultate nur wenig abweichen von denen, die durch Eintrocknen der zu untersuchenden Substanz mit Papier erhalten werden. (Mededeelingen van het Proefstation voor Suikerriet in West-Java "Kagok" te Pekalongan Nr. 99. 18 Seiten. Sep. v. Vff.)

H. Pellet, Analyse der Rohrohrzucker. Direkte Polarisation und Polarisation Clerget. Bleiniederschlag. Zur Unters. des Rohzuckers aus Zuckerrohr auf seinen Zuckergehalt eignet sich am besten die Methode Clerget. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 395—96. Oktober [7/10.\*] 1907.) MEISENHEIMER.

Henri Rousset. Normalgewicht oder -gefäβ? Vf. schlägt vor, zum Polarisieren Röhren von 17,92, bezw. 35,84 cm Länge zu verwenden. Unter Beibehaltung des Normalgewichts von 20 g, bezw. 10 g und Verwendung von Zuckerlösungen, welche mit ¹/10 ihres Volumens Klärungsmittel versetzt sind, geben die am Polarimeter abgelesenen Zahlen nach der Multiplikation mit 2, bezw. ohne weiteres den Zuckergehalt in ⁰/00 an. (Bull. de l'Acad. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 397—401. Oktober 1907.)

- G. Gastine, Nachweis von Reis- und Maismehl im Weizenmehl. (Vgl. COLLIN, Journ. Pharm. et Chim. 24. 385; C. 1907. I. 134 u. GASTINE, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 35; C. 1907. I. 764) Vf. verwahrt sich gegen die unbegründeten Angriffe seiner Methode durch COLLIN und weist darauf hin, daß die Unters. des Mehls nach seinem Farbeverf. viel einfacher sei als nach COLLIN in Glycerinlsg. (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 427—29. Nov. 1907.)
- J. Wauters, Über Milchanalysen. Vf. zieht aus seinen Unterss. folgende Schlüsse: Man darf eine Entrahmung der Milch ohne Kontrollprobe nur bei schwacher Buttermenge annehmen, die ja bekanntlich je nach Tierrasse, Behandlung, Ernährung etc. stark schwankt, u. muß sich gegenwärtig halten, daß Morgenmilch immer niedrigere Werte als Abendmilch gibt. Ist die Buttermenge in der Milch nicht gering, so muß man stets eine Kontrollprobe unter denselben Bedingungen und nur wenige Tage nachher nehmen. Den sichersten Maßstab für den Zusatz von W. zur Milch liefert die Best. des Aschengehalts, der bei 5 vom Vf. untersuchten Milcharten aus demselben Stall zwischen 0,76-0,78°/0 liegt, und die Best. der Extraktstoffe nach Abzug der Butter, die zwischen 8,69 u. 9,19°/0 betragen. Die Milch auch desselben Tieres ist nicht gleichmäßig, sondern wird gegen Schluß

des Melkens rahmreicher; auch hier nimmt nur der Buttergehalt zu, während die andern Bestandteile ungefähr gleich bleiben. Der Nachweis von Nitraten in der Milch kann nicht als Beweis für den Zusatz von W. dienen, da auch ein Auswaschen der Gefäße mit sehr nitratreichem W. schon genügt, um die Nitratreaktion zu bekommen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 380—84. Nov. [17/4.] 1907. Lab. de la Ville de Bruxelles.)

Walther Friese, Über die Bestimmung von Formaldehyd in Milch direkt und einige neue Reaktionen dieser Art. Der Nachweis von CH,O in Milch mit Fe,Cla gilt nicht nur für Aldehyde allein, sondern auch für Phenole und Salicylsäure. Anders liegt dies bei dem RIEGLERschen Verf. mittels Phenylhydrazinchlorhydrat. - Das Vanillin eignet sich nur zum Nachweis größerer Mengen (etwa 10 Tropfen) Formol pro l Milch. - Vf. bringt in einem Schüttelzylinder 5 ccm der zu untersuchenden Milch mit 10 ccm konz. HCl (1,19) und 4 Tropfen einer 1% ig. Lsg. von Vanillin in 90% ig. A. zusammen und schüttelt. Nach einigen Stunden ist die himbeerrote Färbung bei Abwesenheit von CH2O in intensives Blau, bei Ggw. von CH<sub>2</sub>O in tiefes Dunkelgelb übergegangen. Die HCl muß rein und besonders frei von oxydierenden Körpern sein. - Werden 5 ccm Milch mit 10 ccm HCl (1,19) geschüttelt, so tritt bei CH,O enthaltender Milch eine prachtvoll violette Färbung ein, wenn in der S. nur Spuren von HNOs oder KNOs vorhanden waren. Diese Färbung entsteht noch bei einer Verdünnung von 1:50000 CH<sub>2</sub>O, und zwar sofort. Andere Oxydationsmittel wirken schwächer. - Phloroglucinhaltige HCl, mit Milch geschüttelt und mit alkoh. Vanillinleg. versetzt, liefert eine Rotfärbung, die nach etwa 2 Stunden in Dunkelvioletthlau übergeht. Sobald nur Spuren von CH.O in der Milch sich befinden, entsteht aus dem Rot eine rotviolette Färbung. Die Rk. zeigt auch, daß das Auftreten der GUNZBURGschen HCl-Rk. mit Phloroglucin-Vanillin bei Ggw. von CH<sub>2</sub>O stark beeinträchtigt wird. - HCl und Furfurol liefern mit CH,O enthaltender Milch eine lachsrote, in Blauviolett übergehende Färbung. (Arbb. a. d. hygien, Instituten zu Dresden 2. 109-14.) PROSKAUER.

- E. Fuld u. Louis A. Levison, Die Pepsinbestimmung mittels der Edestinprobe. Es wird eine Lsg. einer abgewogenen Menge (1:1000) eines reinen krystallinischen Eiweißkörpers, des Edestins, in 3/100-n. HCl hergestellt. Dabei geht die Lsg. des Edestins durch den sofort einsetzenden Übergang in Edestan ihrer Beständigkeit bei Ggw. von Neutralsalz verlustig, während die Edestinalbumosen unter diesen Bedingungen gel. bleiben. Der Fortschritt der Verdauung, sowie die Stärke von Pepsinlsgg. u. Magensäften wird in kürzester Zeit so festgestellt, daß man eine Reihe abnehmender Verdünnungen der zu untersuchenden Lsg. auf gleiche Menge Edestinlsg. wirken läßt u. das Minimum an Saft ermittelt, das binnen einer halben Stunde genügt, um eine Ausfällung eines bestimmten Quantums Edestinlsg., z. B. 2 ccm, durch festes NaCl zu verhindern. Die Schärfe u. Leichtigkeit der Ausführung stellt die Edestinprobe in erste Reihe der zur Best. des Pepsins angewandten Methoden. (Biochem. Ztschr. 6. 473—501. 4/11. [28/9.] 1907. Berlin. Exper.-biol. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.)
- P. Vieth, Reine oder verfälschte Butter. I. Bezugnehmend auf seine frühere Mitteilung (Milch-Ztg. 27. 833. [1898.]) über die Feststellung niedriger REICHERT-MEISSLscher Zahlen bespricht Vf. zusammenfassend die seither hierüber veröffentlichten Beobachtungen. (Chem.-Ztg. 31. 1215—17. 7/12. 1907. Hameln. Milchwirtschaftl. Inst.)

Paul Funke & Co., Funkes Butteruntersuchungsmethode auf Fettgehalt. Das XII. 1.

Verf. gründet sich auf die Behandlung von 5 g in einem Glasbecherchen abgewogener Butter mit etwa 3 ccm einer alkal. Fl. von hoher D. zur Aufnahme der Eiweißstoffe und des W. u. auf die Lsg. des Butterfettes durch PAe. Die Rk. wird in den Milchbutyrometern ähnlichen, aber größeren Butyrometern ausgeführt; diese werden durch Gummistopfen, an denen zugleich das Glasbecherchen befestigt ist, verschlossen. Die Trennung der alkal. von der PAe.-Lsg. geschieht durch Zentrifugieren. Die Differenz der Raumteile der alkal. Fl. vor u. nach dem Zusatz der Butter gibt den %-Gehalt an Nichtbutterstoffen an. Nach vergleichenden Unterss. von Hesse in Güstrow betragen die Abweichungen von der Gewichtsanalyse im Mittel 0,3%-0; sie schwanken von — 0,68 bis + 0,31 (vergl. Milch-Ztg. 36. 376; C. 1907. II. 838). (Milch-Ztg. 36. 592. 14/12. 1907. Berlin.)

Simeon Paraschtschuk, Schwankungen der Reichert-Meisslschen Zahl der Butter des nördlichen Ruβlands. (Bericht für den 3. internat. Milchwirtschaftskongreß.) Durch zahlreiche, während zweier Jahre ausgeführte Unterss. weist Vf. nach, daß die Reichert-Meisslschen Zahlen im Monatsmittel im Januar und Februar ihre höchsten (bis 30,1) und im Oktober ihre niedrigsten Werte (bis 21,56) erreichen, bedingt durch die Tatsache, daß in Nordrußland im Winter die Hauptkalbung stattfindet. Der Einfluß des Übergangs von Trocken- zu Grünfütterung (Weidegang) auf die Erhöhung der Reichert-Meisslschen Zahl tritt nur bei einzelnen Herden in die Erscheinung, während er in der Gesamtheit der Verss. nicht erkennbar ist. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 534—37. Dezbr. 1907. Jaroslaw. Milchwirtsch. Unters.-Lab.)

- J. Wauters, Über den Nachweis von Cocosfett. (Bericht für den 3. internat. Milchwirtschaftskongreß.) Die Summe der Reichert-Meisslachen Zahl und der Crismerschen Zahl liegt bei reiner Butter bei etwa 84, bei reinem Cocosfett bei etwa 44; aus diesem Unterschiede läßt sich ein Anhaltspunkt bei dem Nachweise einer Verfälschung von Butter mit Cocosfett gewinnen. Das zu dem gleichen Zwecke vom Vf. bereits 1901 ausgearbeitete Verf. beruht auf der Best. der Menge der flüchtigen, unl. SS., wie die Verff. von Polenske u. Müntz u. Coudon. Vf. beschreibt sein Verf. und bemerkt noch, daß das krystallinische Gefüge des Cocosfetts seinen Nachweis u. Mk. sehr erleichtert. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 532 bis 534. Dez. 1907.)
- X. Rocques, Analyse von Alkoholen und Branntweinen. Vf. bespricht eingehend die Unters. von Branntweinen und Likören, insbesondere auf ihren Gehalt an Nebenbestandteilen: Aldehyd, Ester, höhere Alkohole, Furfurol, Blausäure und Benzaldehyd (beide im Kirschbranntwein), sowie Methylalkohol. Die Unters. von Likören erfordert noch die Best. des äther. Öls nach Sanglé-Ferrière und Cuniasse (vgl. C. 1903. I. 543). Vf. gibt den Jodverbrauch für eine Reihe von Ölen an; es brauchen z. B. je 1 g Neroli-, Ysop- u. Fenchelöl entsprechend 3,039, 0,683 u. 1,297 g Jod (vgl. auch X. Rocques, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 897; C. 1907. I. 1289 und Bruylants, Rev. intern. des falsific. 20. 37; C. 1907. II. 486). (Rev. intern. des falsific. 20. 48—50. März-April. 64—68. Mai-Juni 1907.)
- H. Will, Die Beurteilung von Betriebshefe. Sichere, zahlenmäßige Normen lassen sich nicht geben. Die Gesichtspunkte, welche bei der Feststellung des Reinheitsgrades einer Betriebshefe zu berücksichtigen sind, und die Schwierigkeiten, die sich einer richtigen Beurteilung entgegenstellen, werden dargelegt und neue Vorschläge über die einzuhaltenden Untersüchungsmethoden in Aussicht gestellt.

(Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 597—600. 6/12. 605—8. 13/12. 1907. München. Wissensch. Station für Brauerei.)

- R. Kayser, Bestimmung des Gehalts an Farbstoffen in Safran. (Vortrag auf der 12. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, e. V., am 19.—22/9. 1907 in Goslar.) Das Verf. von DOWZARD (Pharmaceutical Journ. 61. 443; C. 98. II. 1285 und Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 369; C. 1907. II. 1123) ist unbrauchbar, da es bei gleichen Safranproben Differenzen im Gehalt an Crocin bis zu 40°/0 gibt. Als Ursache hierfür ist die zum Vergleich dienende Chromsäurelsg. anzusehen, da ihr Farbton ein anderer als der einer Safranlsg. ist, u. weil die gelbe Farbe an sich ungeeignet zu colorimetrischen Vergleichungen ist. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 423—25. 30/11. 1907. Nürnberg.)
- L. Pelet u. V. Garuti, Volumetrische Bestimmung von Farbstoffen. I. Mitteilung. Bestimmung basischer Farbstoffe mittels saurer Farbstoffe. Läßt man einen sauren Farbstoff in wss. Lsg. auf einen basischen Farbstoff einwirken, so wird im allgemeinen Umsetzung im Sinne der Gleichung:

## MCl + M'Na = MM' + NaCl

eintreten, wobei M das Radikal des basischen, und M' das des sauren Farbstoffes darstellt; der Lack MM' wird als mehr oder weniger schwerlösl. Nd. ausfallen, und wenn die beiden Farbstoffe verschieden gefärbt sind, so kann man das Ende der Rk. durch Tüpfeln auf Filtrierpapier feststellen. Man verwendet zweckmäßig 0,5 bis 2º/ooig. Løgg. Es lassen sich auf diese Weise mit befriedigender Genauigkeit titrieren: Methylenblau mit Hilfe von Krystallponceau, carminsaurem Na, Pyraminorange B, Baunwollbraun; Safranin mit Hilfe von Helvetiablau, Naphtholgelb S, Säureviolett 6 BN; Fuchsin mit Hilfe von Alkaliblau, Helvetiablau, Lichtgrün SF bläulich. — In gleicher Weise lassen sich natürlich auch umgekehrt saure Farbstoffe durch Løgg. basischer Farbstoffe titrieren. — Das Ende der Rk. läßt sich häufig statt durch Tüpfeln auch durch Messen der Änderung des elektrischen Widerstandes ermitteln. (Bull. Soc. Vaudoise Sciences Natur. [5] 43. Nr. 158. 1—29. März 1907. Lausanne. Chem. Industr. Univ.-Lab. Sep. v. Vff.)

L. Pelet u. V. Garuti, Volumetrische Bestimmung von Farbstoffen. II. Mitteilung. Bestimmung einiger basischer Farbstoffe mittels einer Lösung von Jod in Jodkalium. (Vgl. Pelet u. Gilliëron, Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 45. 88; C. 1907. I. 1259.) Gewisse basische Farbstoffe werden aus salzsaurer Lösung durch eine Lsg. von J in KJ niedergeschlagen, u. zwar bindet in der Regel 1 Mol. des Farbstoffes 2 Atome J unter B. eines dunkelfarbigen, wl. Nd. Bei Fuchsin, Safranin, Methylenblau u. Chrysoidin verläuft die Rk. hinlänglich glatt, um eine quantitative Best. des Farbstoffes zu ermöglichen. Man löst ca. 1 g Farbstoff in W. zu 1 l, verwendet für eine Best. 40—100 ccm dieser Lsg. u. titriert mit einer Lsg. von J in KJ, die ca. 5 g J im l enthält. Das Ende der Rk. ermittelt man durch Tüpfeln auf einer Porzellanplatte unter Zusatz von etwas Stärkelsg.; bei Ggw. von überschüssigem, freiem J erfolgt Blaufärbung. (Bull. Soc. Vaudoise Sciences Nat. [5] 43. Nr. 158. 30—38. März 1907. Lausanne. Chem.-Industr. Univ.-Lab. Sep. v. Vff.)

A. W. Van der Haar, Über Extractum hydrastis fluidum. (Vgl. Apoth.-Ztg. 21. 1050; C. 1907. I. 379 u. G. Heyl, Apoth.-Ztg. 21. 797. 1060; 22. 907; C. 1906. II. 1452; 1907. I. 379; II. 1991.) Auf die Mitteilung von G. Heyl, daß er mit der von Vf. abgeänderten Rusting-Smeetsschen Hydrastinbestimmungsmethode zu

niedrige Werte erhält, erwidert Vf. folgendes: 2 Ursachen können hierfür vorliegen.

1. Es ist möglich, daß der A. beim Einengen der Mischung aus 10 g Extrakt und 20 ccm W. nicht völlig verjagt worden ist. Man erreicht dies sicher, wenn man diese Mischung auf 10—11 g einkocht. 2. Der PAe. kann die Schuld tragen, sein Kp. muß zwischen 50 und 75° liegen, und er darf keine niedriger sd. Anteile enthalten. Es kommt hauptsächlich darauf an, dafür zu sorgen, daß die restierenden 10 g Fl. frei sind von mehr als Spuren von Äther. Außerdem ist es besser, über Talkum zu filtrieren und nicht über Infusorienerde. (Apoth.-Ztg. 22. 1058. 4/12. [November] 1907. Utrecht. Lab. des Cooperativen Niederl. Apoth.-Vereins.)

Georg Heyl, Über Extractum Hydrastis fluidum. Zu der Erwiderung Van Der Haars (vgl. vorstehendes Ref.) bemerkt der Vf., daß die mit 20 ccm W. verd. 10 g Fluidextrakt im Wasserbade bis zum dicken Extrakt (6—7 g) eingedampft wurden. Ein Aufkochen der Fl. fand nicht statt und ein solches ist auch nicht ratsam wegen der leicht dabei entstehenden Verluste. Als Petroleumbenzin wurde das Benzinum Petrolei des D. A.-B. IV. (Kp. 50—75°) verwendet. Die Entfernung des Ä. geschah stets durch Wegkochen. Da Van der Haar angibt, daß bei seinen Verss. der Rückstand der abgegossenen Fl. stets weniger als 1 mg wog, so sicht Vf. nicht ein, weshalb nicht die ganze Fl. zur Verdampfung gebracht werden soll. (Apoth.-Ztg. 22. 1058. 4/12. [Nov.] 1907. Darmstadt.) Heiduschka.

Karl Schorlemmer und Hans Sichling, Zur neuen internationalen Gerbstoffanalyse (I. G. A.). Vff. haben vergleichende Verss. zwischen dem alten Filterglockenverf. und dem neuen Schüttelverf. an verschiedenen Gerbstoffextrakten, Gerbmaterialien, gebrauchten Gerbbrühen u. an Mischungen von Extrakten mit Zucker und
Bisulfit angestellt. Zu dem alten Verf. wurde schwach chromiertes Hautpulver, u.
zum neuen Verf. weißes, unchromiertes Hautpulver, das täglich frisch chromiert
wurde, verwendet. Beide Pulver stammten aus der Vers.-Anst. für Leder-Ind. in
Freiberg. Die Verss. ergeben die Überlegenheit des neuen Verf. über das alte,
namentlich insofern, als bei jenem nichtgerbende Stoffe in viel geringerem Maße vom
Hautpulver aufgenommen werden als bei diesem, und das Schüttelverf. somit richtigere Werte liefert, die den Gerbwert eines Extraktes schärfer erkennen u. selbst
feinere Unterschiede feststellen lassen. (Collegium 1907. 435-40. 14/12. [7/12.]
Worms a. Rh. Lab. der Lederwerke Doere & Reinhart.)

H. C. Reed, Die Filtration der Gerbstofflösungen. Vf. beschreibt einen App. zur Filtration von Gerbstofflsgg. durch Asbest u. Kaolin unter vermindertem Druck und weist durch vergleichende Verss. die Überlegenheit dieses Verf. gegenüber dem offiziellen Verf. der Filtration durch Papier Nr. 590 von Schleicher & Schüll u. der Filtration durch eine Berkefeldsche Filterkerze nach. (Journ. of the American Leath. Chem. Assoc. II. 420; Collegium 1907. 414—16. 23/11. 417—20. 30/11.)

Ferdinand Jean, Zur Titration des Tannins durch Jodlösung; Antwort auf die Bemerkung von Cormimboeuf. Vf. weist darauf hin, daß CORMIMBOEUF (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 395; C. 1907. II. 1870) vergessen hat, den Gebrauch der in der Kälte gesättigten Na-Bicarbonatlsg. zu erwähnen, und daß er sich nicht genau an die früher gegebenen Vorschriften hält; dann würde er sicher richtige Resultate erhalten. Vor allem darf kein Jod im Überschuß zugesetzt werden, da sonst Nebenrkk. eintreten. (Ann. Chim. analyt appl. 12. 426—27. Nov. 1907.) Dittrich.

F. W. Alden, Feuchtigkeit in Degras und Moellon. Von den 3 Verff. zur Best. von Feuchtigkeit in Degras u. Moellon geben das Trocknen des mit Sand gemischten

Öles im Porzellanschälchen und das Trocknen des reinen Öles im geneigten Pt-Tiegel über kleiner Flamme gut miteinander übereineinstimmende Werte, während das dritte Verf., das im Trocknen des durch Papier aufgesaugten Öles in einem Luftstrome von 100° beruht, keine zuverlässigen Werte liefert, da diese durch Zers. des Öles zu stark beeinflußt werden. Da indes beim Trocknen im Pt-Tiegel leicht Verspritzen von Öl durch plötzliches Verdunsten des W. eintritt, so gibt Vf. dem ersten Verf. in allen Fällen den Vorzug. (Journ. of the American Leath. Chem. Assoc. II. 12; Collegium 1907. 431—32. 7/12. 433—34. 14/12.)

H. Herzfeld, Neues vom Terpentinöl und Terpentinölersatzmitteln. (Vortrag auf der 12. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, e. V., am 19.-22/9. 1907 in Goslar.) In Amerika wird sogenanntes "wood oil" aus Holz durch Behandeln mit Wasserdampf oder durch trockene Dest. gewonnen; ersteres unterscheidet sich nicht wesentlich von Terpentinöl, letzteres entspricht vollständig dem Kienöl. Zur Unterscheidung reinen Terpentinöles von mit Kienöl vermischtem empfiehlt Vf. seine Rk. mit SO, (Ztschr. f. öffentl. Ch. 10. 382; C. 1904. II. 1770), welche noch 5% des Zusatzes erkennen läßt. Auch Rückstände von Fabrikationen, für die Terpentinöl gebraucht wurde, geben häufig die dieser Rk. eigentümliche Grünfärbung, und es ist in dem Falle fraglich, ob dieses Terpentinöl Kienöl enthält, oder ob erst im Laufe der Fabrikation ein die Rk. mit SO, gebender Körper entstanden ist. Ersatzmittel für Terpentinöl kommen vielfach unter irreführenden Bezeichnungen und Anpreisungen in den Handel. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 432-36; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 11-13. 30/11. 1907. Berlin.) RÜHLE.

Pio Lami, Prüfung und quantitative Bestimmung von Arzneimitteln mittels der Atomkomplexe. Vf. gibt für einige organische Arzneimittel quantitative Bestimmungsmethoden an, die auf der Best. von Radikalen beruhen. - Protargol: 50 ccm einer 20/oig., wss. Lsg. werden mit 50 ccm einer 20/oig. Tanninlsg. versetzt, nach 12 Stdn. der Nd. auf gewogenem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, gewogen (soll = 1,291 g). In diesem Nd. wird nach der Behandlung mit konz. HNOs das Ag als AgCl bestimmt. Zerstört man obige Protargollsg. mittels KMnO, und H,8O4, so läßt sich das Ag nach der Reduktion mit Zn und HCl auch als metallisches Ag bestimmen. - Heroin. Best. der Acetylgruppen durch Verseifen von 1 g Heroin mit 50 ccm 1/2-n. KOH und Zurücktitrieren mit 1/10-n. HCl. In der so erhaltenen Lsg. wird das Morphin auf bekannte Weise bestimmt. Im salzsauren Heroin wird die HCl nach MOHR bei 70-80° bestimmt. Als Verfälschung des Heroins kommt Morphinacetat, des salzsauren Salzes ein Gemisch des Morphinacetats mit NaCl vor. - Mesotan, l. in Eg., ohne Rückstand flüchtig, zersetzt sich mit NaOH in der Wärme zu Dinatriumsalicylat, dabei entsteht auch A., mit Hilfe dieser Rk. wird die Salicylsäure bestimmt. Ein Gemisch von 10 g Mesotan, 5 g NaOH und 10 ccm W. wird bei gelinder Wärme zusammengeschmolzen, nach Beendigung der Rk. angesäuert und die ausgeschiedene Salicylsäure bestimmt. Die OH-Gruppe des Mesotans wird durch Acetylierung bestimmt. Ein Prod. von gleicher Zus. wie das Mesotan soll das Metilaren sein, D18. 1,1778, Kp. 58-650. Die Analyse ergab aber, daß es hauptsächlich ein Gemisch aus A., CHCls, Salicylsäure, Ricinusöl ist. — Aspirin. Vf. stellte durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen von Aspirin u. Antipyrin das acetylsalicylsaure Antipyrin her, es läßt sich aus W. umkrystallisieren u. besteht aus seidenglänzenden Krystallen. Zur Best. des Aspirins dient die freie Carboxylgruppe, man löst es durch gelindes Erwärmen in überschüssiger n. NaOH-Lsg. und titriert mit n. H, SO4, Lackmus als Indicator, zurück. Ferner läßt sich durch NaOH die Salicylsäure abspalten und wie beim Mesotan bestimmen. Aspirin, mit Natronkalk erhitzt, gibt Aceton. - Aristochin. Die

Chininbest. wird folgendermaßen ausgeführt: Das Aristochin wird in der nötigen Menge konz. HCl gel., diese Lsg. in der Wärme mit ganz wenig W. verd. u. das Chinin mit NH<sub>3</sub> gefällt, gesammelt, getrocknet und gewogen. — Aristol. Best. des J (vgl. Corminboeuf, Ann. Chim. analyt. appl. 10. 453; C. 1906. I. 280): 1 g Aristol, 4 g NaOH und 5 g W. werden mit Hilfe von A. gut gemischt, dann genügend stark calciniert, dann mit W. aufgenommen, zu 100 ccm verd., davon 50 ccm abfiltriert, mit Essigsäure oder HNO<sub>2</sub> angesäuert; es müssen 18,1 ccm ½10-n. AgNO<sub>3</sub> verbraucht werden. (Boll. Chim. Farm. 46. 825—33. November 1907.)

#### Technische Chemie.

- W. Bruns, Schraubenfilter. Zur Filtration wird eine besonders präparierte Wollfaser angewendet, welche in ihrer Lagerung im Filtrierapparat durch eine besondere Vorrichtung dauernd festgehalten wird, und ferner dadurch, daß durch eine Schraubenspindel ein von außen zu regelnder Druck auf die Filtermasse ausgeübt wird, wodurch die Dichte der Masse der Feinheit der trübenden Stoffe angepaßt wird, während die zu filtrierende Fl. unter Anwendung geringen Druckes durch den App. gedrückt wird. Näheres siehe Original. Zu beziehen von R. LÜHBMANN, Elberfeld. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 547—48. 15/10. 1907.)
- H. Weigmann, Die hygienische Beurteilung der Pasteurisierapparate des Molkereigewerbes. (Bericht für den 3. internat. Milchwirtschaftskongreß.) Eine erfolgreiche Pasteurisierung wird erreicht entweder durch kurze Erhitzung auf 90° u. darüber oder durch einstündiges Erhitzen auf 65—68°. Aus eingehenden Prüfungen zahlreicher Pasteurisierapp. ergibt sich, daß für deren sichere Wrkg. die Höhe der Temperatur ausschlaggebend ist. Für App. mit kontinuierlichem Betriebe muß sie auf 90—95° erhöht werden, da die Milch in ihnen nur für kurze Zeit eine solche Temperatur erlangt. Demgegenüber gestattet die Dauerpasteurisierung die Anwendung geringerer Temperaturen und somit die Herst. von Milch, der die Nachteile der hohen Pasteurisierung (Kochgeschmack, Vernichtung der Milchenzyme u. Beeinträchtigung der Aufrahmungs- und Verkäsungsfähigkeit) nicht anhaften, und die sich somit besser insbesondere zu Kinder- und Säuglingsmilch eignet. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 538—48. Dezember 1907. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.)
- L. Pelet u. G. Corni, Über die industrielle Darstellung der Alkalinitrite. Es wurden verschiedene von der Technik angewandte Methoden zur Darst. von Alkalinitriten einer vergleichenden Prüfung unterzogen, u. zwar wurde untersucht die Reduktion von NaNO<sub>8</sub> zu Natriumnitrit mit Hilfe von Schwefel, Pyrit, Schwefeleisen, Eisen, Eisenoxydul und Kohle. Die besten Resultate wurden mit Eisenfeilicht und mit Koks unter Zusatz von NaOH u. bei einer Temperatur von 300 bis 350° erhalten. (Bull. Soc. Vaudoise Sciences Nat. [5] 43. Nr. 158. 177—94. März 1907. Lausanne. Chem.-Industr. Univ.-Lab. Sep. v. Vff.)
- P. Rohland, Über die künstliche Änderung des Plastizitätsgrades der Tone. H. HERMANN (Chem. Ind. 39. 4; C. 1907. I. 1160) hat Verss. ausgeführt, um zu zeigen, daß der Plastizitätsgrad der Tone durch Zusatz kolloidaler Stoffe (kolloidale Kieselerde) nicht erhöht wird. Vf. weist demgegenüber darauf hin, daß solche Verss. mit positivem Ergebnis in Amerika und Deutschland schon vorgenommen

worden sind. Vf. hat schon früher betont, daß nicht ein einzelner, sondern eine Reihe organischer und anorganischer Kolloidstoffe den Plastizitätsgrad der Tone erhöht. Von Wichtigkeit sind die Vorgänge des Faulens oder Maukens, sie bedürfen aber der Unters., ob u. in welcher Weise ein physiologischer Prozeß die Vorgänge während des Faulens beeinflußt. Die Zers. und Umwandlung der in den Tonen enthaltenen Stoffe weisen auf die Betätigung von Enzymen. Neben dem physiologischen Prozeß spielt die Anwesenheit von Hydroxyl- oder Wasserstoffionen eine Rolle. Außer Erhöhung des Plastizitätsgrades muß die des Quellungsgrades erreicht werden; dieser muß, da er unter Kontraktion und Wärmeentw. vor sich geht, mit abnehmender Temperatur zunehmen. Die Eigenschaften der Plastizität u. Quellung werden verschlechtert durch Hydroxylionen und Temperaturerhöhung. Mit Vermehrung des Plastizitätsgrades, der bei dunkel gefärbten, organische Stoffe enthaltenden Kolloiden schon groß ist, wird das Bindevermögen der Tone, ihre Fähigkeit, Magermittel aufzunehmen und ihre Festigkeit nach dem Trocknen erhöht. Die Mittel zur künstlichen Vermehrung u. Verminderung der Plastizität stehen im engen Zusammenhange mit ihrem Inhalt an kolloidalen Stoffen. (Chem. Ind. 30. MEUSSER. 637. 1/12. 1907.)

Samuel S. Sadtler, Einteilung und Verwendung des Zementes. Vf. faßt unter der angegebenen Bezeichnung sowohl den Zement im engeren Sinne wie alle kittenden und klebenden Substanzen zusammen, erörtert die Vorgänge, auf denen das Festwerden, also die Kitt- und Klebkraft derselben beruht, führt die nach vielen Vorschriften zu gebenden Beimengungen auf, beschreibt die chemische Zus. u. die daraus sich ergebenden Eigenschaften der "Zemente" und spricht sich schließlich über den Preis derselben aus. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. (Journ. Franklin Inst. 164. 357—67. Nov. 1907. Philadelphia.)

- H. Pellet, Über die Irrtümer, welche man beim Gebrauch des Phenolphthaleins in der Verfolgung des Ganges der Alkalinität in Säften während ihrer Konzentration begehen kann. Einfluß der Alkalinität der Sirupe auf die Bestimmung des Wassers. Bei Verfolgung der Alkalinität von Zuckersäften vor und nach dem Eindampfen erhält man infolge Ggw. von Alkalicarbonaten mit Phenolphthalein zu niedrige und unzuverlässige Werte; als Indicator geeignet ist empfindliches Lackmuspapier.

   Die Ggw. von freiem Alkali, bezw. Carbonat verhindert die vollständige Entwässerung beim Trocknen bei 105° zum Zwecke der Trockenrückstandsbest.; durch Überführen in Sulfat läßt sich dieser Fehler beseitigen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 392—95. Oktober. [7/10.\*] 1907.)

  MEISENHEIMER.
- C. J. Lintner, Über die Verwendung des Hopfens in der Brauerei. Übersicht über die für die Bierbereitung wichtigen Bestandteile des Hopfens, die Zus. der Hopfenbitterstoffe u. die vorteilhafteste Art, sowie den Grad ihrer Extraktion beim Hopfenkochen. Die neueren Verff. welche eine stärkere Ausnutzung der Hopfenbestandteile ermöglichen sollen, scheinen keinen Vorteil zu bieten. Der Schwerpunkt der Hopfenbehandlung dürfte in einer sachgemäßen Aufbewahrung zu erblicken sein. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 573—76. 22/11. 585—88. 29/11. 1907. München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.)
- J. F. Hoffmann, Die Gerstentrocknung auf der Darre. Das Teiltrocknungsverf. der Gerste hat vor der gewöhnlichen Trocknung keine Vorzüge, eher Nachteile. Die Vorteile der Gerstentrocknung überhaupt werden in einem Falle aus der Praxis auseinandergesetzt; sie bestehen besonders in der erhöhten Keimfähig-

keit und guten Verarbeitung des aus der getrockneten Gerste gewonnenen Malzes. (Webschr. f. Brauerei 24. 692—94. 14/12. 1907. Berlin.)

MEISENHEIMER.

W. Suida, Über das Verhalten von Kieselsäure und Silicaten gegen Farbstofflösungen. Wie Vf. früher (Monatshefte f. Chemie 25. 1107; C. 1905. I. 128) gefunden hat, werden Kieselsäuren und saure Silicate durch basische Farbstoffe anfärbt, und zwar ist dieser Vorgang als ein chemischer Prozeβ anzusehen. Wenn neuerdings Pelet u. Grand (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 41; C. 1907. II. 1028) zu anderen Resultaten kommen, so ist das nur so zu erklären, daß letztere Autoren nicht mit reinen Materialien gearbeitet haben. — Aus Wasserglaslsg. mit HCl, NH<sub>4</sub>Cl oder HNO<sub>8</sub> gefällte und rein gewaschene Kieselsäuregallerte gibt nach dem Trocknen an reines W. scheinbar nichts, an die Lsg. basischer Farbstoffe aber bedeutende Substanzmengen ab. Dampft man die filtrierten gefärbten Lsgg. am Wasserbad ab, so tritt bei einer gewissen Konzentration plötzlich Koagulation der gel. Kieselsäure unter Bindung des Farbstoffes ein, und das Filtrat hiervon enthält dann keine Kieselsäure mehr. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 365—67. 15/11. 1907.)

Josef Schneider und Georg Kunzl, Spinnfasern und Fürbungen im Ultramikroskope. Es werden die Erscheinungen beschrieben, die zu beobachten sind, wenn man die verschiedenen Spinnfasern in ungefärbtem und in gefärbtem Zustande im Ultramikroskope betrachtet. Es hat sich gezeigt, daß daß Ultramikroskop besonders bei kleinen Proben, Mellierungen u. Ausfärbungen mit Farbengemischen zur Prüfung gefärbter und bedruckter Erzeugnisse der Textilindustrie geeignet ist; die nach verschiedenen Verff. gefärbten Fasern zeigen im Ultramikroskop verschiedene Merkmale, und es unterscheiden sich insbesondere Färbungen mit unl. u. adjektiven Farbstoffen von direkten Färbungen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie u. f. mkr. Technik 23. 393—409. Prag. Sep. v. Vff.)

W. Minajew, Über das erhöhte Anfärben der mercerisierten Baumwolle und dessen Ursachen. (Forts. von Ztschr. f. Farbenindustrie 4. 81; C. 1905. I. 906). Die Arbeit enthält eine durch mehrere Tafeln u. zahlreiche Abbildungen illustrierte Beschreibung der mkr. Eigenschaften gefärbter mercerisierter und nicht mercerisierter Baumwolle, u. zwar wurden untersucht mit Beizenfarbstoffen, mit Mineralfarbstoffen, mit Anilinschwarz, mit p-Nitranilinrot, mit substantiven Farbstoffen, mit Schwefelfarbstoffen, mit basischen Farbstoffen und mit Indigo gefärbte Fasern. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 233-37. 1/8.; 252-54. 15/8.; 309-14. 1/10.; 345-47. 1/11. 1907. Kiew. Polytechn. Inst.)

Auguste u. Louis Lumière u. A. Seyewetz, Photographisch-chemische Untersuchungen. Vff. haben Verss. über die Entw. der Autochromplatten angestellt. Und zwar wurden 1. die Beziehungen zwischen der Temperatur des Entwicklers u. der Entwicklungszeit, 2. die Entwicklungsbedingungen für unter- u. überlichtete Bilder festgestellt, 3. Vergleiche mit verschiedenen Entwicklern an über- u. unterlichteten Bildern ausgeführt, wobei es sich herausstellte, daß andere Entwickler keinen Vorteil gegenüber dem von den Vff. ursprünglich angegebenen Normalentwickler bieten. Auf Grund dieser Verss. fügen die Vff. zu ihrer ursprünglich gegebenen Entwicklungsvorschrift noch hinzu, daß die Temperatur des Entwicklers ca. 15° betragen soll, auch geben sie für Bilder, deren Grad der Über- oder Unterlichtung sich annähernd schätzen läßt, spezielle Vorschriften an.

Des weiteren haben die Vff. Verss. angestellt über die Veränderlichkeit und über das Haltbarmachen von Pyrogallussäurelsg. Sie fassen ihre Resultate wie

folgt zusammen: Wss. Pyrogallussäurelsg. färbt sich auch bei Ausschluß von Luft, aber langsamer als bei Berührung mit derselben. Das Licht scheint keinen wesentlichen Einfluß dabei zu haben. Mit gewöhnlichem W. hergestellte Lsgg. färben sich schneller, als solche mit destilliertem W. Ein Zusatz von Natriumbisulfit in sehr kleiner Menge hindert die Veränderung der Lsg. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 385—92. 1/12. 1907.)

H. Lehmann, Über die direkten Verfahren der Farbenphotographie nach Lippmann und Lumière. Eine vom ZEISS-Werk hergestellte an jede Kamera passende Quecksilberkassette für Lippmannsche Aufnahmen nebst Quecksilberbehälter wird beschrieben, ebenso Vorrichtungen zum Projizieren von Lippmannschen Bildern. Mikrophotographien von Schnitten durch Lippmannsche Aufnahmen werden abgebildet und an der Hand von Interferenzkurven erklärt. Die Messungsresultate der Schnitte stimmen mit den theoretischen Ergebnissen vollkommen überein. Bei einer nachträglichen Verstärkung des Bildes leidet infolge der Vergrößerung des Kornes die Sättigung der ausgesprochenen Farben. Durch eine neue Abstimmung der Platten erzielt der Vf. eine höhere Sättigung der Farben und eine höhere Empfindlichkeit der Platten. Die Sättigung der Farben ist eine Funktion der Belichtungszeit, bezw. der absoluten Intensität.

Der Vf. beschreibt das Lumièresche Verf. kurz. Die Lumièreschen Bilder können nur unter einem gewissen maximalen Gesichtswinkel, der etwa der deutlichen Sehweite entspricht, richtig betrachtet werden. Das zunächst erhaltene Negativ, das die Komplementärfarben des Objektes zeigt, muß erst in ein Positiv verwandelt werden. Da die Elementarfilterchen als Aufnahme- und Betrachtungsfilter dienen, an beide aber verschiedene optische Anforderungen zu stellen sind, so stellt das Filter einen Kompromiß dar, der aber dem Zweck fast vollständig entspricht. Die Körnchen der Filterschicht berühren sich lückenlos, sind aber zum Teil sehr unregelmäßig verteilt. Das Lippmannsche Verf. gibt eine größere Objektivität in der Farbenwiedergabe und größere Bildschärfe, das Lumièresche gibt die Helligkeitswerte besser wieder. — Vorläufig erlaubt noch kein direktes Verf., Papierkopien herzustellen.

Das PURKINJESCHE Phänomen (subjektive Änderung der Farbe mit der Intensität) zeigt sich nicht nur auf unserer Netzhaut, sondern auch auf der photographischen Platte: Die relative chemische Helligkeit ein u. derselben Lichtquelle ist in ihrer spektralen Zus. abhängig von ihrer absoluten Intensität. (Physikal. Ztschr. 8, 842-48, 15/11. [18/9.\*] 1907; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5, 624-38, Jena-Dresden.)

W. A. Roth-Greifswald.

Erich Stenger, Über den Zusammenhang von Schichtdicke, Empfindlichkeit und Farbenwiedergabe bei sensibilisierten photographischen Bromsilber-Gelatineplatten. Vf. belichtete Platten verschiedener Dicke (0,01—0,1 mm) aus panchromatischer Emulsion Nr. 5237 der Firma E. Lomberg in einem Spektrographen (mit "Gitter" u. Neenst-Projektionslampe) verschieden lange Zeit (6—288 Sek.) und maß die Plattenschwärzung in Martens Polarisationsphotometer. Die Eigenempfindlichkeit der Platten war bei normalen Versuchsbedingungen und normaler Dicke fast unabhängig von der Schichtendicke; ganz dicke Schichten sind wesentlich unempfindlicher als normale. Die Farbenwiedergabe wird nicht wesentlich durch die Schichtendicke beeinflußt. Verglichen mit der Eigenempfindlichkeit der gleichen Platte wächst mit zunehmender Dicke die Farbenempfindlichkeit; das Filterverhältnis für Dreifarbenaufnahmen muß sich deshalb bei Ag-reicheren Emulsionen günstiger gestalten. Dünne und dicke Schichten arbeiten weicher als normale. Dünne solarisieren früher als dicke Schichten. (Ztschr. für Reproduktionstechnik 9. Heft 7 u. 8.

Sep. v. Vf. Seite 1—14. 23/11. [Juni] 1907. Charlottenburg. Photochem. Lab. der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

Erich Stenger, Die Autochromplatte. Vf. hat Autochromplatten (vgl. HAUBER-RISSER, Chem.-Ztg. 31. 957; C. 1907. II. 1562) der Emulsion Nr. 65 näher untersucht. Das Glas unterschied sich nicht von dem gewöhnlicher Trockenplatten. Die mikroskopische Unters. der Farbenfilterschicht zeigte die Stärkekörnchen in den Farben Blau, Grün, Orangerot ohne gegenseitige Überdeckung fast lückenlos auf der Platte, einige Räume zwischen den Filterchen sind durch ein schwarzes Pigment ausgefüllt. Die Mischung der Filterchen ist nicht vollkommen, grüne Filterchen sind mehr vorhanden, als blaue und orangerote. Die lichtempfindliche Schicht ist äußerst dünn und sehr verletzlich, ihre Allgemeinempfindlichkeit ist 3-4 mal geringer, als diejenige einer hochempfindlichen panchromatischen Bromsilbergelatinetrockenplatte. Es scheint eine Kollodiumemulsion vorzuliegen. Die Empfindlichkeitskurve zeigt neben der Eigenempfindlichkeit des AgBr 3 Sensibilisicrungsmaxima bei ca. 530, 560-570, sowie in geringerem Maße bei 610-620 μμ. Danach kann als Sensibilisator ein dem Isocol-BAYER ähnlicher Farbstoff vorliegen oder auch ein Gemisch zweier Farbstoffe. Das von der Firma LUMIERE für diese Emulsion hergestellte Gelbfilter besteht aus 2 mit sattgelber Schicht überzogenen Spiegelglasplättchen, welche mit Kanadabalsam aufeinander gekittet sind. Es verlängert die Belichtungszeit bei weißem Licht auf panchromatischer Emulsion ca. auf das Doppelte.

Weitere Verss. erstrecken sich darauf, die Zerlegung des weißen Lichtes in einem Spektrographen unter Vorschaltung des Gelbfilters auf der Autochromplatte in natürlichen Farben zu photographieren. Die Wiedergabe der Farben Blau, Grün und Orangerot entspricht den Empfindlichkeitskurven, welche hinter dem Gelbfilter gewonnen wurden. Ferner teilt Vf. die Ergebnisse der Verss. mit, das Spektrum ohne Gelbfilter zu photographieren. Die Aufnahme von Emissionsspektren gab die ultravioletten Hg-Linien weißlichblau, die ultravioletten Mg-Banden bei 383 und 372  $\mu\mu$  weiß, die Mg-Linie bei 500  $\mu\mu$  schwach grün, die Mg-Linie bei 518  $\mu\mu$  grün und die Na-Linien orangerot wieder. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 372—82. 2/9. [August] 1907. Charlottenburg. Photochem. Lab. d. K. Techn. Hoehsch. Sep. v. Vf.)

Eug. Prost, Über die Möglichkeit, auf elektromagnetischem Wege den Aschengehalt der Steinkohle zu erniedrigen. Den Magnetismus gewisser Mineralien u. vor allem der Fe-Verbb. sucht Vf. zur Abscheidung dieser Stoffe aus der Steinkohle zu benutzen und hoffte, damit die für manche Zwecke zu große Schmelzbarkeit der Steinkohlenaschen herabzusetzen. Die Resultate der Unters. zeigen, daß das erstrebte Ziel auf diesem Wege nicht erreicht werden kann, daß es aber wohl gelingt, den Gehalt an mineralischen Gemengteilen durch diese Behandlung herabzusetzen, und zwar oft tiefer als durch die gewöhnliche Waschung. Die Kosten des elektromagnetischen Verf. sind aber zurzeit noch zu hoch, um es in die Praxis einführen zu können. Besonders vorteilhaft verspricht die Einführung des elektromagnetischen Verf. für die Koksfabrikation zu werden, weil zahlreiche Kokssteinkohlen durch die gewöhnliche Waschung die Fähigkeit einbüßen, sich zusammenzuballen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 361—73. Nov. [14. Aug.] 1907.)

Hase, Über Versuche an den Lübecker Gasfernleitungen. (Vgl. FLIEGNER, Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 629; C. 1907. II. 1366.) Die beiden Hochdruckleitungen Lübeck—Schlutup u. Lübeck—Travemünde sind 9,5 u. 19,5 km lang; die Maximalabstände zwischen Erzeugung u. Verwendung des Gases betragen 13,5 u. 24,5 km.

Die Leuchtkraft des Gases wird durch Pressung und Transport meist geringfügig, in einzelnen Fällen jedoch nicht unerheblich vermindert. Die Verminderung nimmt zu, je größer der Druck wird, und erreicht das Maximum, wenn das Gas auf sehr niedrige Temperatur abgekühlt wird. Die Abnahme des Heizwertes hat sich als unwesentlich erwiesen, ebenso die Abnahme der D. Das Ergebnis der Verss. ist folgendes: Eine ins Gewicht fallende nachteilige Beeinflussung des Leuchtgases durch den Transport auf weite Entfernungen unter hohem Druck tritt im allgemeinen nicht ein. Außerdem hat sich ergeben, daß die bisher benutzten Formeln zur Berechnung des Leitungsquerschnittes, der Durchgangsmengen u. des Druckverlustes für den vorliegenden Fall richtige Resultate nicht ergaben. Die Verss. sind noch nicht abgeschlossen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 1077—81. 30/11. [6/9.] 1907. Vortrag vor d. 9. Jahresvers. d. Niedersächs. Ver. v. Gas- u. Wasserfachm. in Schwerin.)

### Patente.

Kl. 12c. Nr. 191911 vom 4/11. 1906. [28/11. 1907].

Wilhelm Stadler, Hamburg, Verfahren zur Extraktion von Materialien aller Art mit flüchtigen Lösungsmitteln. Bei diesem Verf. wird ein in bekannter Weise als Schwimmgefäß ausgebildetes und in der in einer Destillationsblase befindlichen Löseflüssigkeit schwimmendes Extraktionsgefäß benutzt, durch dessen Siebboden die Fl. ungehindert ein- u. austreten kann. Dieser Extraktor ruht auf einem hohlen, luftdichten in der Fl. schwimmenden (Aluminium-)Blechkranz, dessen Auftrieb so groß ist, daß er den mit extrahiertem Gut belasteten Extraktor aus der Fl. heben kann, durch die größere Last des zu extra hierenden Gutes jedoch in die Fl. gesenkt wird. Infolgedessen sinkt der Extraktor, sobald er mit dem zu extrahierenden Gut gefüllt ist, zu Boden. Schon in der Kälte, und während die Löseflüssigkeit langsam angewärmt wird, geht die Extraktion in der Fl. vor sich, bis der Auftrieb des Blechkranzes das Gewicht der verminderten (extrahierten) Ladung zu heben imstande ist; ist dieser Zeitpunkt - dessen Lage sowohl bei der Konstruktion des App. als auch durch Veränderung der Lademenge geregelt werden kann - erreicht, so werden die letzten Reste I. Substanz durch den aus der Löseflüssigkeit sich entwickelnden Dampf herausgelöst, welcher Vorgang durch die von einer im oberen Teil der Destillierblase befindlichen Kühlschlange gleichmäßig herabrieselnde, kondensierte Fl. kräftigst unterstützt wird.

Kl. 12e. Nr. 191384 vom 5/8. 1904. [15/11. 1907].

Heinrich Stroh, Heilbronn a. N., Verfahren und Apparat zum Lösen und Ausscheiden von Gas in Flüssigkeiten. Bei dem bekannten Verf. zur Lsg. von Gas in Fl., wobei das Gas in ein in Fl. eingetauchtes Steigrohr oder in eine von Fl. durchströmte Rohrleitung eingeleitet wird und in dieser Mischung mit der Fl. in der Rohrleitung aufsteigt, wird nun, um den Lösungseffekt zu steigern, das Gas durch eine benetzte oder unbenetzte poröse Scheidewand od. dgl., welche auf der einen Seite von der strömenden Fl. bespült wird, hindurchgepreßt, so daß das Gas in verdichtetem oder fein zerteiltem Zustande in die Rohrleitung gelangt. — Letztere besteht vorteilhaft an der Gaseinleitungsstelle aus einem engmaschigen, von einem nach außen dicht abgeschlossenen Mantelraum umgebenen Drahtgewebe od. dgl., das noch mit einer für Gas durchlässigen Membran überzogen sein kann. Das zu lösende Gas wird in den Mantelraum unter Druck eingeleitet,

durchdringt die Membran und gelangt in fein verteiltem Zustande in die die Membran auf der entgegengesetzten Seite benetzende Fl., welcher vorteilhaft eine geringe Menge Alkohol oder eine andere, die Oberflächenspannung vermindernde Fl. beigemischt wird.

#### Kl. 12e. Nr. 192034 vom 13/1, 1905, [18/11, 1907].

Felix Capron, Barcelona, Verfahren zum Anreichern von Wassergas oder Gichtgas. Das Verf. beruht auf dem bekannten Grundsatz des Diffundierens der Gase durch poröse Wandungen, der darin besteht, daß die Gase poröse Wandungen mit einer Geschwindigkeit durchströmen, die im umgekehrten Verhältnis zur Quadratwurzel des D. steht. Danach besteht das Verf. im wesentlichen darin, daß die Gase an porösen Wänden vorbeigeführt werden, so daß die leichteren Gemengteile infolge ihrer größeren Diffusionsgeschwindigkeit in größerem Verhältnis durch die Wandungen diffundieren.

Kl. 12e. Nr. 193260 vom 8/11. 1905. [10/12. 1907].

Paul Winand, Köln, Verfahren zum innigen Mischen von Flüssigkeiten und Gasen. Bei diesem Verf. zum innigen Mischen von Fl. u. Gasen wird in bekannter Weise die Fl. gegen mehrere hintereinander augeordnete Siebflächen gedrückt, durch welche gleichzeitig die Gase in entgegengesetzter Richtung gepreßt werden, derart, daß über den Siebflächen Flüssigkeitssäulen aufrecht erhalten bleiben, welche die Gase der Reihe nach durchdringen müssen, während die Fl. in umgekehrter Reihenfolge von einem Siebraum in den nächsten tritt. Um hierbei mit möglichst einfachen Mitteln auszukommen und trotzdem den Effekt zu steigern, wird das Anpressen der Fl. gegen die Siebflächen durch Zentrifugalkraft bewirkt. Dazu dient in einfachster Weise eine rotierende Trommel mit hohler Achse u. mehreren konzentrisch zueinander angeordneten zylindrischen Siebflächen, gegen welche von innen durch die hohle Achse mittels einer Rohrleitung die Fl. geführt wird, von außen die Gase treten.

### Kl. 12g. Nr. 192888 vom 2/8, 1904 [16/12, 1907].

Société anonyme métallurgique, Procédés de Laval, Brüssel, Verfahren zur Ausführung chemischer Reaktionen durch tangentiales Einblasen eines die Reaktion auslösenden Gasstromes (z. B. Luft) in einen zylinderförmigen Ofenraum, in welchen die chemisch zu behandelnde Substanz ungefähr zentral eingeführt wird. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß das zu behandelnde Material ununterbrochen und gleichmäßig in einen Ofenraum axial eingeführt wird, in welchem ein gleichzeitig mit großer Geschwindigkeit tangential eingeführter und axial abgeleiteter Gas- oder Luftstrom eine sehr schnelle Drehung macht. Dadurch wird das eingeführte Material vom Strom derart mitgerissen, daß das Material der Fliehkraft zufolge, da es spezifisch schwerer ist als das tangential am Umfange eingeführte Gas, bezw. die Luft, sich nach dem Umfange des Ofens zu bewegt, während sich der Gas- oder Luftstrom im Gegenstrom vom Umfange schraubenförmig nach innen, dem zentralen Ablaß zu bewegt. Bei der herrschenden Temperatur finden während dieser Mischung die gewünschten chemischen Rkk. statt, wobei auch die durch diese Rk. erzeugte Wärme zur Unterhaltung der Rk. selbst wieder dienen kann. Man kann durch entsprechende Bemessung oder Regulierung der Mengen der zuzuführenden Materialien oder Gase das gewünschte Resultat der betreffenden chemischen Vorgänge sicherstellen. So kann man z. B. auch bei Anwendung von Kohlenstaub durch eine solche Regelung erreichen, daß man die Verbrennung desselben in dem App. möglichst genau bis zur Kohlenoxydbildung leitet, welches Gas alsdann einer beliebigen Benutzung zugeführt werden kann. Die entstehende

Asche fällt alsdann hauptsächlich an der Seitenwand herunter und kann durch eine seitliche Öffnung entfernt werden, während das gasförmige Prod. (Kohlenoxyd) durch die mittlere Abführungsöffnung fortgeleitet wird. Ebenso kann Petroleum nach dem Verf. zu Kohlenoxyd, bezw. Kohlensäure verbrannt werden. Soll das Verf. zur Herst. von Eisen dienen, so besteht die Beschickung aus Eisenerz, schlackenbildenden Stoffen und einer berechneten Menge Kohle, die im oberen Teil des Ofens zu Kohlenoxyd verbrannt wird. Das geschmolzene Metall u. die Schlacke werden infolge der Fliehkraft auf der Mantelfläche des Ofens gesammelt u. fließen ununterbrochen zum Ofenboden, von welchem dieselben durch das Stichloch entfernt werden. Hierbei kann die Kohle anstatt zusammen mit dem Erz auch mit der Luft tangential eigeführt werden, um das Ankleben der Beschickung an die Wandung im oberen Ofenteil zu vermeiden.

#### Kl. 12i, Nr. 191594 vom 27/9, 1906, [11/11, 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von krystallisiertem Natriumhydrosulfithydrat. Um durch einfaches Konzentrieren von Hydrosulfitlaugen festes Hydrosulfit zu gewinnen, muß man nun in der Weise verfahren, daß man Natriumhydrosulfitlösungen im Vakuum bei Temperaturen unter 48°, oder doch wenigstens beim Temperaturen, welche 48° nicht wesentlich überschreiten [das heißt nicht an die Anhydrisierungstemperatur (55°) herankommen, bei welcher Temperatur die Zersetzung des Hydrosulfits ganz besonders leicht erfolgt!] und nur so weit eindampft, daß nach Abscheidung des Hydrosulfits noch Krystallisationslauge verbleibt. Als zur Durchführung des neuen Verf. geeignete Apparaturen haben sich z. B. dünnwandige Kessel mit flachen, sehr breiten Böden und hohem Dom erwiesen, welche ein Steigen der destillierenden Fl., also eine sehr rasche, mehr einer Verdunstung nahekommende Dest. ermöglichen. Auch kann man Apparaturen benutzen, welche auf dem Nachlaufprinzip beruhen oder eine Vorverdampfung ermöglichen, z. B. von außen geheizte Schlangenrohre.

# Kl. 12i. Nr. 191595 vom 30/10. 1906. [13/11. 1907].

Wilhelm Borchers u. Erich Beck, Aachen, Verfahren zur Darstellung von Hydriden aus Metallsalzen mit Hilfe von Wasserstoff. Der bekannte Verf. zur Darst. von Hydriden durch direkte Einw. von Wasserstoff auf geschmolzene Metalle wird nun in der Weise ausgeführt, daß eine das Hydrid bildende Metall enthaltende Legierung in geschmolzenem Zustande mit Wasserstoff in Berührung gebracht wird, während gleichzeitig die gleiche Menge des als Hydrid austretenden Metalls durch Elektrolyse von Metallsalzen der Legierung wieder zugeführt wird. Das Verf. läßt sich beispielsweise in dem mit einer Kathode aus geschmolzenen Metall, bezw. leicht schmelzende Metallegierung (z. B. Blei, bezw. Bleicalcium) arbeitenden Elektrolysierapparaten (z. B. für geschmolzenes Chlorcalcium) leicht ausführen. Die Schmelze, welche das in Hydrid überzuführende Metall als Halogensalz enthält, wird elektrolysiert. Die aus geschmolzenem Metall bestehende Kathode nimmt, mag sie nun bereits in Hydrid überzuführendes Metall enthalten oder nicht, weiteres solches Metall auf. In die geschmolzene Metallschicht, außerhalb des Elektrolysierraumes, wird nun Wasserstoff in solchen Mengen eingeblasen, daß die Kathode in leichtflüssigem Zustande bleibt, d. h. wenn das Kathodenmetall an sich einen verhältnismäßig hohen F. hat, so wird das Einblasen des Wasserstoffs an der erwähnten Stelle nicht so weit getrieben, daß die Legierung hier vollständig von in Hydrid überzuführendem Metall befreit wird, sondern daß eine hinreichende Menge dieses Metalles darin bleibt, um in dem App. eine Legierung von niedrigem F. dauernd zu erhalten. Um eine hinreichend schnelle Überführung des in Hydrid

überzuführenden Metalles aus dem Elektrolysierraum in den Hydridraum zu sichern, muß die geschmolzene Metallschicht am Boden in Bewegung gehalten werden. Ob dies mit Hilfe eines Rührwerkes oder durch irgendwelche sonstige Bewegungsvorrichtung erreicht wird, ist gleichgültig. Das Hydrid kann aus der Zelle, in welcher es entsteht, von Zeit zu Zeit ausgeschöpft oder mittels irgendeiner mechanischen Vorrichtung ausgetragen werden, während das bei der Hydridbildung frei gewordene Kathodenmetall wieder in den Kathodenraum zurückfließt. Dem durch die Hydridbildung entfernten Metall entspechend, führt man auch neues Metallhalogensalz in den Elektrolysierapparat ein.

Kl. 12i. Nr. 191596 vom 13/3. 1907. [9/11. 1907].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren und Ofen zur Herstellung schweftiger Säure durch Verbrennen von Schwefel. Dieses Verf. besteht darin, daß feinkörniger oder pulverförmiger Schwefel in einen durch Kompression oder Vakuum erzeugten Strom von Luft oder Sauerstoff derartig und in dem Maße ununterbrochen eingeführt wird, daß er im Moment des Zusammentreffens mit dem Luft- oder Sauerstoffstrome (zu Anfang des Prozesses durch eine dort zu unterhaltende Flamme oder einen elektrisch erhitzten Platindraht) entzündet und sofort verbrannt wird. Die eingeführten und entzündeten Schwefelteilchen sinken nicht etwa zu Boden, sondern werden durch die Flamme u. den Auftrieb getragen, welche ihre Flamme erzeugt, so daß der gesamte Verbrennungsraum von einem Flammenmeer ausgefüllt ist und eine quantitative Ausnutzung des Sauerstoffes zur B. von schwefliger S. erzielt wird, was durch das bisherige Überleiten von Luft über geschmolzenen Schwefel nicht erreicht werden konnte.

Kl. 12i. Nr. 191723 vom 28/2. 1907. [16/11. 1907].

Louis Georges Fromont, Brüssel, Bleikammer für die Schwefelsäurefabrikation. Bedingung für einen guten Gang der Bleikammern ist, den Kammergasen eine große Oberfläche darzubieten und für eine gewisse Abkühlung zu sorgen; dabei muß die Temperatur der Kammer durch Ausstrahlung der Wärme durch die Kammerwände so niedrig gehalten werden, daß eine so große Menge Wasserdampf zu fl. W. oder verd. S., wie zur Zers. der Nitrosylschwefelsäure erforderlich ist, kondensiert wird. Dies soll nun dadurch erzielt werden, daß die Wände aus gewellten, zweckmäßig durch Abmattung ihres äußeren Glanzes beraubten u. event. mit hochkantigen Bleistreifen ausgestatteten Bleiplatten hergestellt werden. Auch kann die Kammerwandung, die in diesem Falle auch ungewellt sein kann, zu im Inneren der Kammer gegeneinander gerichteten Schikanen ausgebildet sein; ferner kann die Bleikammer eine gewellte oder glatte, event. mit Bleistreifen ausgestattete Decke von elliptischer Gestalt erhalten. Die Aufhängung der Platten in der Bleikammer geschieht in der Weise, daß die Bleiplatten mittels der ununterbrochen den Kammerwänden entlang laufenden Bleistreifen u. mittels freihängender Metallarmaturen an Konsolen beweglich befestigt werden, welche eine beträchtliche Entfernung der Kammerplatten von dem Kammergerüst gewährleisten. während die Befestigung der Bleidecke mittels großer Metallbogen oder Metallpolygone, Eisenlaschen und Stangen an den Hauptbalken des Gebäudedaches erfolgt. Alle diese Anordnungen sind getroffen, um die Wärmeausstrahlung zu fördern: dabei können sich die Kammerwände je nach Bedürfnis frei ausdehnen oder zusammenziehen.

Kl. 121. Nr. 191830 vom 4/4. 1907. [15/11. 1907].

G. Schollmeyer, Cöthen, Anh., Verfahren zur Verarbeitung von Chlorcalcium auf Salzsäure und Fluorcalcium. Zur Gewinnung von Salzsäure und Fluorcalcium

aus dem vielfach als Nebenprod. gewonnenen Chlorcalcium behandelt man nun das letztere mit Kieselflußsäure, zweckmäßig unter mäßigem Erwärmen, bis zur Austreibung der Salzsäure (CaCl, + H,SiF, = CaSiF, + 2 HCl), dampft sodann die erhaltene Lösung zur Trockne ein und erhitzt so lange, bis Fluorsilicium nicht mehr entweicht (CaSiFl<sub>6</sub> = CaFl<sub>2</sub> + SiFl<sub>4</sub>), welches zwecks Wiedergewinnung von Kieselflußsäure in bekannter Weise mit W. in Berührung gebracht wird. Es wird so eine hochprozentige, von Arsen und Schwefelsäure freie Salzsäure und Fluorcalcium gewonnen, außerdem aber die Kieselfluorwasserstoffsäure zu etwa zwei Dritteln der verwendeten Menge regeneriert u. Kieselsäure als Nebenprod. erhalten.

Kl. 12i. Nr. 191912 vom 25/11. 1906. [18/11. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189865 vom 19/12. 1905; vgl. C. 1907. II. 1954.)

Richard Wolfenstein, Berlin, und Oscar Boeters, Charlottenburg, Verfahren zur Konzentration von Salpetersäure mittels wasserbindender Salze. Besonders zweckmäßig wird das Verf. des Hauptpat. nun in der Weise ausgeführt, daß die zu konzentrierende Salpetersäure für sich erhitzt wird und die dabei entstehenden Dämpfe in erhitzte Vorlagen geleitet werden, welche die zur Entwässerung nötigen wasserfreien Nitrate enthalten und zwecks Wiederentwässerung der Nitrate mit einem luftverdünnten Raum in Verb. gesetzt werden können.

Kl. 12i. Nr. 192155 vom 27/5. 1906. [30/11. 1907].

Antonio Gaillard, Barcelona, Spanien, Vorrichtung zum Konzentrieren von Schwefelsäure durch Einwirkenlassen heißer Gase auf zerstäubte Schwefelsäure. Diese der Konzentration zerstäubter Schwefelsäure durch ihr eutgegenströmende h. Gase (h. Luft) dienende Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar unter dem unten in die zylindrische Kammer (Turm) mündenden Zuführungsrohr für die h. Luft eine durchlochte, den ganzen Querschnitt der Konzentrationskammer ausfüllende Platte eingeschaltet ist, welche den Zweck hat, zu verhüten, daß die in den Konzentrationsraum strömende warme Luft die unterhalb der Platte sich ansammelnde und dort durch eine Schlange gekühlte Schwefelsäure wieder erwärmt.

Kl. 12i. Nr. 192156 vom 4/7. 1906. [7/11. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 186630 vom 24/2. 1906; vgl. C. 1907. II. 756.)

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Aluminatsilicaten oder künstlichen Zeolithen. Die krystallartigen Zeolithe mit stark austauschender Kraft werden nun auch erhalten, wenn man die Kieselsäure durch andere SS., wie Borsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und andere anorganische SS. oder deren Salze ersetzt. Insbesondere eignen sich die Borsäure und deren Salze für diesen Zweck.

Kl. 12i. Nr. 192472 vom 14/2. 1907. [28/11. 1907].

Arthur Walter, Neapel, Verfahren und Vorrichtung zur unmittelbaren Gewinnung von geschmolzenem Schwefel und von Schwefelblüte aus Schwefelmineralien. Das Verf. bezweckt, raffinierten Schwefel (Blockschwefel und Schwefelblüte) direkt aus dem rohen Schwefelmineral (Schwefelgehalt 20-40%), ohne ihn vorher in meilerartigen Haufen (Calcaroni) oder in gemauerten Öfen (System GILL) auszuschmelzen, zu gewinnen; zu dem Zweck wird billiges inertes Gas (Luft, deren Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt ist, während sie durch einen besonders für diesen Zweck konstruierten Ofen gesaugt wird), dessen Temperatur zwischen 150-550° gehalten wird, durch eine bewegte, sich kontinuierlich erneuernde (in einem Zylinder hinabgleitende) M. von Schwefelerz (Schwefelmineral) geleitet und der dabei schmelzende Schwefel automatisch abgeführt, während der bei höherer Temperatur sublimierende Schwefel als Schwefeldampf von dem Gasstrome mitgerissen u. in einem Kühlapp. als Schwefelblüte gewonnen wird.

Kl. 121. Nr. 192518 vom 24/2. 1907. [30/11. 1907].

Arthur Walter, Neapel, Verfahren und Einrichtung zur gleichzeitigen Gewinnung von Schwefel beim Rösten von Schwefelmineral. Um bei dem Rösten von Schwefelmineral in Röstöfen mit mehreren übereinander liegenden Herden nicht den gesamten Schwefel als Verbrennungsprod., sondern einen Teil desselben als solchen zu gewinnen, werden nun die Röstgase unterhalb der oberen Herde seitlich abgeleitet und dadurch im oberen Teile des Ofens ein von Röstluft freier Schmelzraum geschaffen, aus dem man den ausgeschmolzenen Schwefel nach außen abführt, während das durch die Ausschmelzung des Schwefels ärmer gewordene Röstgut erst in den unteren, mit Röstluft erfüllten Etagen seinen Schwefel zu schwefliger S. verbrennt.

Kl. 12i. Nr. 192815 vom 29/5. 1906. [6/12. 1907].

Hippolyt Köhler, Berlin, Verfahren zur Herstellung von fein verteiltem Schwefel. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß beim Abkühlen einer vorteilhaft aus gleichen Gewichtsmengen Schwefel und Naphthalin bestehenden Schmelze eine M. entsteht, welche den Schwefel in fein verteilter Form enthält und nach Entfernung des Naphthalins fein verteilten, nicht krystallinischen, sondern sogenannten molekularen oder präzipitierten Schwefel zurückläßt. Wenn man die geschmolzene M. von Naphthalin und Schwefel erkalten läßt, so bilden sich Krystalle, die aber entgegen der Angabe von Vohl (Journ. f. prakt. Ch. 102. 30) nicht aus reinem Schwefel bestehen, sondern aus Naphthalin und Schwefel zusammengesetzt sind, so daß also wahrscheinlich eine sogenannte feste Lösung vorliegt. Aus dieser M. wird nach Entfernung des Naphthalins, sei es durch mäßiges Erwärmen in einem Gasstrom, sei es durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel, der Schwefel in fein verteilter Form als Rückstand erhalten.

K1. 12i. Nr. 192883 vom 18/4. 1906. [10/12. 1907].

Oscar Bender, Neu-Babelsberg b. Berlin, Verfahren zur Darstellung von Stickstoffsauerstoffverbindungen. Dieses Verf., welches auf der Erhitzung eines Stickstoff-Sauerstoffgemenges (Luft) beruht, besteht darin, daß ein solches Gemisch durch eine Feuerung hoch erhitzt wird, worauf in das erhitzte Gasgemisch zum Zwecke der B. weiterer Mengen von Stickstoff-Sauerstoffverbb. unter dem Einflusse verbrennenden Knallgases überhitzter Wasserdampf eingeblasen wird. Der Wasserdampf dissoziiert bekanntlich bei der hohen Temperatur, und das gebildete Knallgas mischt sich mit dem erhitzten Gasgemenge. Bei eintretender Abkühlung dieses Gemisches erfolgt die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff in einer Knallgasslamme, die ihrerseits zur weiteren Erhitzung des Stickstoff-Sauerstoffgemenges dient und die B. von Stickoxyd, bezw. Salpetersäure herbeiführt. Die gebildeten Reaktionsgase werden alsdann durch einen kälteren Dampfstrahl abgesaugt, wodurch die Ausbeute weiter günstig beeinflußt wird.

Kl. 121. Nr. 193402 vom 14/3. 1907. [23/12. 1907].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirche i. W., Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure oder Stickstoffoxyd aus atmosphärischer Luft. Dieses Verf. betrifft die Darst. von Salpetersäure oder Stickstoffoxyd aus atmosphärischer Luft, wobei Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft aus eine über 1200° liegende Temperatur erhitzt und unmittelbar hinter der Stelle höchster Erhitzung schnell auf 1200° abgekühlt wird, was bisher durch kühlende oder ab-

gekühlte Flächen, durch Einspritzung indifferenter Fll. oder durch Einblasen indifferenter Gase geschab. An Stelle dieser Mittel wird nun als Abschreckungsmittel das aus dem Verf. selbst resultierende, bereits abgekühlte Reaktionsgemisch angewendet. Hierdurch wird eine Verdünnung des ohnehin geringen Gehaltes an Stickstoffoxyd, den man bei Temperaturen von etwa 1200° erhält, bezw. eine Vergrößerung des weiter zu bearbeitenden Gasvolumens vermieden. Eine weitere Abkühlung als bis auf 1200° ist nicht erforderlich, weil eben bei dieser Temperatur kein Stickstoffoxyd mehr zerfällt, andererseits erscheint es aber auch wünschenswert, diese Temperaturgrenze möglichst wenig zu unterschreiten, damit die nunmehr den Reaktionsgasen noch innewohnende Wärme für das Verf. selbst direkt wieder nutzbar gemacht werden kann.

Kl. 121. Nr. 193696 vom 11/4. 1907. [28/12. 1907].

Paul Winand, Köln, Verfahren zur Herstellung von Stickstoffdioxyd. Um ein besonders für die Herst. von fl. Stickstoffdioxyd, bezw. Stickstofftetroxyd geeignetes, möglichst gasfreies Dioxyd zu erhalten, läßt man nun eine Mischung von Stickoxyd u. Stickstoffdioxyd (bezw. Salpetrigsäureanhydrid), welche bekanntlich durch Einw. einer S. auf ein Nitrit gebildet wird, auf Salpetersäureanhydrid, gebildet aus einem Nitrat u. einer stärkeren S., einwirken. Die Umsetzung entspricht den Gleichungen:

1. 
$$2 \text{KNO}_3 + \text{H}_3 \text{SO}_4 = \text{K}_3 \text{SO}_4 + \text{NO} + \text{NO}_3 + \text{H}_3 \text{ONO},$$
  
2.  $\text{NO} + \text{NO}_3 + \text{N}_2 \text{O}_5 = 4 (\text{NO}_3),$ 

wobei das Salpetersäureanbydrid als solches oder als Salpetersäure oder mit der angewendeten S. verbunden in der Mischung vorhanden ist. Die S. muß, um eine B. von W. oder Salpetersäure und von Stickoxyd zu vermeiden, möglichst konz. sein und wasserentziehend wirken; es ist daher vorteilhaft, anhydridhaltige Schwefelsäure, also rauchende Schwefelsäure dazu zu verwenden. Um das Stickstoffdioxyd ohne einen Überschuß von Stickoxyd oder von Sauerstoff, welcher aus der Zers. eines Überschusses an Salpetersäureanhydrid entsteben würde, zu erhalten, ist es wichtig, das Salpetersäureanhydrid u. das Stickoxyd stets nur in dem der obigen Gleichung entsprechenden Verhältnisse aufeinander einwirken zu lassen. Man läßt aber vorteilhaft die S. auf ein Gemisch äquivalenter Teile von Nitrit u. Nitrat einwirken. Es entwickeln sich dann die Stickstoffoxyde gemäß obiger Gleichung in einem solchen Mengenverhältnis, daß sie restlos aufeinander einwirken. Es ist hierbei vorteilbaft, das Gemisch von Nitrit u. Nitrat möglichst innig zu machen. Zu diesem Zwecke kann es zusammengeschmolzen und im geschmolzenen Zustande in den Entwicklungsapp, eingebracht werden, oder es kann nach dem Schmelzen, um eine Entmischung zu vermeiden, rasch abgekühlt werden, wozu es zweckmäßig ist, die Schmelze in eine Fl. zu gießen, wie z. B. in Tetrachlorkohlenstoff, dessen Dämpfe durch einen Rückflußkühler der Vorrichtung wieder zugeführt werden, oder in eine gesättigte wss. Lsg. der Salze, welche sich, da sie gesättigt, wie eine neutrale Fl. verhält. Bei der Anwendung eines solchen sehr innigen Gemisches, in dem jedes Molekül Nitrat gleichsam von einem Molekül Nitrit begleitet ist, kommen die Stickoxyde statu nascendi zur Einw., und letztere findet entsprechend sofort u. vollkommen . tt. Werden z. B. die Natriumsalze u. rauch. Schwefelsäure mit 44,5% Anhydrid ' erwendet, so findet die Umsetzung statt nach der Gleichung:

 $NaNO_8 + NaNO_9 + H_9S_9O_7 = 2(NaHSO_4) + 2(NO_9).$ 

Um ein F weichen von Dämpfen des Anhydrids aus der rauch. Schwefelsäure selbst bei der Erwärmung zu vermeiden, ist es vorteilhaft, die rauch. Schwefelsäure zunächst mit so viel des an saurem Sulfat reichen Rückstandes eines vorhergegangenen

Arbeitsganges zusammen zu bringen, daß das Anhydrid der rauch. Schwefelsäure unter B. von Pyrosulfat gebunden wird, nach der Gleichung:

$$2(NaHSO_4) + SO_5 = Na_2S_2O_7 + H_2SO_4$$

Kl. 12 k. Nr. 192884 vom 28/8. 1906. [14/12. 1907].

Chemische Fabrik Schlempe, G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Überführung von ätzalkalifreien Alkalicyaniden oder deren Lösungen in transportfähige und lagerbeständige Form. Um durch Pressen verdichtetes ätzalkalifreies, krystallisiertes Cyanid ebenso luftbeständig zu machen wie das beständige, geschmolzene Cyanid, erhält nun das krystallisierte Cyanid einen geringen Gehalt an freiem Alkali, u. zwar in der Weise, daß man den Cyanidlsgg. freies Alkalihydrat zusetzt und hierauf in bekannter Weise die Cyanide durch Krystallisation, wobei auch freies Alkali mit auskrystallisiert, abscheidet und zu Briketts preßt.

#### Kl. 12 k. Nr. 193218 vom 29/1. 1907. [18/12. 1907].

B. Thiel, Bremen, Sättigungsapparat für die Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak. Das Einleiten der aus dem Gaswasser ausgetriebenen Dämpfe in S. erfolgt bekanntlich unter einer Bleiglocke, wo sich die nicht absorbierten Gase ansammeln, um dann abgeleitet und unschädlich gemacht zu werden. Durch die Abgase entstehen bei der Darst. von schwefelsaurem Ammonium stets Ammoniakverluste, welche in demselben Verhältnis steigen, wie die Neutralisierung der S. fortschreitet. Um diese Verluste zu vermeiden, wird nun eine doppelte Glocke augewendet, deren äußerer, tiefer in die S. reichender Mantel mit übereinander liegenden Öffnungen versehen ist, so daß durch die bestehende Temperaturdifferenz an dem äußeren u. inneren Glockenmantel ein steter Umlauf der Fll. unter- u. außerhalb der Glocken bewerkstelligt wird.

## Kl. 121. Nr. 191105 vom 4/12, 1906. [9/11, 1907].

Emil Bauer, Raab (Györ), Ungarn, Verfahren zur Herstellung hochprozentiger, bezw. technisch reiner Pottasche aus Schlempekohle. Das vorliegende Verf., welches die Gewinnung einer hochprozentigen Pottasche aus Schlempekohle bezweckt, stützt sich auf die Tatsache, daß sich bei Konzentrationen zwischen 56 und 62° Bé. und innerhalb der Temperaturen von 95-50° ein wasserhaltiges Kaliumcarbonat ausscheidet, welches, auf wasserfreies Salz berechnet, bis über 99% an Kaliumcarbonat enthält, während die verunreinigenden Salze in der Mutterlauge bleiben.

Behufs praktischer Durchführung des neuen Verf. wird von einer bis auf etwa 53° Bé. eingedampften Pottaschelauge ausgegangen, welche vom größten Teil der verunreinigenden Salze in bekannter Weise befreit worden ist. Wird diese Lauge nun auf eine Konzentration von 56-62° Bé. gebracht, so fällt in der Hitze, und zwar oberhalb 90°, ein Doppelsalz aus, welches den überwiegenden Teil des in der Lauge enthaltenen Natriumcarbonates enthält und annähernd der Formel: 5K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>8</sub> + 4H<sub>2</sub>O entspricht. Dieses Salz gelangt am besten zurück zu der auf 53° Bé. einzudickenden Lauge behufs abermaliger Sodaausscheidung. In beliebiger Weise trennt man das ausgeschiedene Doppelsalz von der Mutterlauge, welche hierauf in einem Kühler mit langsam gehendem Rührwerk bis auf etwa 50° abgekühlt wird. Das sich in dieser Periode in Krystallen ausscheidende, wasserhaltige Salz hat ungefähr die Zusammensetzung: 3K<sub>2</sub>CO<sub>8</sub> + 5H<sub>2</sub>O und stellt, gewaschen und calciniert, eine 98-99°/oige Pottasche dar.

Kl. 121. Nr. 191234 vom 23/1. 1906. [9/11. 1907]. Jean Billitzer, Wien, Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Chlor-

alkalien unter ununterbrochener Zirkulation des Elektrolyten aus dem Anoden- nach dem darunter befindlichen Kathodenraum durch eine unmittelbar über dem annähernd horizontal gelagerten Diaphragma ausmündende offene Leitung. Das Verf. arbeitet mit Diaphragma unter Benutzung der bekannten Schichtenbildung (vergl. z. B. Pat. 87676, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. R. 729, auch W. BEIN, Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen), und zwar derart, daß zwischen dem annähernd horizontal gelagerten Diaphragma, auf dessen Unterseite sich die Kathode ausdehnt, und der darüber angeordneten Anode eine Schichtenbildung hervorgerufen wird, indem man die Anodenlösung durch Elektrolyse etwas verarmen läßt. Dadurch wird sie spezifisch leichter, während die der Kathode zunächst liegende Lsg. unmittelbar über dem Diaphragma an D. zunimmt und sich als Schicht unten unmittelbar an dem Diaphragma abscheidet. Da aber feststehende Flüssigkeitsschichten bekanntlich nicht durch längere Zeit gegen Diffusion bewahrt werden können, wird durch die Art des Zufließens frischer Salzlösung und des gezwungenen Übersließens der unteren schwereren Schicht durch einen in der Nähe des Diaphragmas angeordneten u. über dessen ganze Breite sich erstreckenden Spalt mit dahinter befindlichem festen Damme die Trennung beider Lsgg. durch stetige Entfernung u. Erneuerung der Schicht ermöglicht. Um stationäre Zustände zu erhalten, muß man die Kochsalzzufuhr und die Stromstärke so wählen, daß bei einmal erfolgter Schichtenbildung zur Anode gerade soviel Chlorionen wandern, als daselbst entladen werden. Um die Schichtenbildung noch zu erleichtern, kann in der beschriebenen Weise die untere Schicht allenfalls mit festem Salze in Berührung gebracht werden, um so stets gesättigt erhalten zu werden. Um diese trennende Wrkg. der Schichtenbildung und -erneuerung zu erleichtern, wird ein neues Diaphragma benutzt, das neben vielen anderen Vorteilen die Eigenschaft besitzt, bei genau regelbarer Durchlässigkeit sich der Kathode gut anzuschmiegen, so daß neben der Schichtwrkg, auch der innere hydrostatische Druck die Trennung befördert, während dadurch, daß die abfließende Leg. die Kathode abermals benetzt, der Kontakt stetig erhalten und der Abfluß der natronhaltigen Lsg. sicher bewerkstelligt wird.

Zur Herst. des neuen Diaphragmas wird eine besondere Diaphragmenmasse auf die bekannte, mit Asbesttuch bedeckte Drahtnetzkathode aufgebracht. Diese Diaphragmenmasse besteht aus einem Gemenge von Bariumsulfat oder Tonerde u. Asbestwolle u. wird hergestellt, indem man die Ausfallung des Bariumsulfats oder der Tonerde, gemischt mit Asbestwolle, oder das Niederschlagen von Schwerspatoder Tonerdepulver auf Asbestwolle in einer Fl. erfolgt, welche ein Salz enthält, u. in welcher Asbestwolle aufgewirbelt wird, wodurch ein rasches Absetzen eines gleichmäßigen Gemenges erzielt wird. Während nämlich z. B. Bariumsulfat mehrere Stunden braucht, um sich als Schlamm abzusetzen, setzt sich ein suspendiertes Gemisch von Bariumsulfatpulver mit Asbestwolle aus einer 20% ig. Kochsalzlsg. in wenigen Minuten zu Boden. Dieser Nd., der anfangs die Konsistenz eines zähen Schlammes besitzt, kann dann leicht getrocknet werden und nimmt dabei jede beliebige Form an, die er bei weiterer Verwendung, auch bei längerem Aufenthalt in Fll. beibehält. Ein solches Diaphragma läßt sich sehr leicht austauschen; es braucht nur die Asbestwoll-Pulverschicht abgehoben oder mit dem Asbesttuch herausgehoben und eine neue, event. auf ein frisch eingelegtes Asbesttuch aufgetragen zu werden.

Durch Verschiebung des Mischungsverhältnisses von Asbestwolle u. Schwerspatpulver oder Tonerde, ebenso wie durch die Wahl der Dicke der Mischung, kann die Durchlässigkeit dieses Diaphragmas nach Belieben abgestuft werden. Erfinder verwendet in der Regel zur Gewinnung 8-13°/0jg. Laugen auf 100 qcm Bodenfläche 190 g BaSO<sub>4</sub> mit 3-6 g Asbestwolle; zur Gewinnung 13-18°/0jger 275 g BaSO<sub>4</sub> mit 8-10 g Asbestwolle; zur Gewinnung noch konzentrierterer Lauge 350 g BaSO<sub>4</sub> mit 15 g Asbestwolle.

Wegen der Konstruktion des glockenförmigen Elektrolyseurs selbst sei auf die

Patentschrift verwiesen.

#### Kl. 12o. Nr. 189 477 vom 17/6. 1906. [22/10. 1907].

Chemische Werke Hansa, G. m. b. H., Hemelingen b. Bremen, Verfahren und Einrichtung zur Darstellung von Amiden der höheren Fettsäuren. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß die zu verarbeitenden höheren Fettsäuren mit gasförmigem Ammoniak unter Erhitzung in einem geschlossenen Gefäß unter regelbarem Druck behandelt werden. Man hat zwar schon zur Darst. von Acetamid trocknes gasförmiges Ammoniak durch erhitzten Eg. durchgeleitet; hierbei wurde aber nicht unter Druck gearbeitet, der bei der Darst. von Amiden der höheren Fettsäuren unerläßlich ist.

Das von dem nicht verbrauchten Ammoniak mitgerissene W. wird in einer Trockenvorrichtung abgeschieden u. das wasserfreie Ammoniak mittelbar oder unmittelbar in den Autoklaven zurückgeführt. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von Stearinsäureamid, sowie eine Beschreibung der erforderlichen Apparatur.

Kl. 12<sub>0</sub>. Nr. 189836 vom 24/2, 1906, [19/10, 1907].

J. P. Bemberg, Akt.-Ges., Barmen-Rittershausen, Verfohren zur Herstellung des Ameisensäureesters der Cellulose. Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß Ameisensäure, im Gegensatz zu Essigsäure, schon bei Ggw. von Schwefelsäure allein auf Cellulose einwirkt und sie in Celluloseformiat überführt. Das Formiat bildet eine weiße M., die sich z. B. in Ameisensäure, Chlorzinklagg., verd. wss. Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure u. a. löst. Statt Cellulose läßt sich auch Hydrocellulose, Cellulosehydrat, mercerisierte Cellulose u. dgl. verwenden. Auch kann man, ähnlich wie bei der Acetylierung der Cellulose, in einem indifferenten Medium arbeiten, indem man z. B. die Baumwolle mit konz. Ameisensäure tränkt, auf 100% des Gewichts auspreßt u. sie dann in Bzl. bringt, dem 3-10% Schwefelsäure beigemischt ist. Auch hier wird die Baumwolle bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenigen Stunden glasig durchsichtig und geht, ohne Änderung ihrer äußeren Form, in das Formiat über, das mit W. gewaschen wird. Da das Celluloseformiat in 20% ig. und stärkerer Schwefelsäure l. ist, so kann man die Reaktionsmasse mit wenig W. verd., ohne daß eine Ausscheidung erfolgt. Um das Formiat auszufällen, muß man einen großen Überschuß an W. anwenden. Das Formiat soll zur Erzeugung von Films u. Fäden, zum Überziehen von Textilfäden, Bedrucken von Geweben u. dgl. m. Verwendung finden.

> Kl. 12<sub>o</sub>. Nr. 189837 vom 26/4, 1906, [19/10, 1907]. (Zus.-Pat. zu Nr. 189836 vom 24/2, 1906; vgl. vorstehend.)

J. P. Bemberg, Akt.-Ges., Barmen-Rittershausen, Verfahren zur Herstellung des Ameisensäureesters der Cellulose. Die Erzeugung von Celluloseformiat läßt sich auch durch Anwendung von gasförmiger Salzsäure statt Schwefelsäure ausführen, wobei das Salzsäuregas zweckmäßig in die Ameisensäure eingeleitet wird. Das Verf. geht auf diese Weise regelmäßiger und ohne Nebenprodd. vor sich; insbesondere tritt nicht, wie bei Anwendung von Schwefelsäure, schon nach kurzer Zeit eine Zers. des Cellulosemoleküls ein, wodurch die Lsg. dünnflüssig, also schlecht verarbeitbar wird und die Ausbeute an Formiat stark abnimmt.