Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I.

Nr. 10.

11. März.

Apparate.

A. Sartory, Kasten mit selbsttätigem Verschluß. Die vom Vf. erdachte Anordnung soll es ermöglichen, zur Aufnahme von festen und fl. Substanzen bestimmte Reagensflaschen etc. während der Aufbewahrung oder des Transportes unbeweglich zu machen. In einer sich unabhängig vom Deckel an der Vorderwand öffnenden Kiste befindet sich eine Anzahl von Gestellen. Die stufenweise angeordneten Bretter sind reihenweise mit Öffnungen versehen, welche die Gefäße gerade aufzunehmen vermögen. An der herunterklappbaren Seite der Kiste ist eine mit Kautschuk bekleidete Holzleiste festgeschraubt. Beim Schließen dieser Seite werden die Flaschen der untersten Reihe durch den Druck dieser Leiste, welche sich direkt auf die Stopfen legt, an ihrem Platz festgehalten. Die Flaschen der anderen Reihen werden durch weitere, bewegliche, unter dem Deckel angebrachte Leisten fixiert. Diese Holzbretter sind an ihren Enden locker von je einer unter dem Deckel befestigten Schraube durchbohrt. Jede Schraube ist von einer Spiralfeder umgeben, welche die Holzleiste vom Deckel wegdrückt. Hierdurch werden diese Leisten auf die Stopfen der Flaschen gepreßt. Figuren erläutern die Anordnung. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 704-5. Dez. 1907. École sup. de Pharm.) DUSTERBEHN.

A. Moye, Vakuumregulator. Bezugnehmend auf den von J. W. HOLTERMAN beschriebenen Vakuumregulator (s. S. 434), weist Vf. auf den von ihm vor Jahren (Ztschr. f. angew. Ch. 98. 3; C. 98. I. 362; daselbst auch Figur) beschriebenen Luftdruckregulator für Dest. unter vermindertem Druck im Laboratorium hin, der im Gegensatz zu HOLTERMANS App. nur wenig Platz beansprucht. (Chem.-Ztg. 32. 103. 29/1. [10/1.].)

C. W. Lutz, Über ein Saitenelektrometer. Das Instrument, ein stabiles, leicht transportables Saitenelektrometer mit mikroskopischer Ablesung gewährleistet: großen McBbereich, große, gleichmäßige Empfindlichkeit, genaue parallaxenfreie Ablesung, schnelle Einstellung, kleine Kapazität, leichte Handhabung, Unempfindlichkeit gegen Neigung oder Erschütterung. Zwischen zwei Bernsteinstopfen sitzt vertikal ein Wollastonscher Draht von 1-2 μ Durchmesser und 6 ccm Länge, dessen Spannung meßbar reguliert werden kann. Parallel befinden sich zwei Schneiden, die geladen oder geerdet, mit der Saite verbunden oder von ihr isoliert werden können. Ihre Entfernung von der Saite ist fest je ca. 2mm. Durch Anlegung einer Hilfsladung an einer Schneide oder an beiden und Änderung der Saitenspannung kann man den Meßbereich des Instruments verändern. Das Instrument kann mit Na trocken gehalten werden. Meßbereich ohne Hilfsladung 2-1000 Volt. Kapazität ca. 9 cm oder ca. 4 cm. Bei einer Hilfsladung von ± 50 Volt kann man bei der 78 fachen Vergrößerung noch 0,01 Volt messen. Auch als Nullinstrument ist der App. bei geeigneter Schaltung gut zu verwenden. Das Instrument nebst Eichkurven wird abgebildet, die Schaltungen werden genau beschrieben. (Physikal. Ztschr. 9. 100-7. 1/2. 1908. [Nov. 1907.] München.) W. A. ROTH-Greifswald.

62

Robert A. Houstoun, Ein neues Spektrophotometer vom Hüfnertypus. Das neue Instrument ist so eingerichtet, daß jedes beliebige Spektroskop oder Spektrometer in ein Spektrophotometer verwandelt werden kann. Man kann also dasselbe Instrument zu beiden Zwecken benutzen. Die apparative Anordnung ist ohne die dem Original beigegebenen Figuren und Abbildungen nicht zu erläutern. (Philos. Magazine [6] 15. 282—87. Febr.; Physikal. Ztschr. 9. 127—28. 15/2. 1908. [9/12. 1907.].)

Frederick Bates, Quarzkeilkompensationssaccharimeter mit veränderlicher Empfindlichkeit. Die bisherigen Quarzkeilkompensationssaccharimeter (mit LIPPICHschem Polarisator und weißer Lichtquelle) geben die besten Resultate, besitzen aber den Nachteil, daß man den Halbschattenwinkel α zwischen den Polarisationsebenen des großen Nicols und des Halbprismas nicht ändern kann, daß die Empfindlichkeit daher unveränderlich ist. Vf. beschreibt ein für das Bureau of Standards von der Werkstätte Josef und Jan Fric (Prag [Österreich], Kgl. Weinberge 233) gebautes Saccharimeter mit veränderlicher Empfindlichkeit und gibt die theoretischen Bedingungen des App. Zur Erreichung maximaler Einstellungsempfindlichkeit ändert man den Halbschatten α so lange, bis man gerade genügend Licht zur Herst. gleicher Helligkeit erhält, und berechnet die Nullpunktsverschiebung δ nach der Gleichung:

(3) $\operatorname{tg} \delta = \pm \frac{\sqrt{K-1}}{\sqrt{K+1}} \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}$

worin $K=rac{A_1}{A_1}$ das Verhältnis der Intensitäten der beiden Gesichtsfeldhälften ist.

Bemerkungen von Otto Schönrock. Bei der speziellen Ausrechnung nach Gleichung (3) berücksichtigt BATES nur den Umstand, daß ein Teil des Lichts ausgelöscht wird, und setzt: $A_2 = A_1 \cos^2 \alpha$. Vf. zeigt, daß der Lichtverlust durch Reflexion und Absorption nicht vernachlässigt werden darf, und setzt: $A_1 = A_1 \cos^2 \alpha \cdot 0.92$. Bezüglich der Ausrüstung des von BATES beschriebenen App. mit Thermometer erwähnt Vf., daß er bereits früher (LANDOLT, Optisches Drehungsvermögen, Braunschweig 1898, S. 345, Anm. 1) auf die Notwendigkeit hingewiesen habe, die Keilkompensation in ein Gehäuse mit Thermometer zu setzen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 105—14. Februar.) Groschuff.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Franz Wald, Neue Betrachtungsweise chemischer Vorgänge. Die Atomtheorie ist eine Hypothese, also ein Provisorium. Eine hypothesenfreie Behandlung der Erfahrungstatsachen auf Grund der Thermodynamik ist möglich. Die Tatsachen müssen mehr in den Vordergrund gestellt werden. Das Gegebene u. der Betrachtung Zugängliche ist die Phase. Die Phasen ändern sich bei den chemischen Rkk. Die Prodd., die Bestandteile der Phasen, sind die Individuen des Chemikers, die Zahl der möglichen Umwandlungen ist kleiner als die Zahl der Körper oder ausgezeichneten Prodd. Die Differenz beträgt ca. 80, der Zahl der chemischen Grundstoffe entsprechend. — Ähnliches gilt von der Energie. Es gibt 10 Euergieformen, 9 Umwandlungsmöglichkeiten, also ist die Energie einheitlich. Würden uns einige Umwandlungsgleichungen fehlen, so würde man auch eine energetische Atomistik u. eine Anzahl Energieelemente haben. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 50-51. 15/2. [21/1*.]).

L. Bruner u. St. Tołłoczko, Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper. II. Abhandlung. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 672—90. — C. 1907. II. 2014.)

BLOCH.

Wilhelm Biltz, Über Kolloide und ihre Adsorptionsverbindungen. Vff. skizziert zusammenfassend die Kolloide bezüglich Darst., Struktur, Verhalten (Adsorptionsvermögen) und geht dabei auch auf den Färbeprozeß, die Abwässerreinigung und das Verhalten des Eiweißes ein. (Medizinisch-naturwissenschaftliches Archiv 1. 267—99. 15/12. 1907. Sep. v. Vf.)

André Cathiard, Anwendung von Flammen als Ventil für Wechselströme von hoher Spannung. Wenn man in eine Flamme zwei Metallelektroden bringt, eine mit großer, die andere mit kleiner Oberfläche, und beide mit einer Wechselstromquelle von hoher Spannung verbindet, so geht von der großen zur kleinen Elektrode ein gleichgerichteter Strom durch die Flamme, wobei eine Art Lichtbogen sich ausbildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 20—21. [6/1.*].) Löß.

Chr. Ries, Phosphor und Paraffinslamme im elektrischen Feld. Verss., um eine ältere Literaturangabe (STREHLKE, POGG. Ann. 146. (222.) 496. [1872]) zu kontrollieren. Eine zur Erde abgeleitete Paraffinslamme zeigt zwischen den Polen einer Elektrisiermaschine keine Polarität, das gleiche gilt für Phosphornebel, Phosphorrauch und Phosphorslamme. Die der Luft durch Phosphorverbrennung mitgeteilte Leitfähigkeit genügt nicht, um bei einem Funkeninduktor mit entfernten Polen eine Funkenentladung auszulösen. (Physikal. Ztschr. 9. 110—12. 1/2. 1908. [28/11. 1907.].)
W. A. ROTH-Greifswald.

C. E. Guye und L. Zebrikow, Über die Potentialdifferenz des Gleichstromlichtbogens zwischen Metallelektroden. Es wird die Versuchsanordnung beschrieben, mit welcher die schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 169; C. 1907. II. 1302) mitgeteilten Resultate erzielt wurden. Es wird besonderes Gewicht darauf gelegt, daß die Lichtbögen, deren Potentialdifferenzen gemessen werden, ruhig und völlig stabil brennen, und Vff. beschreiben die zu diesem Zwecke verwendeten Vorsichtsmaßregeln ausführlich. Für die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Stromstärke i und der Länge l des Lichtbogens gilt die AYRTONsche Formel: e = a + bl + c/i + dl/i, worin a die Summe von Anoden- und Kathodenabfall bedeutet, und b die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Länge des Lichtbogens bei konstanter Stromstärke wiedergibt. Vff. bestimmen die Konstanten a, b, c und d für Lichtbögen zwischen Elektroden aus Gold, Platin, Silber, Palladium, Kupfer, Kobalt, Nickel und Eisen. Die erhaltenen Werte sind bereits in dem kurzen Referat angeführt, nur ist dort zu korrigieren, daß für Platin d = 20,33 und c = 0 ist, für Palladium d = 21.78 und c = 0, ferner für Nickel d = 017,48 und c = 0. Verglichen mit den Resultaten anderer Beobachter sind die a-Werte der Vff. (besonders für Ni und Fe) etwas kleiner, wahrscheinlich weil in den vorliegenden Verss. die Bedingung der Stabilität des Lichtbogens besser erfüllt war. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 24. 549-74. 15/12. 1907. Genf. Physik. Univ.-Lab.)

A. Grau und F. Russ, Über die Potentialdifferens des Gleichstromlichtbogens zwischen Metallelektroden. Die Ayrtonsche Gleichung (s. Guye u. Zebrikow C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 169; C. 1907. H. 1302) ist auch auf große Lichtbogen zwischen Metallelektroden anwendbar. Die Vff. arbeiten mit Bogen bis 5 cm Länge zwischen gekühlten Kupferelektroden in Luft. Ist E die Bogenspannung, l die Bogenlänge in cm, I die Stromstärke, so gilt E=55+12,5 $l+\frac{90}{I}$. Die Gleichung erlaubt, die kleinste Stromstärke zu berechnen, für die unter gegebenen Verhältnissen ein Bogen noch möglich ist, u. gibt mit dem Befund übereinstimmende Daten. (Physikal. Ztschr. 9. 107—9. 1/2. 1908. [11/12. 1907.].) W.A. Roth-Greifsw.

Fritz Deininger, Über den Austritt negativer Ionen aus einigen glühenden Metallen und aus glühendem Calciumoxyd. (Ann. der Physik [4] 25. 285—308. — C. 1908. I. 326.)

Busch.

C. E. Mendenhall und L. R. Ingersoll, Über einige Erscheinungen, die an kleinen Teilchen auf Nernststiften beobachtet wurden. Die Vff. beschreiben eine Reihe von sehr merkwürdigen Erscheinungen, die sie beim Erhitzen kleiner Metallpartikelchen auf glühenden Nernststiften beobachtet haben. Bringt man kleine Stückchen eines Edelmetalles, z. B. Pt, auf einem Nernststift zum Schmelzen und verringert allmählich oder rasch die Stromstärke, so findet eine starke Unterkühlung des geschwolzelnen Metalles statt, die mehr als 300° betragen kann. Im Augenblick des Erstarrens tritt eine glänzende Leuchterscheinung ein, die wahrscheinlich keine Luminescenz ist, sondern durch plötzlich frei werdende Schmelzwärme zu erklären ist. Ferner erhalten viele Metalle auch unterhalb ihres Schmelzpunktes einen eigentümlichen Bewegungsantrieb längs oder entgegengesetzt der Stromrichtung. Geeignet geformte Stücke überstürzen sich unaufhörlich, bis sie das Ende des Nernststiftes erreicht haben, die Bewegung ist unabhängig von der Richtung und Lage des Nernststiftes und einem von außen einwirkenden elektrischen oder magnetischen Felde. Der Nernststift besteht vornehmlich aus den Oxyden des Zirkoniums und Yttriums. Metalle, die ein größeres Atomgewicht haben als diese beiden Elemente, bewegen sich - mit Ausnahme von Ruthenium - in der Richtung des positiven Stromes, Metalle mit kleinerem Atomgewicht - mit Ausnahme von Bor - in der entgegengesetzten. Eine Atmosphäre von CO, oder ein Vakuum beeinflußt die Erscheinung nicht. Auf elektrisch zum Glühen gebrachten Metallen tritt diese Bewegung nicht ein. Die Angriffsstellen der Kräfte, die die Bewegung hervorrufen, sind wahrscheinlich die Berührungsflächen von Metall und dem Nernststift. Da dieser ein elektrolytischer Leiter ist, so wird beim Eintritt des Stromes Sauerstoff entwickelt und beim Austritt absorbiert. Daher werden an den entgegengesetzt gelegenen Berührungsstellen des Metallteilchens verschieden starke Kohäsionskräfte zwischen diesem und dem Nernststift bestehen, und diese Differenz ruft die Bewegung hervor. (Philos. Magazine [6] 15. 205-14. Febr. 1908. [Juni 1907.] Physical Lab. University of Wisconsin.)

Paul Asteroth, Der Einstuß der thermischen und mechanischen Vorgeschichte auf die magnetischen Eigenschaften, insbesondere die Hysterese Heuslerscher Legierungen. Cf. frühere Arbeiten von HEUSLER, E. HAUPT und TAKE. Interessenten seien auf diese Publikation vorwiegend physikalischen Inhalts hingewiesen. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 6. 21—32. 30/1. [8/1.] Marburg i. H. Physikal. Inst. der Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

Josef Rieder, Photographische Aufnahme elektrischer Wellen. Bisher diente nur der Kohärer zum Aufnehmen elektrischer Wellen, weit bequemer lassen sie sich photographisch festhalten. Der Vf. bringt eine teilweise mit Aluminiumpulver bestreute Glasplatte mit einer hochempfindlichen Bromsilbertrockenplatte in Berührung, wobei er durch einen blinden Versuch feststellt, daß man ohne Wellen kein Bild erhält. Treffen elektrische Wellen auf die Kassette, so entstehen deutliche Bilder. Der Vf. benutzt dabei als Funkengeber eine kleine Elektrisiermaschine mit 3 cm Funkenlänge und einer 50 cm langen Antenne u. erhält in ca. 70 m Abstand deutliche Bilder. Das Pulver muß locker liegen und braucht nicht entfrittet zu werden. Die Rückseite der mit Al bestäubten Glasplatte wird zweckmäßig mit einem dünnen Cu-Blech belegt. Der Verfasser zeigt, wie man mit einer ähnlichen

Vorrichtung den Verlauf eines Gewitters festlegen oder Morsezeichen drahtlos telegraphieren kann. (Elektrochem. Ztschr. 14. 228—29. Februar. Steglitz.)
W. A. Roth-Greifswald.

Charles G. Barkla, Bemerkung über x-Strahlen und zerstreute (scattered) x-Strahlen. Der Vf. hat in früheren Mitteilungen (Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 247; C. 1906. II. 1137) die Ansicht verfochten, daß die x-Strahlen als Ätherwellen zu betrachten sind. Dem gegenüber hat BRAGG neuerdings die Hypothese aufgestellt, daß die x-Strahlen aus fortgeschleuderten Neutralpaaren bestehen (Philos. Magazine 14. 429; C. 1907. II. 1580). Zur Entscheidung können Verss. über die Intensität von Sekundärstrahlen dienen, die in verschiedenem Winkel zu den erzeugenden primären x-Strahlen von einem festen Körper ausgesendet werden. Nach der Theorie von BRAGG müßte die Intensität der rechtwinklig abgegebenen Strahlen 7-8-mal so groß sein, wie die der spitzwinklig abgegebenen. Der Vers. ergab jedoch mit Kupfer und schweren Metallen als Sekundärstrahlern keine merkliche Abhängigkeit von der Richtung, mit leichteren Elementen wie Kohle dagegen ein Verhältnis etwa 1,8 zu 1. Die Zerstreuung von weichen x-Strahlen durch Elemente mit niedrigem Atomgewicht ist fast vollständig, die der harten durchdringenden x-Strahlen jedoch nicht. Die Verss. bestätigen durchweg die Theorie des Vfs. (Philos. Magazine [6] 15. 288-96. Februar. George Holt Physical Laboratory. Liverpool.) SACKUR.

- C. E. Guye, A. Schidlof und M. Kernbaum, Haben die X-Strahlen eine Wirkung auf die radioaktiven Körper? Um diese Frage zu entscheiden, wird die Aktivität zweier Poloniumpräparate genau verglichen, dann das eine Präparat etwa 500 Stunden lang mit X-Strahlen bestrahlt und von Zeit zu Zeit wieder das Verhältnis der Aktivitäten des bestrahlten und des nicht bestrahlten Präparats bestimmt. Es zeigt sich, daß dieses Verhältnis innerhalb der Fehlergrenzen von ½-10/0 der Messungen konstant bleibt. Ähnliche Verss. über die Einw. der Röntgenstrahlen auf die Zerfallsprodukte des Radiums, auf radiumhaltiges Salz und auf Radiumemanation geben gleichfalls nur negative Resultate. Bestrahlung mit X-Strahlen hat also keinen Einfluß auf die Aktivität von radioaktiven Substanzen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 25. 26—35. 15/1. Genf. Physik. Univ.-Lab.) BRILL.
- G. Jaffé, Über die Ionisation flüssiger Dielektrika durch Radiumstrahlen. In einer früheren Arbeit hatte der Vf. gezeigt (Journal de Physique 4. 262), daß sich in von Radium bestrahltem Petroläther Auzeichen von Sättigungsstrom wie in Gasen findet, insofern als die Stromstärke oberhalb eines gewissen hohen Potentialwertes nur sehr langsam und dann linear mit der angelegten Spannung steigt. Dieses Resultat, sollte nunmehr auch an anderen Fll. geprüft werden und wurde auch für Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Schwefelkohlenstoff bestätigt. Als Widerstandsgefäß diente ein Plattenkondensator, die zu messenden Ströme wurden mit Hilfe eines Curieschen Piezoquarzapparates und Dolezalekschen Elektrometers als Nullinstrument kompensiert. Für die Eigenleitfähigkeit der Dielektrika wurde eine entsprechende Korrektur angebracht. Ist e die angelegte Spannung, i die Stromstärke, so gilt also für alle diese Fll. oberhalb einer gewissen Spannung, die zwischen 500 und 1000 Volt liegt, die Gleichung $i = a + c \cdot e$. a hängt von der Natur der Fl. und dem Plattenabstande ab.

Es scheint also, daß sich in diesen ionisierten Fll. ein Sättigungsstrom u. eine Ohmsche Leitfähigkeit übereinander lagern. Da die letztere unabhängig von der Spannung ist, so müssen die ihn erzeugenden Ionen von selbst aus dem Lösungsmittel rasch nachgeliefert werden, die Eigenleitfähigkeit desselben wird also durch die Bestrahlung vermehrt. Ist dies richtig, so wird man annehmen können, daß

bis zur Ausbildung des stationären Zustandes bei Beginn der Bestrahlung eine meßbare Zeit verstreicht, und daß die Leitfähigkeit, nach Aufhören der Strahlungsquelle, nur langsam abklingt. Beide Folgerungen der Theorie wurden experimentell bestätigt. (Ann. der Physik [4] 25. 257—84. 7/2. 1908. [24/12. 1907.] Leipzig. Theoret. Physik. Inst.)

Edgar Meyer und Erich Regener, Über Schwankungen der radioaktiven Strahlung und eine Methode zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums. (Vorläufige Mitteilung.) Das bekannte Exponentialgesetz $n = Ne^{-\lambda t}$ gilt nur dann streng, wenn die Anzahl der Atome zur Zeit Null sehr groß ist; bei einer kleinen Zahl N muß das Präparat Schwankungen zeigen. Die mittlere prozentuale Schwankung während eines Zeitraumes ist nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung gleich der reziproken Wurzel aus der Zahl der Atome, die in der betreffenden Zeit bei strenger Gültigkeit des Exponentialgesetzes zerfallen würden. SCHWEIDLER aufgestellte Beziehung ist bisher noch bei keiner genauen Experimentalarbeit benutzt worden. - Einer hochgeladenen Poloniumplatte gegenüber, aber außerhalb der Reichweite der α-Strahlen befindet sich eine halbkugelförmige Elektrode, die durch einen Bronsonschen Widerstand (mittels Polonium ionisierte Luftstrecke) geerdet ist, u. deren Potential gemessen wird. Dazu ist das nicht geerdete Ende des Widerstandes mit dem einen Quadrantenpaar eines hochempfindlichen DOLEZALEKschen Elektrometers verbunden, während das andere zur Kompensation auf fast das gleiche Potential geladen wird. Das Elektrometergehäuse u. der eine Pol der die Nadel ladenden Batterie wird ebenfalls auf diese Kompensationsspannung gebracht. Aus den Bewegungen der sehr unruhigen Nadel während einer Zeit von ca. 10 Minuten, der Empfindlichkeit u. der Kompensationsspannung wird die mittlere prozentuale Schwankung berechnet. Um die Zahl der zerfallenden, wirksamen Atome zu ändern, wird die Poloniumplatte mit verschiedenen Blenden abgedeckt (im Verhältnis 1:100). Die Atomzahl ist dem Sättigungsstrom proportional. Die SCHWEIDLERsche Beziehung bewabrheitet sich ziemlich gut. Die prozentualen Schwankungen sind bei kleinster, die absoluten bei größter Blende am größten. Um die Beobachtungen nutzbar zu machen, muß man das elektrische Elementarquantum oder die pro a-Teilchen erzeugte Zahl der Ionenpaare als bekannt voraussetzen; vor allem aber muß das Elektrometer aperiodisch sein u. eine ganz kleine Kapazität haben, um quantitative Berechnungen zu gestatten. Eine Berechnung des elektrischen Elementarquantums aus den Daten der Vff. gibt einen etwas zu kleinen Wert, der aber von der richtigen Potenz 10-10 ist. Die Methode ist an sich zur Bestimmung geeignet und wird von den Vff. weiter benutzt. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 6. 1-13. 15/1. 1908. [13/12. 1907*.] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Jean Becquerel, Untersuchungen über magneto-optische Erscheinungen in Krystallen und erstarrten Lösungen bei der Temperatur der slüssigen Luft. Zusammenfassende Darlegung der bereits früher (cf. S. 156. 196. 509) erhaltenen Resultate, die im wesentlichen folgende sind: Die Veränderung der Absorptionslinien im magnetischen Feld, zuerst am Xenotim (Ytterspat), der sehr feine Linien besitzt, beobachtet u. als Ausnahmefall angesehen, zeigt sich bei sehr tiefen Temperaturen, die feine Linien auch an anderen Stoffen liefern, als allgemein auftretendes Phänomen. Da die thermische Wrkg. turbulente Bewegungen der Elektronen veranlaßt, so müssen diese durch Abkühlung ausgeschaltet werden, um einen klaren Einblick in die durch Licht veranlaßten Vibrationen zu ermöglichen.

Die Veränderung der Periode der eine Linie erregenden Korpuskeln unter dem Einfluß des Magnetismus erscheint unabhängig von der Temperatur. Die Größe der Linienverschiebung in einem bestimmten Feld stellt sich als eine charakteristische Eigenschaft des oscillierenden Systems dar. Bezüglich der Einzelbeiten sei auf das Original und die früheren Referate verwiesen. (Le Radium 5. 5—17. Jan. [10/1.].)

J. Stark, Zur Energetik und Chemie der Bandenspektra. Im chemischen Atom kann man nach Art der Bindung und Funktion zwei Sorten von negativen Elektronen unterscheiden, die die positive Elektrizität konstituierenden "Ringelektronen" und die Elektronen, welche diese positive Ladung nach außen kompensieren und bei der Ionisation freiwerden. Diese repräsentieren die negativen Valenzstellen des Atoms; der Vf. nennt sie "Valenzelektronen". Die "Ringelektronen" sind den Serienlinien zuzuordnen. Nach der Hypothese des Vfs. werden die Bandenlinien bei der Wiedervereinigung von Valenzelektronen und positivem Atomrest emittiert. Die chemischen Elemente unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich der Zahl der Valenzelektroden, sondern auch hinsichtlich der Stärke der Bindung zwischen Elektron- und Atomrest. Ist ein Valenzelektron nur durch ein Atom gebunden, so nennt der Vf. es "ungesättigt", binden mehrere Atome das Elektron durch Kraftlinien, d. h. sind die Atome indirekt miteinander verbunden, so ist das Valenzelektron "gesättigt". Werden Valenzelektroden durch benachbarte vom Atom abgedrängt, so ist die Bindung "gelockert". Ist die Lockerung groß, so entsteht ohne großen Energieaufwand ein positiv geladenes Molekül u. ein freies Elektron (metallische Dissoziation, metallische Leitfähigkeit). Bei der elektrolytischen Dissoziation treten neutrale Molekeln des Lösungsmittels an Stelle des beim anderen Ion bleibenden, gesättigten Valenzelektrons. Hydratation ist eine Bedingung der Dissoziation, beide sind von Wärmetönungen mit entgegengesetzten Vorzeichen begleitet.

Nach dem Vorstehenden kann es drei Arten von Bandenspektren mit verschiedenen Energien geben, je nachdem ob ein gesättigtes, ungesättigtes oder gelockertes Elektron wieder angelagert wird. Alle Spektra, welche für bestimmte Bindungen in einem Molekül charakteristisch sind (Verbindungsspektra) müssen

hiernach Bandenspektra sein.

Die kleinste Wellenlänge, welche das Valenzelektron bei seiner Wiederanlagerung emittieren kann, läßt sich nach dem Planckschen Elementargesetz aus seiner maximalen potentiellen Energie berechnen. Eine vollständige Bande besteht nach den Entwicklungen des Vfs. aus einer nach Rot u. einer nach Violett abschattierten Bande, wie es in der Tat an den bekannten Cyanbanden gefunden ist. Für die Metalloide zeigt eine Berechnung, daß in Übereinstimmung mit den Beobachtungen die nach Rot abschattierten Banden nicht zu fassen sind, wohl aber die nach Ultraviolett abschattierten. Für die Metalle lassen sich im photographierbaren Spektralgebiet nach Rot abschattierte Banden erwarten. Für CO2, als gesättigte Verb., berechnet sich aus der Bildungswärme als untere Grenze für die Lage des Bandenspektrums 1,9 μ. Die Kante der äußersten Bande ist zu 2,6 μ gefunden! Für W. berechnet sich ein Wert zwischen 0,6 und 1,1 μ, während 0,7 μ gefunden ist. Besitzt eine Verb. unterhalb 0,7 μ ein Bandenspektrum, so kann man vermuten, daß in ihrer Konstitution ungesättigte oder gelockerte Valenzen vorkommen. Die Bandenspektren der gesättigten u. der gelockerten Valenzelektronen sind stets konstitutiv, da die Energie bei der Bindung und Lockerung, also auch die Bildungswärme konstitutiv ist. Sind die Bildungswärmen einer homologen Reihe additiv zusammensetzbar, so sind die ultraroten Absorptionsspektra identisch (von COBLENTZ für die KW-stoffe der Paraffinreihe beobachtet; aus den von THOMSEN angegebenen Bildungswärmen zu schließen!).

Besitzt ein Molekül ein Bandenspektrum unterhalb $0.7~\mu$, so darf man schließen, daß im Molekül gelockerte Valenzelektronen vorkommen. Das gilt z.B. für das

Benzol. Der Vf. nimmt daher keine Doppelbindungen zwischen den C-Atomen an, sondern je eine Valenz jedes C-Atoms trägt ein lockeres Valenzelektron (die Konstitution entspricht so dem BAEYERSchen Schema).

Durch Substitution der H-Atome wird die Lockerung verstärkt, da das Bandenspektrum der gelockerten Valenzen nach Rot verschoben wird. Durch Addition von H-Atomen muß das charakteristische Bandenspektrum verschwinden. Durch Einbau von C, N, NH in das Benzolderivat werden wahrscheinlich noch mehr Elektronen gelockert, so daß weitere Bandenspektren superponiert werden, die nach kürzeren Wellenlängen zu liegen. Die Konstitution der Chinone werden durchgesprochen. Der Vf. kommt zu ähnlichen Folgerungen über die farbengebende Bedeutung der chinoiden Konstitution wie Hantzsch. Hantzschs Umlagerungstheorie der Indicatoren deckt sich mit den spektroanalytischen Folgerungen des Vfs. Moleküle mit Bandenspektren gelockerter Valenzelektronen besitzen kleine Bildungswärmen und können, bezogen auf verbundene Atome endotherm sein. Das ist der Fall.

Absorption des Lichts in den nach Rot hin abschattierten Banden der ungesättigten und gelockerten Valenzelektronen hat Ionisierung und Fluorescenz zur Folge. Bei den nach Ultrarot abschattierten Spektren der gesättigten Valenzelektronen tritt nur Fluorescenz und Dissoziation, keine Ionisierung ein. Für die nach Ultraviolett abschattierten Absorptionsbanden organischer Substanzen ist keine Fluorescenz zu erwarten. Nach der Anschauung des Vfs. dürfen die Bandenlinien — in Übereinstimmung mit der Beobachtung — den n. ZEEMANNschen Effekt nicht zeigen.

Der Vf. gibt zum Schluß folgende Systematik der:

Spektra.

Spektra	Kontin. Spektrum (Röntgenstrahlen)	Linienspektra (Serienspektra) Ringelektroden (nicht abtrennbar)	
Emissionszentren	Freie Elektronen (abgetrennte Valenz- elektronen)		
Träger	Freie Elektronen	Positive Atomionen (ionisierte Elektronenringe)	Neutrale Atome (neutralisierte Elek- tronenringe) in und außen Molekülen

Bandenspektra.

Emissionszentren	Valenzelektronen (abtrennbar)		
	ungesättigte	gesättigte	gelockerte
Träger	Ionisierte Atome, Moleküle	Moleküle	Moleküle

(Physikal. Ztschr. 9. 85-94. 1/2. 1908. [20/12. 1907.] Greifswald.) W. A. Roth-Greifsw.

J. Wolff, Über einige Mineralsalze, welche die Rolle von Peroxydasen spielen können. Ferrosulfat in sehr geringer Menge zu H₂O₂·Lsg. u. Guajactinktur gefügt, bewirkt gleich den Peroxydasen intensive Blaufärbung. Beim Erhitzen von Ferrosulfat mit H₂O₂ verschwindet durch B. von Ferrisulfat diese Eigenschaft. Geringe Mengen von SS. heben die Wrkg. des Ferrosulfats auf, ähnlich wie bei natürlichen Peroxydasen. Ferner haben die Oxydation beschleunigende Eigenschaften gegen-

über den Leukokörpern künstlicher Farbstoffe in Ggw. von H₂O₂ außer dem Ferrosulfat noch Ferrisulfat und Kupfersulfat. Dieselben Salze bewirken in Ggw. von Spuren H₂O₂ auch äußerst schnelle Verflüssigung von Stärke. Das CuSO₄ steht hier in der Wrkg. an der Spitze. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 142—44. [20/1.*].)

LOB.

Jacques Duolaux, Calorimetrische Methode zum Studium langsamer Reaktionen. Das Verf. des Vf. besteht im wesentlichen in der Anwendung eines DEWARschen Gefüßes, daß sich in einem Thermostaten befindet, mit dessen Temperatur die Anfangstemperatur des Reaktionsgemisches übereinstimmt. Es wird die Temperatursteigerung im Calorimetergefäß direkt beobachtet u. aus ihr nach Anbringung der nötigen Korrektionen (cf. Original) der Calorienwert berechnet. Vf. hält sein Verf. für besonders geeignet zur Verfolgung natürlicher katalytischer oder enzymatischer Rkk. Als Beispiel wird die Zers. von H₂O₂ durch kolloidales Ferrihydrat gegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 120—23. [20/1.*].)

Anorganische Chemie.

J. H. Kastle und J. S. Mc Hargue, Über die Verbrennung des Schwefels in Luft und Sauerstoff. Zwecks Prüfung der Wirkungsweise der schwesligen Säure als Konservierungsmittel bestimmten die Vff., ob SO, das einzige Verbrennungsprod. des S ist, oder ob auch SO₈ hierbei gebildet wird. Sie brachten krystallisierten, dann zweimal destillierten S in einem Porzellanschiffchen in eine Verbrennungsröhre aus Jenaer Glas, verbanden letztere mit 5 DRECHSELschen Absorptionsflaschen, von denen die 4 ersten mit 1/10-n. Jodlsg., die letzte mit 2% iger KJ-Lsg. gefüllt waren, setzten daran eine Saugflasche, leiteten oder saugten durch das Rohr O oder Luft und erhitzten unter besonderen Vorsichtsmaßregeln. Nach beendeter Verbrennung sammelten sie den Inhalt der Röhre u. der Flasche in einem Meßkolben, füllten mit den Waschwässern von Röhre und Absorptionsflaschen bis zur Marke auf, titrierten einen aliquoten Teil mit 1/10-n. Na, S2O8-Leg., berechneten daraus die entwickelte Menge SO2, fügten einige Tropfen Phenolphthalein zu und bestimmten die gesamte Acidität aus 2HJ + H2SO4 (beide nach J2 + SO4 + H2O = 2HJ + H₂SO₄) + SO₃ mittels ¹/₁₀-n. NaOH und berechneten aus der gefundenen Menge SO, die bei ihrer Oxydation gebildete Acidität; die Differenz aus der gefandenen und der so berechneten Acidität ist dann auf die B. von Schwefelsäureanhydrid zurückzuführen und so die Menge des letzteren zu berechnen.

Aus ihren Resultaten, die in guter Übereinstimmung mit denen von HEMPEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1455; C. 90. II. 117) stehen, läßt sich schließen, daß mit O 2,76% des S zu SO₈ verbrennen, mit Luft 2,5 mal soviel als mit O; Feuchtigkeit, Trocknen und bedeutendere Mengen von CO₂ sind praktisch ohne Einfluß auf die Verbrennung in Luft, Feuchtigkeit von gar keinem, CO₂ von geringem Einfluß auf die Verbrennung in O. Die gesteigerte B. von SO₃ mit Luft gegenüber der mit O ist auf die Anwesenheit von N zurückzuführen; eine Verminderung an diesem hat auch ein Sinken der SO₃-Bildung zur Folge. N wirkt also hier als O-Überträger; die vermehrte B. von SO₃ durch Luft könnte durch die B. kleiner Mengen höherer Stickoxyde erklärt werden. (Amer. Chem. Journ. 38. 465—75; Oktober 1907. Division of Chem. Hyg. Lab., U. S. Public Health and Marine Hospital Service, Washington.)

A. Gutmann, Über die Einwirkung von Carbonaten auf Tetrathionate. (V. Mitteilung; IV. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3614; C. 1907. II. 1584.) Die Zers. von Tetrathionaten mit Carbonaten oder NH_s verläuft in anderer Weise als

mit verd. Ätzlaugen; es bildet sich neben Thiosulfat unter Entw. von CO₃ Sulfat und nur beim Na₂CO₈, nicht beim K₂CO₈, in sehr geringer Menge Sulfit; Sulfid trat niemals auf. Das Tetrathionat gibt, seinem Hydroperoxydcharakter entsprechend, 1 Mol. O ab, und es wird ein S-Atom von niedriger Wertigkeit durch ein intramolekulares, labiles O-Atom zu höherwertigem S-Atom oxydiert; vor der Einw. von Soda sind 8S von 6-Wertigkeit und 8S von 2-Wertigkeit, nach der Einw. 9S von 6-Wertigkeit und 7S von 2-Wertigkeit vorhanden:

$$4 \text{Na}_{2} \text{S}_{4} \text{O}_{6} + 5 \text{Na}_{2} \text{CO}_{3} = 7 \text{Na}_{2} \text{S}_{2} \text{O}_{3} + 2 \text{Na}_{2} \text{SO}_{4} + 5 \text{CO}_{2};$$

$$0 \text{oder: } 4 \text{S}_{4} \text{O}_{5} = 7 \text{S}_{2} \text{O}_{2} + 2 \text{SO}_{3};$$

$$0 \text{S} \text{S} \text{O}_{0} \text{S} \text{S} \text{O}_{0} \text{S} \text{S} \text{O}_{0} + 2 \text{SO}_{3};$$

$$0 \text{S} \text{S} \text{O}_{0} \text{S} \text{S} \text{O}_{0} \text{S} \text{S} \text{O}_{0} + 2 \text{SO}_{3};$$

$$0 \text{S} \text{S} \text{O}_{0} \text{S} \text{S} \text{O}_{0} \text{S} \text{S} \text{O}_{0} + 2 \text{SO}_{3};$$

$$0 \text{S} \text{S} \text{O}_{0} \text{S} \text{S} \text{O}_{0} \text{S} \text{S} \text{O}_{0} + 2 \text{SO}_{3};$$

$$0 \text{S} \text{S} \text{O}_{0} \text{S} \text{S} \text{O}_{0} \text{S} \text{S} \text{O}_{0} + 2 \text{SO}_{3};$$

$$0 \text{S} \text{S} \text{O}_{0} \text{S} \text{S} \text{O}_{0} \text{S} \text{S} \text{O}_{0} + 2 \text{SO}_{3};$$

Bei der Einw. der Erdalkalicarbonate auf eine Natriumtetrathionatlsg. erhielt der Vf. eine schwach gelbliche Reaktionsflüssigkeit, in welcher eine schwefelhaltige

Vf. nicht die B. von Trithionat unter Abscheidung von S (KESSLER, POGGEND. Ann. 74. 253), sondern die Entstehung von Na₂SO₄ und SO₂ unter Abscheidung von S nach: Na₂S₄O₆ = Na₂SO₄ + SO₂ + S₂.

Im experimentellen Teil beschreibt der Vf. die Einw. von Natriumcarbonat, Lithiumcarbonat, von Ammoniak und von Calcium-, Strontium- und Bariumcarbonat auf Natriumtetrathionat, sowie von Kaliumcarbonat auf Kaliumtetrathionat, worüber auf das Original verwiesen sei. Hervorgehoben sei, daß die mit Nitroprussidnatriumlsg. versetzte, sehr schwach gelblich gefärbte Tetrathionatlsg. auf Zusatz von Sodalsg. (nicht aber NaOH) bei gewöhnlicher Temperatur besonders im Sonvenlichte in wenigen Stunden schön grün wird, die grüne Lsg. sich im Dunkeln wieder entfärbt, die farblose Lsg. sich im Sonnenlichte wieder grünt etc. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 300—7. 8/2. [6/1.].)

E. Warburg u. G. Leithäuser, Über die Analyse der Stickoxyde durch ihre Absorptionsspektra im Ultrarot. N_2O in kleinen Konzentrationen ist schwer nachzuweisen, bei höheren Oxyden liegt eine Verwechslung mit Ozon nahe. Doch besitzt Ozon u. jedes Stickoxyd im Ultrarot, zwischen 2,7 u. 7 μ einen intensiven u. charakteristischen Absorptionsstreifen. Die Vff. nehmen die Absorptionsspektra mit einem Spiegelspektrometer mit Flußspatprisma, einem Vakuumbolometer u. Panzergalvanometer auf. Die Gase werden bei verschiedenen Schichtdicken und Partialdrucken untersucht. Die Absorptionsmaxima sind so gelegen, $(N_2O_5, 5,81, \mu, N_2O_4,45, \mu, NO_3, 6,11, \mu, O_3, 4,74, \mu)$, daß O_3 , N_2O u. N_2O_5 nebeneinander nachgewiesen werden können, ebenso N_2O u. NO_2 . Durch Beobachtung bei verschiedenen Temperaturen können in dem Spektrum des " NO_3 " die Linien dem NO_2 , bezw. N_2O_4 zugewiesen werden. N_2O_4 absorbiert bei $5,7, \mu$. Die Empfindlichkeit der spektralanalytischen Rk. ist am größten für N_2O_6 , etwas kleiner für NO_2 u. N_2O_7 , klein für O_3 u. NO_8 .

Die Vff. wenden die Analysenmethode auf die durch Funken von atmosphäri-

scher Luft entstandenen Gemenge an. Bei der Ozonisierung in der Siemensschen Röhre bildet sich neben Ozon auch N₂O₆ u. N₂O. Das Verhältnis zwischen N₂O₆ u. O₃ ist ca. 0,02: 1, das von N₂O zu O₃ 0,024: 1. Bei der ozonlosen Oxydation durch den Strom der Elektrisiermaschine zwischen Platinelektroden entsteht neben NO₂ auch N₂O. Aus NO₂, das in reinem Stickstoff gel. ist, bildet die stille Entladung in der Siemensschen Röhre N₂O. Durch die Wrkg. des Lichtbogens auf trockene atmosphärische Luft zwischen Pt-Elektroden (Wechselstrom von ca. 2000 Volt) bildet sich nur NO₂, bezw. N₂O₄. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 148—53. 6/2. Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. W. Browne und F. F. Shetterly, Über die Oxydation des Hydrazins. II. (Vgl. Journ. Americ Chem. Soc. 29. 1274; C. 1907. II. 1772.) JANNASCH u. JAHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1576; C. 1905. I. 1546) haben gezeigt, daß KJO₃ und KBrO₃ in alkal. Legg. durch Hydrazinsulfat leicht reduziert werden, KClO₃ dagegen nur in beschränktem Umfange. Wird KClO₃ bei Ggw. von H₂O₂ und HNO₃ mit Hydrazinsulfat behandelt, so werden beträchtliche Mengen HN₃ gebildet. JANNASCH u. JAHN haben dieses Resultat stillschweigend auf die Einw. von HNO₃ auf Hydrazinsulfat zurückgeführt. Vff. beschreiben nun in der vorliegenden Abhandlung Verss. über die Einw. von KClO₃, KBrO₃, KJO₃, Cl, Br u. J auf Hydrazinsulfat, durch welche festgestellt werden sollte, ob und in welchen Mengen Stickstoffwasserstoffsäure als Reaktionsprod. bei diesen Rkk. auftritt. Die Unters. führte zu den folgenden Resultaten:

Wirkt KCl, oder KBrO, auf Hydrazinsulfat bei Ggw. von H, SO, ein, so wird das Hydrazin nicht vollkommen zu N, und W. oxydiert. Es tritt eine sekundäre, der Gleichung: 2N₂H₄ + 20 = HN₃ + NH₃ + 2H₂O entsprechende Rk. auf. Beim KClO₈ betragen die höchsten Ausbeuten 22,44%, HN₈ u. 48,76%, NH₈, beim KBrO_s 6,68% HN_s und 9,77% NH_s. Beim KJO_s konnte unter entsprechenden Bedingungen die B. von HNa oder NHa nicht beobachtet werden. Die Menge der gebildeten HNs verringert sich demnach mit steigendem Atomgewicht des Halogens. - Bei der Einw. der freien Halogene auf Hydrazinsulfat konnte in jedem Falle nur wenig HN, beobachtet werden. Durch Cl wird sowohl in saurer, als auch in alkal. Lsg. eine kleine Menge der S. gebildet, durch Br Spuren in alkal., aber nicht in saurer Lsg., während bei der Einw. von J weder in alkal., noch in saurer Lsg. HNa entsteht. Die geringe Tendenz der freien Halogene, Hydrazinsulfat in HNa überzuführen, verringert sich demnach gleichfalls mit steigendem Atomgewicht des Halogens. Die maximalen Ausbeuten an HN₃ und NH₃, die in einer Reihe von Verss. mit KClOs, KBrOs und KJOs bei Ggw. von H2SOs und Ag2SOs erhalten wurden, sind folgende: beim KClO₃ 13,32%, HN₃, 16,96% NH₃; beim KBrO₃ 11,65% HN₈, 27,42%, NH₈; beim KJO₃ 11,16% HN₈, 16,16% NH₈. Der steigernde Einfluß des Ag₂SO₄ auf die Ausbeute an HN₈ schwankt demnach mit dem Atomgewicht des Halogens. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 53-63. Jan. 1908. [Okt. 1907.] CORNELL-Univ.)

William A. Noyes, Die Auswahl der wahrscheinlichsten Werte für ein Atomgewicht: Das Atomgewicht des Wasserstoffs. Bei der Berechnung der Atomgewichte
empfiehlt Vf., in der folgenden Weise zu verfahren. Der durch die zuverlässigsten
Bestst. ermittelte Wert wird als Grundlage für die Berechnung gewählt. Von den
übrigen Werten wird den Werten, die mit den von einem anderen Experimentator
ermittelten übereinstimmen, eine größere Bedeutung beigemessen, als den mit diesen
nicht übereinstimmenden Werten eines Dritten und ein Wert, der wesentlich von
den Bestst. mehrerer anderer Experimentatoren abweicht, wird vollkommen verworfen. Die zurückbleibenden Werte werden nach der Größe ihrer wahrschein-

lichen Fehler geordnet u. jedes Ergebnis, dessen wahrscheinlicher Fehler mehr als 5 mal so groß ist, als der kleinste wahrscheinliche Fehler ausgeschlossen. Bleibt auf diese Weise nur die Best. eines einzelnen Experimentators übrig, so hält Vf. für die Bewertung der von diesem ermittelten Werte den "mittleren" Fehler für eine sichere Basis für die Berechnung als den "wahrscheinlichen" Fehler. Nachdem auf diese Weise die vertrauenswürdigsten Versuchsergebnisse ermittelt worden sind, wird bei der Auswahl der den Bestst. zugrunde liegenden Verhältnisse in der gleichen Weise verfahren. Für ein gegebenes Atomgewicht werden nur solche Verhältnisse bei der Berechnung berücksichtigt, bei denen die Unsicherheit der Werte das gewählte Atomgewicht weniger als 5 mal so stark beeinflußt, als bei irgendeiner anderen Vereinigung der Verhältnisse. In den meisten Fällen führt dies zu einer Vereinigung von Verhältnissen, die einen direkten Vergleich mit Sauerstoff, Silber oder einem der Halogene gestatten.

Vf. zeigt, daß bei Anwendung dieser allgemeinen Regel auf das Atongewicht des Wasserstoffs alle früheren Bestst. außer der von Morley u. der neuesten Best. des Vfs. (S. 599) ausscheiden, weil ihr wahrscheinlicher Fehler mehr als 5 mal so groß ist, als der wahrscheinliche Fehler der Bestst. von Morley u. vom Vf. Der Endwert, der sich aus den Resultaten dieser beiden Autoren berechnet, ist 1,00775. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 4—8. Jan. Urbana. Univ. of Illinois.) Alexander.

William A. Noyes und H. C. P. Weber, Das Atomgewicht des Chlors. Das Verhältnis der Atomgewichte Sauerstoff: Chlor ist von besonderer Bedeutung, weil eine große Anzahl der Atomgewichte direkt oder indirekt auf das Atomgewicht des Chlors gegründet ist. Während der letzten Jahre ist eine Anzahl von At. Geww. auf Grund des von RICHARDS und WELLS (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 489; C. 1905. II. 16) ermittelten Verhältnisses Ag: Cl unter der Annahme berechnet worden, daß das Verhältnis Ag: 0 = 107,93:16 richtig ist. Guye und Teb-Gazarian (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 411; C. 1906. II. 1238) haben auf eine Fehlerquelle bei dem Chloratverhältnis von STAS hingewiesen, bei deren Berücksichtigung der Ag-Wert sich auf 107,89 erniedrigt. Diesem Ag-Werte entspricht auch der neuerdings angenommene N-Wert 14,01, und neuere Unterss. von RICHARDS u. FORBES (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 808; C. 1907. II. 672, und RICHARDS und JONES, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 826; C. 1907. II. 673), die im Verlauf der vorliegenden Unterss. der Vff. veröffentlicht wurden, deuten gleichfalls darauf hin, daß der Ag-Wert 107,93 zu hoch ist. Ein direkter Vergleich zwischen Wasserstoff und Chlor ist bisher nur von DIXON und EDGAR (Chem. News 91. 263; C. 1905. II. 380) ausgeführt worden. Die Möglichkeit, in dem bei der Ermittlung des Verhältnisses H:O benutzten App. (vergl. S. 599) direkte Bestst. des Verhältnisses H:Cl vorzunehmen, hat die Vff. veranlaßt, dieses Verhältnis neu zu bestimmen. Die angewandte Methode ermöglicht nicht nur einen direkten Vergleich zwischen H und Cl, sondern schließt auch das Prinzip der vollständigen Synthese unter Bestst. der Gewichte sämtlicher reagierender Substanzen und Reaktionsprodd. ein. Sie besteht im wesentlichen darin, daß H in Palladium absorbiert und Chlor in Form von Kaliumplatinchlorid angewendet wird. H aus dem Palladiumrohr wird über erhitztes K, PtCl6 geleitet, das sich in einem anderen Teile des App. befindet. Er entzieht dabei dem K. PtCl. Cl, mit dem er sich zu HCl vereinigt. Der gebildete HCl wird in einem dritten Teile des App. kondensiert und gewogen. Auf diese Weise konnte das Gewicht des angewandten H, das Gewicht des dem K, PtCle entzogenen Cl und das Gewicht der gebildeten HCl ermittelt werden. Bei der Darst. des H wurde in der gleichen Weise verfahren, wie bei Ermittlung des Verhältnisses H: O (S. 599). Betreffs der bei der Reinigung der Materialien und bei der Ausführung der Verss, angewandten Vorsichtsmaßregeln sei auf das Original verwiesen.

Der Wert für das At.-Gew. des Chlors, der sich aus den Verss. der Vff. ergibt, ist 35,184, mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,0013$ (H = 1), der Wert für das Mol.-Gew. des HCl 36,184, $\pm 0,0012$ (H = 1). Auf die O-Basis berechnet, wird der Wert für Cl 35,452, wenn H = 1,00762 (Morleys Wert) und 35,461, wenn H = 1,00787 (Noyes neuer Wert, S. 599) ist. Die Mittelwerte müssen zurzeit als die wahrscheinlichsten angesehen werden. Diese sind 35,457 für Cl u. 107,88 für Ag.

In 11 Verss. hatten sich 6,41925 g H mit 225,86017 g Cl vereinigt und 232,27288 g HCl gegeben. Die Werte, die sich aus diesen Zahlen berechnen, sind 35,1846 und 36,1838. Bei 7 dieser 11 Verss. war ein scheinbarer Gewichtsverlust vorhanden, bei 4 eine scheinbare Zunahme. Der Gesamtverlust beträgt 1 auf 35000. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 13—29. Jan. Washington. D. C. Chem. Lab. of the Bureau of Standards.)

H. C. P. Weber, Darstellung von Platinchlorwasserstoffsäure durch Elektrolyse von Platinschwarz. Bei der Best. des At. Gew. des Chlors (vgl. das vorst. Ref.) war es erforderlich, beträchtliche Mengen HNOs-freier Platinchlorwasserstoffsäure darzustellen. Wird Pt in Königswasser gel., so ist es sehr schwierig, die letzten Spuren HNOs durch Verdampfen zu entfernen. Wird zur Verdampfung konz. HCl ververwendet, so sind beträchtliche Mengen S. erforderlich, während beim Eindampfen mit W. die Gefahr einer bydrolytischen Spaltung und eine dadurch hervorgerufene Verunreinigung des Chlorplatinats mit Oxychlorplatinaten besteht. Vf. hat diese Schwierigkeiten auf die folgende Weise überwunden. Platinspäne oder Platinschwamm werden in Königswasser gelöst. Der Säureüberschuß wird durch Neutralisation oder Verdampfen entfernt u. die Pt-Leg. mit Zn oder besser mit Alkaliformat reduziert. Die Lsg. wird vom ausgefällten Pt dekantiert u. letzteres durch Erwärmen mit etwas verd. HCl von Fe befreit. Das Pt wird dann in den Anodenraum eines für diesen Zweck besonders konstruierten Elektrolysierapp, gebracht, dort mit verd. HCl vollkommen ausgewaschen, mit konz. HCl überschichtet u. das Pt durch einen Strom von 8-10 Atm. u. ca. 120 Volt Spannung in Lsg. gebracht. Der App., dessen Einzelheiten aus der Beschreibung und Abb. des Originals zu ersehen ist, sind so eingerichtet, daß die gebildete H,PtCla-Leg. während der Elektrolyse tropfenweise ausfließt, während die HCl im erforderlichen Maße ergänzt wird. Durch einen Strom von 8 Atm. werden in 11/2 Stdn. 64 g Pt, nahezu die theoretische Menge, gelöst. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 29-31. Jan. Chem. Lab. of the Bureau of Standards.) ALEXANDER.

George Mc Phail Smith, Bemerkungen zu der Arbeit von Max v. Wogau: Die Diffusion von Metallen in Quecksilber (Ann. der Physik [4] 23. 395; C. 1907: II. 514). v. Wogau hat für verschiedene in Hg gel. Metalle den Diffusionskoeffizienten pro g bestimmt und eine gewisse Abhängigkeit vom periodischen System gefunden. Es ist jedoch rationeller, die Diffusionskoeffizienten pro gel. g Atomgewicht miteinander zu vergleichen. Die Umrechnung ergibt, daß sämtliche Werte sich auf zwei stetige, mit wachsendem Atomgewicht fallende Kurven anordnen lassen, von denen die erste alle Metalle enthält, die sich mit Hg verbinden können, nämlich die Alkalien, Erdalkalien, Thallium und Gold, während die Werte für Zn, Cd, Sn u. Pb auf einer zweiten, ebenfalls stetigen Kurve liegen. Bemerkenswerterweise hat v. Wogau nur bei den Werten der ersten Kurve Übereinstimmung von Theorie und Beobachtung gefunden. (Ann. der Physik [4] 25. 252—56. 7/2. 1908. [28/11. 1907.] Univ. of Illinois, Urbans.)

R. W. Wood, Über die Existenz von positiven Elektronen im Natriumatom. Die

Schwingungszentren, welche die Spektrallinien aussenden, müssen dem ZEEMANschen Effekt gemäß als negativ geladene Korpuskeln aufgefaßt werden. Als weiterer Beweis hierfür ist die Drehungsrichtung aufzufassen, welche die Polarisationsebene für Wellenlängen nahe der D-Linie des Na-Dampfes im Magnetfelde erfährt. Einige der Absorptionslinien des Natriumdampfes drehen jedoch, wie der Vf. nunmehr mit sehr verfeinerten Hilfsmitteln nachweist, die Polarisationsebene im entgegengesetzten Sinne, so daß man auch die Anwesenheit positiv geladener Schwingungszentren im Natriumatom annehmen muß. (Philos. Magazine [6] 15. 274—79. Febr.)

Gregory Paul Baxter und Francis Newton Brink, Die spezifischen Gewichte der Jodide des Natriums, Kaliums, Rubidiums, Caesiums, Calciums, Strontiums und Bariums. Die D.D. der Chloride und Bromide der Alkali- u. Erdalkalimetalle sind schon genau bestimmt worden (Landolt — Börnstein — Meyerhoffee). Vff. berichten über genaue Bestst. der D.D. der Jodide dieser Elemente. D. des Lithium-jodids ist schon früher von Baxter (Amer. Chem. Journ. 31. 558; C. 1904. II. 14) bestimmt worden. Betreffs der Einzelheiten der mit großer Sorgfalt ausgeführten Bestst. sei auf das Original verwiesen. Es wurden gefunden für D²⁵4. NaJ 3,665, KJ 3,115, RbJ 3,438, CsJ 4,510, CaJ, 3,956, SrJ, 4,549, BaJ, 5,150. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 46—53. Jan. 1908. [5/11. 1907.] Cambridge. Mass. Chem. Lab. of Harvard Coll.)

J. D'Ans, Ammoniumsyngenit. (Vgl. D'Ans, ZEH, S. 442.) Der Vf. führte eine direkte Wasserbest. in möglichst reinem Ammoniumsyngenit aus, ohne diesen vorher einem zersetzenden Waschprozeß unterworfen zu haben. Er saugte reinen Syngenit scharf ab, preßte in einer hydraulischen Presse auf einige tausend Atmosphären, pulverte den Salzkuchen und preßte nochmals zwischen Filtrierpapier. Es zeigte sich, daß aus dem Syngenit bei etwa 125° W. in gut nachweisbaren Mengen austritt, bei 1700 kann es in kurzer Zeit vollständig entfernt werden, bei 2500 entweicht auch schon (NH4)2SO4; nach Verlust des W. behält der Syngenit Krystallform und fast vollständig auch den Seidenglanz bei. - Bei den analytischen Bestst. entwichen im Exsiccator 0,80%, H₂O der zurückgebliebenen Mutterlauge, bei 170° 6,02°/0 H₄O und beim Glühen 47,66°/0 (NH₄)₄SO₄, beide im vorgetrockneten Salz; danach ist zweifellos, entgegen BELL und TABER (Journ. of Physical Chem. 11. 492; C. 1907. II. 1892), der Ammoniumsyngenit CaSO₄·(NH₄)₂SO₄·H₂O analog dem Kalium- und Rubidiumsyngenit zusammengesetzt. Dies wird auch bestätigt dadurch, daß scharf abgesaugter, mit absol. A. verriebener, abgesaugter u. mit Å. gewaschener Ammoniumsyngenit ein Molverhältnis H,O: CaSO, = 1:1 zeigt, weiter durch die SO. Best. in der hydraulisch gepreßten u. vorgetrockneten Probe. Mit der Methode des Auswaschens mit etwa 50% igem A., dann mit reinem A. u. schließlich mit A. hat der Vf. fast stets gute Ergebnisse erzielt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 187-89. 8/2. [11/1.] Darmstadt. Chem. Inst. der Techn. Hochsch.) BLOCH.

A. Dufour, Über einen außergewöhnlichen Fall des Phänomens von Zeeman. Man kennt bis jetzt noch keine aus einem glühenden Dampf oder Gas gebildete Lichtquelle, welche im magnetischen Felde Zirkularschwingungen entgegen der Regel zeigt, daß die Zirkularschwingung, deren Wellenlänge kürzer ist, als die des ursprünglichen Strahles, in dem Sinne des das Feld erzeugenden Stromes sich darstellt. Vf. findet einen solchen Ausnahmefall im glühenden Dampf von reinem Calciumfluorid. Die im magnetischen Feld auftretenden Zirkularschwingungen stimmen mit der Hypothese der Existenz positiver Elektronen überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 118—20. [20/1.*].)

- R. W. Wood, Anomale magnetische Rotationsdispersion von Neodym. Es ist bisher noch nicht sicher festgestellt worden, ob bei den seltenen Erden eine anomale Dispersion der magnetischen Rotationspolarisation eintritt oder nicht. Der Vf. hat diese Erscheinung nunmehr mit Hilfe eines starken Magnetfeldes für dünne Schichten amorphen Neodymnitrats sichergestellt. Die Anomalie ist dieselbe wie bei Natriumdampf, d. h. die Rotation wächst rasch, wenn man sich dem Absorptionsband von der Seite der kurzen Wellenlängen her nähert. Die Einzelheiten der Unters. habe im wesentlichen physikalisches Interesse. (Philos. Magazine [6] 15. 270—74. Febr.) SACKUR.
- R. J. Meyer u. Kurt Rötgers, Die Dissoziationstemperaturen der Manganoxyde MnO, und Mn, O, in Luft und Sauerstoff. Es wurden für die Übergänge MnO₂ ⇒ Mn₂O₃ ⇒ Mn₂O₄ die Temperaturen bestimmt, bei denen der Dissoziationsdruck des O gleich dem äußeren wird (Dissoziationstemperaturen). Als Ausgangsmaterial diente MnO2, das aus Mn(NO3), durch längeres Erhitzen auf 500° erhalten worden war. Es stellte sich dabei heraus, daß bei dieser Temperatur des MnO. noch durchaus beständig ist. Für die Erhitzung bis auf 600° wurde ein kleiner Widerstandsofen, darüber hinaus ein HERAEUSscher benutzt. Diese Temperatur wurde mit einem Pyrometer von LE CHATELIER bestimmt und an einem Millivoltmeter abgelesen. Das Gleichgewicht konnte von beiden Seiten erreicht werden. Eine Kontrolle lag in der jodometrischen Messung des O in dem erhitzten Prod. MnO, zeigte bis 530° keine Gewichtsabnahme, dann aber trat sie langsam ein, und in 86 Stunden war Gleichgewicht erreicht mit 8,3% Verlust, was genau dem Übergang MnO, --> Mn,O, entspricht Diese Verb. erwies sich bis 140° vollständig beständig. Dann erfolgt der Übergang in Mn₃O4 innerhalb 12 Stunden. Bis auf 1300° fand keine weitere O-Abgabe statt. Bei Verss. zur Rückverwandlung von Mn₃O₄ in Mn₂O₆ in Luft trat zwischen 530-960° keine Gewichtszunahme ein. Es ist aber bekannt, daß die Umwandlung MngO4 in MngO8 leicht gelingt, wenn das Oxyduloxyd durch Reduktion des MnO, im H, dargestellt worden ist. Ein höherer Gehalt von Mn₃O₄ an O₅ ist auf ungenügendes Glühen zurückzuführen. — Erhitzt man Mo₂O₃ oder MnO₂ in Sauerstoff auf 1090° so bildet sich Mn₂O₄. Ließ man es an der Luft erkalten, so nahm es keinen Sauerstoff auf, wohl aber ging es ganz in Mn,O, über, wenn man es im Ofen unter Durchleiten von O, erkalten ließ. Dieser Übergang ist zuerst von SCHNEIDER (POGG. Ann. 107. 605) beobachtet worden. (Ztschr. f. anorg. Chem. 57. 104-12. 25/1. 1908. [12/12. 1907.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) MEUSSER.

Italo u. Lilio Bellucci, Über die Schwefelverbindungen von Nickel und Kobalt. Vff. ziehen aus ihren Unterss. folgende Schlüsse: Beim Schmelzen bei höherer Temperatur mit Schwefel und Alkali kann man vom Nickel zwei Sulfosalze, 3 NiS, K.S und 4 NiS, BaS, vom Kobalt dagegen nur das Sesquisulfid, Co. S., gewinnen. Das Nickel vermag also nicht, auch unter den verschiedensten Bedingungen, Sulfide und Sulfosalze des dreiwertigen Nickels zu geben, wie es andere dreiwertige Elemente, insbesondere z. B. Kobalt und seine Homologen Rhodium und Iridium tun. Das freie Sulfid NiS, ist nicht bekannt, entsprechend der Abnahme der Beständigkeit der tetravalenten Form vom Platin zum Palladium zum Nickel; ebenso ist nur vom Platin, nicht aber vom Pd und Ni, die Form M.S. bekannt. Das Nickel verbält sich also auch in bezug auf seine S-Verbb. in vollkommener Übereinstimmung mit seinen Homologen Pd und Pt - dem Salz 3 NiS, K2S entspricht z. B. die Verb. 3PdS, K,S -, wie andererseits in den S-Verbb. des Co, ebenso wie in denen von Rhodium und Iridium, die dreiwertige Form vorherrscht. Jedenfalls bestütigen diese Unterss. die Stellung des Nickels im periodischen System hinter dem Kobalt und vor dem Kupfer.

Experimenteller Teil. I. Schmelzen mit Ni-Verbindungen. Unter den verschiedensten Bedingungen entstand immer beim Schmelzen von Nickeloxyd, sulfat, -carbonat etc. mit überschüssigem Alkalicarbonat im Perrotschen Ofen bei Temperaturen zwischen Rot- u. Weißglut in verschiedener Ausbeute, am günstigsten bei 1 Tl. NiSO₄, 6 Tln. S und 6 Tln. K₂CO₈, das von R. Schneider (Journ. f. prakt. Ch. 10. 55) beschriebene Salz 3 NiS, K₂S, glänzende Krystallblättchen, die sich mit W., das dabei alkal. Rk. annimmt, hydrolysieren, ohne die Krystallform einzubüßen. Diese Formel ist nicht in NiS₂, Ni₂S, K₂S aufzulösen, da, entgegen Schneider, NiS, wasserfrei oder in der Hydratform, krystallisiert oder amorph, im H-Strom leicht, auch bei nicht zu hoher Temperatur, zu Ni reduziert wird. Auch trifft die Annahme Schneiders nicht zu, daß gemäß der Formel:

$$NiS_{2}$$
, $Ni_{2}S$, $K_{2}S + H_{2} = H_{2}S + K_{1}S + Ni_{2}S + NiS$

nur 1/4 des Gesamt-S als H2S entwickelt wird, vielmehr schwankt die S-Menge je nach Dauer und Stärke des Erhitzens, und im Rückstand ließ sich metallisches Nickel nachweisen. Die Angabe von Fellenberg (Pogg. Ann. 50. 61), daß er durch Schmelzen von Nickeloxyd mit Schwefel und K, CO, NiS, erhielt, konnte nicht bestätigt werden; das Disulfid NiS, ist daher aus der Literatur zu streichen. - Vff. erhielten noch durch Erhitzen von 1 Tl. NiCl, (Hydrat), 6 Tln. BaO und 6 Tln S bei Weißrotglut das Salz 4NiS, BaS, dunkelrote Kryställchen, l. in w. konz. HCl. - II. Schmelzen mit Co-Verbindungen. Unter den verschiedensten Bedingungen entstand immer nur, statt eines Sulfosalzes, das bereits von FELLEN-BERG, sowie von SCHNEIDER (l. c.) erhaltene Co. S. in glänzenden, stahlgrauen Krystallen, sehr beständig gegen W.; beim Glühen im Röhrchen ein Sublimat von Schwefel liefernd. Am besten erhält man es beim mehrstündigen Schwelzen bei Rotglut eines Gemisches von CoCO₈ (1 Tl.), S (6 Tln.) und K₂CO₈ (6 Tln.). Einmal wurde bei längerem Erhitzen auf Weißrotglut ein Prod. nahe der Zus. Co3S4 erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 18-29. 5/1. Rom. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Herman Schlundt und Richard B. Moore, Ein anomales Verhalten in der Radioaktivität einiger Uranverbindungen. Die Trennung des U u. des UX mittels Ammoniumcarbonat nach CROOKES hängt vom Titer der (NH₄)₂CO₃-Legg. ab. Die Methoden der Vff. (Philos. Magazine [6] 12. 393; C. 1906. II. 1476) sind sicherer. UX ist in einer verd. Leg. von (NH₄)₂CO₃ einigermaßen unl., in einer konz. ist cs l. Fällt man eine fast gesättigte Uranylnitratleg. mit h. 4 n. (NH₄)₂CO₃, so wächst die Aktivität des gefällten Uranylammoniumcarbonats häufig unregelmäßig unter Dunklerwerden des Nds. Die Vff. finden, daß Aktivitätszunahme u. Gewichtsverlust (CO₂, H₂O, NH₆) einander proportional sind.

Aus der Abnahme der Reihenwerte der vom Radium ausgehenden α-Teilchen beim Durchgang durch verschiedene Stoffe schlossen Brage u. Kleemann, daß das "Hemmungsvermögen" einer Verb. eine additive atomistische Eigenschaft ist; das des Atoms ist der Wurzel aus dem At.-Gew. angenähert proportional. Bei den Verss. der Vff. erhöht ein Gewichtsverlust von 37—47°/₀ die Aktivität des Rückstandes auf das Zwei- bis Zweieinhalbfache. Also muß das spezifische Hemmungsvermögen des Glühverlustes den des Rückstandes weit übersteigen. In der Tat berechnet sich das Hemmungsvermögen des verlorenen Materials zu 74°/₀ des anfänglichen Moleküls. Berechnet man die Aktivität unter der Annahme, daß die Änderung der Aktivität mit dem Gewichtsverlust einem logarithmischen Gesetz folgt, u. das spezifische Hemmungsvermögen der ausgestoßenen Elemente der Wurzel aus ihren At.-Geww. umgekehrt proportional ist, so kann man die beobachtete Aktivitätsänderung angenähert darstellen. Das Gleiche gilt für Uranylacetat u. Uranyl-

nitrat. Die Methode erlaubt also, das Hemmungsvermögen von flüchtigen Bestandteilen der Uranverbb. festzustellen. (Physikal. Ztschr. 9. 81—84, 1/2, 1908. [24/11, 1907.] Columbia Miss. Univ. of Missouri und Indianopolis Ind. BUTLER College.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Henry Wilde, Über das Atomgewicht des Radiums. Der Vf. hat früher aus der Betrachtung der DD. und Atomgewichte der Alkali- und Erdalkalimetalle geschlossen, daß das Radium etwa die D. 5 und das Atomgewicht 184 haben müßte (Manchester Literary und Philosophical Soc. 51. Nr. 2). Er hat nunmehr Atomgewichtsbestst. nach den Methoden von Marignac u. Dumas ausgeführt u. findet für Radiumchlorid, daß 1 Tl. Ag 1,176 Tln. RaCl, entsprechen; daraus berechnet sich das Atomgewicht des Ra tatsächlich zu 2 × 92 = 184. Wenn noch ein höheres Glied der zweiten Gruppe des periodischen Systems existieren sollte, so müßte es die D. 7 und das Atomgewicht 232 besitzen. (Philos. Magazine [6] 15. 280—82.)

Heinrich Willy Schmidt, Über den Zerfall von Radium B und Radium C bei hohen Temperaturen. Die bisherigen Verss. über das Abklingen von Radioaktivität bei hohen Drucken u. hohen Temperaturen werden rekapituliert. Es folgt aus ihnen fast ausnahmslos, daß bei den erreichbaren Drucken u. Temperaturen keine Veränderung der Konstanten konstatiert werden kann. Nur für RaC war indirekt ein Temperatureinfluß konstatiert worden. Der Vf. arbeitet direkt, indem auf Nickelfeilicht niedergeschlagenes RaC in ein Quarzröhrchen eingeschlossen wird u. dieses in einem elektrischen Ofen bis auf 1300° erhitzt wird. Die Wrkg. der y-Strahlen auf ein Blattelektroskop wird verfolgt. Zur Kontrolle wird das Abklingen bei Zimmertemperatur gemessen. Der Vf. resumiert: RaC zerfällt bei einer Temperatur bis zu 1300° mit derselben Halbwertszeit wie bei gewöhnlicher Temperatur. Eine eventuelle Anderung liegt in dem Genauigkeitsbereich, in dem die Halbwertszeit überhaupt bestimmt ist. Eine Veränderung der strahlenden Eigenschaften von RaC kann durch eine Erhitzung auf 1300° nicht erreicht werden. Ein aktivierter Draht klingt bei hoher und niedriger Temperatur nach dem gleichen Gesetz ab. (Physikal. Ztschr. 9. 113-17. 15/2. [5/1.] Manchester-Gießen.) W. A. ROTH-Greifswald.

B. Szilard, Studie über das Radioblei. Während es eine Reihe von Methoden gibt, Radium F (Polonium) zu konz., fehlen derartige Verss. für Radium D (Radioblei). Dasselbe besitzt offenbar eine sehr große Ähnlichkeit mit Blei, so daß die Trennung schwierig ist. Zum Nachweis der Anreicherung u. Trennung von Radium E und F wird die Aktivität der \(\beta\)-Strablen gemessen, die nur von Radium D ausgehen, während Ra F nur α-Strahlen abgibt. Beim Umkrystallisieren von Bleinitrat u. -chlorid geht Ra F in die Mutterlauge, während D in den Krystallen zurückbleibt. Vinylschwefelsaures Natrium gibt einen geringen Nd., der Ra F enthält, des gleichen käuflicher unreiner Harnstoff. Beim Auflösen von Bleicarbonat in schwefliger S. u. Filtrieren des Nd. bleibt etwas Ra D in der Lsg., doch ist die Anreicherung nur gering. Bei der spontanen Zers. des Doppelsalzes von Natrium- und Bleithiosulfat entsteht ein geringer Nd., der ehenfalls etwas Ra D enthält, doch ist wiederum die Trennung unvollständig. Es ist also bisher keine gute Methode zur Reindarst. des Ra D gefunden worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 116-18. [20/1.*]; Radium 5. 1-5. Jan.) SACKUR.

D. Strömholm, Beiträge zur Kenntnis der Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Ammoniak oder Amine auf Mercurisalze entstehen. Es sind viele Verss, gemacht worden, die mit NH₈ und Aminen entstehenden Quecksilberverbb. einheit-XII. 1.

lich zusammenzufassen, am bekanntesten ist der von RAMMELSBERG stammende u. von Pesci durchgeführte Vers., der auch im Handbuch von DAMMER der Systematisierung zugrunde gelegt worden ist. Diese hat jedoch manche Angriffe erfahren, die auch nach Ansicht des Vfs. nicht ohne Berechtigung sind. Der Vf. stellt auf Grund seiner Verss. unter Anlehnung an andere Vorschläge folgende Tabelle auf, die alle hierher gehörenden sicheren Verbb. aufnimmt. A) Hg:Ac = 1:2 ammoniakalische Verbindungen. B) Hg:Ac > 1:2. α) N:Ac = 1:1 von Ammoniak

 β) N:Ag < 1:1. Die Kenntnis dieser Körper ist nicht sehr bündig. Vf. zieht daher vor, sie als Additionsverbb. von HgAc, zu Körpern von den Typen B α zu sehreiben.

Die experimentelle Unters. betrifft 1. die Kombination NH3-HgCl2, 2. die Kombination primäres Amin, HgCl, wo jedoch nur Verbb. von den Typen B, am eingehendsten beim Äthylamin untersucht sind; 3. die Kombination NH₈-HgNO₈ und 4. Pyridin-Quecksilbersalz. Die Untersuchungsmethode bestand im allgemeinen darin, daß zu einer reinen Verb. wachsende Mengen W. hinzugegeben und der Gehalt an NH4Cl in der Lsg. bestimmt wurde. Liegen zwei Bodenkörper vor, ist die Konzentration bekanntlich konstant, sie wird aber mit der Verdünnung geringer, sobald der eine aufgezehrt ist. In den Verss. mit (NHa), HgCla wurden wechselnde Gehalte an NH, in der Lsg. hergestellt. Die erhaltenen, in einer Tabelle zusammengestellten Resultate erscheinen theoretisch verständlich, wenn man annimmt, daß in der Lsg. mehrere ammoniakalische Verbb. verschiedener Typen existieren, und daß die Sättigungkonzentration des (NHs), HgCl, sinkt, wenn die NHs-Konzentration steigt. Es hat sich weiter gezeigt, daß die Variation des Cl-Ion-Gehaltes in dem untersuchten System ohne Belang ist, während sonst der Hg-Gehalt mit dem Cl-Gehalt sehr variiert. Bei der Unters. der ausgeschiedenen Stoffe stellte sich heraus, daß sich niemals eines der in die Handbücher übernommenen, von KRUG beschriebenen Zwischenprodd. zwischen schmelzbarem und unschmelzbarem Präcipitat gebildet hatte, so daß solche überhaupt nicht existieren dürften. Ebenso zeigte sich, daß auch der Übergang von NH, HgCl in NHg, Cl + H,O ohne B. von Zwischenprodd. vor sich geht. Noch sickstoffärmere Verbb. konnten nicht isoliert werden; es ist daher höchst unwahrscheinlich, daß eine Verb. existiert, die weniger N enthält als NHg,Cl.

Unter HgCl₂-haltigen Lsgg. beständige Verbb. NH₂HgCl wurde mit HgCl₂-Lsg., die 0,5% NH₄Cl enthielt, geschüttelt. Aus der Lsg. wurde 1 Mol. HgCl₂ aufgenommen auf 1 Mol. der Ausgangsverb., so daß die Verb. NH₂Hg₂Cl (NH₂HgCl + HgCl₂) als weißer, amorpher Nd. isoliert wurde. Dieser ersetzt das Ausgangssalz schon bei niedrigen HgCl₂-Konzentrationen, da NH₂Hg₂Cl₃ mit 0,5% is NH₄Cl-Lsg. geschüttelt, nur eine 0,094% is. Lsg. lieferte. Bei größeren NH₄Cl-Konzentrationen entstand immer (NH₃)₂HgCl₂, niemals ein Hg-Additionsprod., das Quecksilberadditionsprod. NH₂Hg₂Cl₃ kann aber noch unter stark salmiakhaltigen Lsgg. bestehen, wenn der HgCl₂-Gehalt hoch ist. Ein Additionsprod. von (NH₃)₂HgCl₂ mit HgCl₂ existiert anscheinend, entgegen früheren Annahmen des Vf. nicht. Dem Vf. gelang es nicht, die in der Literatur beschriebenen NH₄Cl-ärmeren Verbb. darzustellen. Es gibt nur eine Substanz mit N: Cl < 1:1, die aus NH₂Hg₂Cl₃ durch Abspaltung von NH₄Cl entsteht, gleichzeitig aber auch HgCl₂ abgespalten hat. Daher ist NH₂·Hg₃Cl₃ unter Lsgg. von hohen HgCl₃-Gehalten auch bei sehr kleinem NH₄Cl-Gehalt beständig. — Bei Ausschüttlung von NH₂Hg₃Cl₃ mit W. wurde HgCl₃ und NH₄Cl

abgespalten und eine schwach gelbliche Verb. erhalten. Diese entstand auch, als zu HgCl₃-Lsgg. angepaßte Mengen NH₈ gesetzt wurden. Die Verb. enthielt 84,30 bis 84,41 Hg und 2,73-2,83°/₀ N, doch muß seine Formel unentschieden bleiben. Die Einw. von KCl auf die Entstehung hierhergehörender Verbb. Man sollte nach den RAMMELSBERG-PESCISCHEN Formeln für das schmelzbare Präcipitat 3NH₄Cl + NHg₃Cl und für das unschmelzbare NH₄Cl + NHg₃Cl analoge KCl-Verbb. erwarten, solche werden aber nicht gebildet.

Mercurichlorid u. primare Amine. Nur nach Verbb. mit Hg: Cl > 1:2 ist gesucht worden. Derivate von Athylamin. Die drei von Köhler beschriebenen Verbb. C₂H₅NHHgCl, (C₂H₅NH₂)₂(HgO)₂HgCl₂ und C₃H₅NHHgOHgCl konnten bei Veras. des Vf. nicht aufgefunden werden. Nur eine Verb. von Typen mit Hg: Cl > 1:2 und N: Cl = 1:1 ist augetroffen, diese hat die Zus. (C2H5N)4Hg8Cl4. B. aus 15 g HgCl2, gel. in 400 ccm W. und in gelinder Wärme mit 10% ig. Äthylaminlsg. im Überschuß versetzt, weiße, amorphe M., die in h. HCl ll. Durch Schütteln mit HgCl₂-Lsg. wurde erhalten (C₂H₅N)₂Hg₃Cl₂ + 3HgCl₂, das auch als C₂H₅N(HgCl)₂ + HgCl, geschrieben werden kann. Nach Köhler sollten aus Athylamin, das zu überschüssigem IIgCl, gesetzt war, blättrige Krystalle von C, H, NHHgCl entstanden sein. Vf. hat zwar dieselben Krystalle gefunden, sie jedoch als C. H. NH, HgCl, erkannt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 2208 u. 2323.) Die Kombination Diäthylaminquecksilberchlorid. 5 g HgCl, in 500 ccm W. gel., wurden mit Diäthylamin im Überschuß versetzt. Der Nd. war anfangs rotgelb, später gelb. Der Nd. glich dem Aussehen nach dem HgO, und dazu stimmte, daß in der Lsg. beinahe die ganze Menge Cl nachzuweisen war. Aus A. entstanden kleine Krystalinadeln, mit wenig weißer, amorpher Substanz vermischt, die der Analyse nach der Zus. (C. H.) NH. HgCl, entspricht. - n-Propylamin gibt in wss. Lsg. einen amorphen Nd. von der Zus. (C₃H₇N)₂Hg₃Cl₂. — Wurden 5 g HgCl₂ in der Wärme mit überschüssiger Methylaminlsg. versetzt, so wurde ein kompakter Nd. von (CHaN), HgaCla erhalten. - Der mit Amylamin erhaltene Nd. war nicht einheitlich. - Mit Benzylamin stellen sich die Gleichgewichte sehr langsam ein, und es wurde eine dem von PESCI beschriebene Amidchlorid gleiche Verb. in nicht reinem Zustande erhalten. Die Kombination NH_s-Hg(NO_s). In diesem System was es schwierig, eine Unters. in der für die Chloride benutzten Art durchzuführen, da die Gleichgewichte sich sehr langsam einstellen. Es wurden nur erhalten Diaminnitrat, Aminonitrat und Nitrat von MILLONS Base. Eine intermediäre Verb. zwischen den beiden letzteren scheint nicht zu existieren. Die Kombination Pyridin-Mercurisalze. Ein von PESCI beschriebenes Hydrat, das in Lsg. gehen sollte, wenn das Sulfat mit BaCOs zers. wird, konnte vom Vf. nicht bestätigt werden. - Die von Pesci (Gaz. chim. ital. 25. II. 423; C. 96. I. 443) beschriebene Verb. (C, H, N), HgCl, stellte Vf. aus 20 g Pyridin + 20 g HgCl2, beides in A. gel., her, sie wird durch W. zers., ihre Löslichkeit wurde vom Vf. mit Py Lsgg. von 5-40% bei 18,1% bestimmt. Die Löslichkeitszunahme ist bedeutend, der Unterschied gegen die NH8-Verb. ist aber, daß die Konzentration an Cl-Ionen nicht konstant ist, sondern mit der Hg-Konzentration wächst. — $(C_5H_5N)_2 \cdot Hg(NO_8)_2 + 2H_2O$ erhielt Vf. aus einer Lsg. von 40 g $Hg(NO_8)_2$ in 60 ccm W. u. 12 ccm verd. HNO, mit 30 g reinem Py. Die Löslichkeit in W. wird durch Py ebenfalls beträchtlich erhöht. (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 72-103. 25/1. 1908. [12/12. 1907.] Upsala. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Gutbier und A. Hüttlinger, Zur Kenntnis des Rhodiums. Die Vff. beschreiben Halogenosalze des Rhodiums, die zum Teil schon bekannt sind, deren llydratzustände aber noch nicht sicher waren. Chlorosalze. Kaliumpentachlororhodiat, K₂[RhCl₅]H₂O. B. beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Teil fein verteiltem Rh + 2 Tin. KCl im Cl₂-Strom. Die beim Erkalten erstarrte M. ist dunkel-

rot, zuweilen ein hellrotes Pulver u. liefert beim Umkrystallisieren mit mit HCl angesäuertem W. dunkelrote Blättchen. Dasselbe Prod. wurde beim Einengen einer aus der berechneten Menge von l. Rhodiehlorid und KCl bestehenden Lsg. erhalten. — Natriumhexachlororhodiat, Na₈[RhCl₆] + 12H₂O. B. analog wie voriges. Erstarrte M. gibt rosa Pulver und durch Fällen mit A. ein Krystallpulver. — Ammoniumhexachlororhodiat, [NH₄]₈[RhCl₆] + 1,5H₂O. B. durch Ausfällen von KCl aus der wss. Lsg. des Kaliumpentachlororhodiats durch HCl und Zusatz einer konz. Lsg. von NH₄Cl dunkelrote Krystalle. — Ammoniumpentachlororhodiat, [NH₄]₈[RhCl₅] + H₂O. Durch Einengen der aus den berechneten Mengen Rhodichlorid und Ammoniumchlorid erhaltenen wss. Lsg. dunkelrote Krystalle. — Cäsiumpentachlororhodiat, Cs₁[RhCl₅] + H₂O. B. aus dem K-Salz und CsCl oder aus Rhodichlorid + CsCl schleimiger, rosa Nd. — Bubidiumpentachlororhodiat, Rb₂[RhCl₆] + H₂O. B. aus Kaliumpentachlororhodiat + RbCl. Krapproter Nd.

Bromosalze. Kaliumpentabromorhodiat, K₁[RhBr₅]. B. analog wie das Chlororhodiat. Wird der Rückstand aus h. W. umkrystsllisiert, so erhält man schwarzgrüne, unregelmäßige Blättchen. Nur einmal wurden aus der wss. Lsg. rechteckige Tafeln, die etwa der Formel K₂[RhBr₆] + 12 H₂O zu entsprechen schienen, erhalten. — Ammoniumpentabromorhodiat, [NH₄]_E[RhBr₅]. B. analog wie das entsprechende Chlorosalz, unregelmäßig schwarzgrünliche Blättchen. — Cäsiumpentabromorhodiat, Cs₂[RhBr₅]. B. aus dem K-Salz mit CsBr-Lsg., grüner Nd. — Rubidiumpentabromorhodiat, Rb₂[RhBr₅]. B. wie beim Cs-Salz dunkler grün gefärbtes Salz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 210—16. 8/2. 1908. [11/12. 1907.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

Organische Chemie.

Emil Fischer u. Franz Wrede, Über die Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen mit Benutzung des Platinwiderstandsthermometers. JAEGER u. VON STEINWEHR haben den Wasserwert des gesamten App. unter Benutzung eines Platinwiderstandsthermometers (Ann. der Physik [4] 21. 23; C. 1906. II. 1869) (auf ca. 1/30/00 genau) elektrisch bestimmt. Die Einheiten der Resultate sind daher Wattsekunden, u. jede Angabe der von den Vff. jetzt und früher (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1904. 687; C. 1904. I. 1548) erhaltenen Verbrennungswärmen in Calorien ist daher mit einer durch die Unsicherheit des Umrechnungsfaktors (jetzt 0,2390, früher 0,2394) bedingten geringen Unsicherheit behaftet. Die Vff. bestimmen mit demselben Platinthermometer, das zur Eichung gedient hat, die Verbrennungswärmen von sorgfältig gereinigtem Rohrzucker u. Benzoesäure. Das Calorimeter faßt ca. 3,6 1 W., das durch einen wirksamen Ringrührer durchgemischt wird. Das Thermometer besteht aus einem ca. 0,9 mm starken, ca. 35 cm laugen Draht aus reinstem Pt, das sich, durch Seide und Schellack isoliert, in einem etwa W-förmig gebogenen engen Messingrohr befindet u. beiderseits mit Cu-Drähten verlötet ist. Die Widerstandsänderung zwischen 0 u. 100° beträgt ca. 2,7 Ω; dieser Fundamentalabstand wird während der Verss, öfter kontrolliert, ebenso die Abweichung vom linearen Verlauf durch Messung bei 25 u. 40°. Bezüglich der Einzelheiten der Meßmethode (übergreifender Nebenschluß, als Nullinstrument ein Kugelpanzergalvanometer mit Differentialschaltung der Spulen, Kompensationsapp. zum Abgleichen) sei auf das Original verwiesen. Der Temperaturgang vor u. nach der Verbrennung wird 10-15 Min. lang beobachtet. Die Einzelheiten der Berechnung lassen sich ebenfalls nicht kurz wiedergeben. Das Gewicht der Benzoesäure und des Rohrzuckers wird auf das Vakuum reduziert. Die Bombe wird mit Sauerstoff von 45 Atmosphären beschickt. Der Sauerstoff enthält als einzige Verunreinigung

4% Stickstoff, bezw. Argon. Der Wasserwert des App. einschließlich des Sauerstoffs, der 0,5 ccm W. u. des Verbrennungsgutes ist 17,110 Kilowattsekunden pro

Grad. Die Temperaturerhöhung beträgt 0,9-1,5°.

Die Verbrennungswärme (bei konstantem Volumen) von 1 g Benzoesäure, auf den laftleeren Raum reduziert, ist 26,475 Kilowattsekunden (in Luft gewogen 26,495), von 1 g Rohrzucker, auf den laftleeren Raum reduziert, 16,545 Kilowattsekunden (in Luft gewogen 16,555). Die größte Abweichung vom Mittel ist ½0,00, die mittlere Abweichung 0,20,00! Bei Benzoesäure ist die Differenz gegen den früher erhaltenen Wert nicht sehr groß, bei Rohrzucker scheint die frühere Zahl mit einem Fehler behaftet zu sein. Mit dem Umrechnungsfaktor: 1 Kilowattsek. = 0,2390 Cal. ergeben sich die Zahlen: für 1 g Rohrzucker in vacuo 3,954 Cal., in Luft 3,957, für 1 g Benzoesäure in vacuo 6,328 Cal., in Luft 6,333. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 129—46. 6/2. [9/1.*].) W. A. Roth-Greifswald.

W. A. Noyes und E. F. Phillips, Der Siedepunkt des Isobutans. MABERY (Amer. Chem. Journ. 19. 247; C. 1907. I. 967) hat aus amerikanischem Petroleum einen bei 0° sd. KW-stoff isoliert, den er auf Grund der Eigenschaften des Chlorids für Isobutan ansieht. Nach BUTLEROW (LIEBIGS Ann. 144. 13) hat Isobutan Kp. —17°. Vff. haben durch Reduktion von Isobutyljodid mit Zn u. verd. A. Isobutan dargestellt, u. haben festgestellt, daß es bei —11,5° siedet. Der von MABERY isolierte KW-stoff ist wahrscheinlich normales Butan. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 142—43. Urbana. Univ. of Illinois.)

Ernst Cuno, Über Lösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser. (Ann. der Physik [4] 25. 346—76. — C. 1908. I. 344.)

Busch.

Karl Dörsing, Messung der Geschwindigkeit des Schalles in Flüssigkeiten und das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen des Äthers mit Hilfe Kundtscher Staubfiguren. Es ist dem Vf. gelungen, in mit Fll. gefüllten Röhren stehende Wellen zu erhalten, aber nur unter der Bedingung, daß die Schallquelle auf möglichst gute Resonanz mit der Röhre abgestimmt ist. Zur Sichtbarmachung der Schallwellen diente feines Bimssteinpulver, als Fll. W., Äther, Alkohol und andere. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles ist von den Dimensionen des Rohres abhängig, und zwar wächst sie bei gleicher Wandstärke mit abnehmendem Radius und bei gleichem Radius mit zunehmender Wandstärke. Es ist daher nicht möglich, die absolute Fortpflanzungsgeschwindigkeit der betreffenden Fll. zu bestimmen, es wurde nur festgestellt, daß sie in W. mit steigender Temperatur zu-, in anderen Fll. dagegen abnimmt. In Legg. wächst sie mit der Konzentration des gel. Stoffes.

Für Äther wurde das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{c_p}{c_v}$ aus dem adiabatischen Kompressibilitätskoeffizienten zu 1,376 berechnet. (Ann. der Physik [4] 25. 227—51. 7/2. 1908. [24/12. 1907.] Bonn. Physik. Inst.)

Tor Carlson, Zur Kenntnis der organischen Nitrate. III. (Vgl. Klason und Carlson, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 2. Nr. 26; 3. Nr. 7; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2752; 40. 4183; C. 1906. II. 1481; 1907. II. 1226. 2033.) Die bei der alkal. Verseifung von organischen Nitraten immer auftretenden dunkelgefärbten Harze stammen ausschließlich vom Alkylkomplex des Nitrats her, nicht von einer Oxydation des Lösungsmittels, denn wird die Verseifung in Methylalkohol oder Pyridin angestellt, so entsteht in beiden die gleiche Färbung des Reaktionsgemisches (fast schwarzes Aldehydharz beim Äthylnitrat bis zum gelbroten Harz beim Amylnitrat), während Formaldehyd, resp. Ameisensäure nur in sehr geringer

Menge nachgewiesen werden können. - Die Abnahme der Alkalititer ist kein analytisches Moment für die Beurteilung der Rk., die Zersetzungsprodd. der Aldehyde binden auch Alkali, bei der Verseifung von Glykolnitrat werden etwa 3, bei Nitroglycerin etwa 5 Mol. Alkali per Mol. Nitrat verbraucht. Zur Best. des Verhältnisses zwischen dem bei der Rk. gebildeten Nitrat und Nitrit wurden das Lösungsmittel und etwa unzers. Alkylnitrat im Vakuum abdest., der Rückstand in einen Kolben gebracht, dieser durch Kochen evakuiert, hernach das Nitrit durch verd. HCl und KJ und unmittelbar nachher die HNOs durch FeCla zers. Das molekulare Verhältnis zwischen Nitrat u. Nitrit ist dann dasselbe wie das zwischen den bei 0° und 760 mm erhaltenen Mengen NO. Mit dieser Methode wurden gefunden (Temp. 70°, Lösungsmittel Äthylalkohol von 95°/0, Konz. 1/2-n.) bei Methylnitrat Spuren von Nitrit, Äthylnitrat Verseifung zu etwa 7% zu Nitrit, Propylnitrat desgl. zu 17%, Isobutylnitrat zu 35%, Isoamylnitrat zu 20%. Die Nitritbildung steigt also mit wachsendem Alkylkomplex, liegt aber bedeutend niedriger als bei Verseifung mit Alkalimercaptid. Bei den Nitraten der polyatomigen Alkohole geht die Umsetzung bedeutend rascher, und es wird viel mehr Nitrit gebildet, z. B. wird Nitroglycerin zu 67%, Glykolnitrat zu 87% und Nitrocellulose (mit 12,5% N) zu etwa 82% als Alkalinitrat verseift; hierbei wird auch der Alkylkomplex mehr oder weniger vollständig zerstört, und der Alkohol nicht oder nur spurenweise regeneriert (beim Glykolnitrat wird Glykolsäure erhalten, wahrscheinlich entstanden aus Alkali u. Glyoxal, das seinerseits von Glykolperoxyd stammt).

Nach den früheren Unterss. stellt sich der bei der Verseifung von Alkylnitraten gebildete Aldehyd als sekundäres Prod. dar, entstanden aus einem primären Peroxyd. Wie danach zu erwarten, unterbleibt die Aldehydbildung bei Anwesenheit von H.O.; es wird dann der Alkohol (z. B. Cellulose aus Nitrocellulose) regeneriert nach $R \cdot CH_1 \cdot O \cdot OH + HO \cdot OH = R \cdot CH_2 \cdot OH + H_2O + O_2$. Zwar wird auch bei Zusatz von H₂O₂ zu dem bereits braun gefärbten Verseifungsprod. dieses rasch entfärbt, indem die Aldehydzersetzungsprodd. leicht oxydiert werden. Hierbei wird jedoch nur sehr wenig O entwickelt, und die polyatomigen Alkohole werden nicht regeneriert. - Diese Tatsachen stehen mit NEFS Dissoziationstheorie (LIEBIGS Ann. 309. 126. 172; C. 99. II. 958) nicht im Einklang; bei anderen Nitraten nämlich als bei Benzylnitrat, z. B. bei Athylnitrat, Nitroglycerin u. a., tritt mit Natriumacetessigester auch die Aldehydverbarzung ein, und es entsteht dieselbe Menge Nitrit wie bei direkter Behandlung mit Alkali; es handelt sich bei den Verss. von NEF offenbar um ein dem Benzylnitrat spezifisch zukommendes "Alkylierungsvermögen". So gibt dieses auch mit Alkalimercaptiden, z. B. Thiophenolkalium, nicht, der Regel entsprechend, größere Mengen von Nitrit als mit Alkali allein, es bildet sich gar kein Nitrit, sondern quantitativ Benzylphenylsulfid (weiße, rhombische Tafeln, F. 40°) nach C₆H₅CH₂·NO₈ + KSC₆H₅ = C₆H₅CH₂·SC₆H₅ + KNO₈.

Im Verlauf der alkal. Verseifung von Alkylnitraten bei Anwesenheit von H₂O₂ liegt somit ein zweiter Beweis für die Entstehung der Alkylperoxyde im Zusammenhang mit der Nitritbildung vor. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 8. 1—5. 23/1. 1908. [Sept. 1907.] Stockholm. Techn. Hochschule.)

E. v. Meyer, Zur Kenntnis des sogen. Formaldehydnatriumhydrosulfits. Gelegentlich der Unters. der Einw. von Natriumhydrosulfit auf Dinitrile hat der Vf. festzustellen gesucht, ob die bei der Wechselwirkung von Natriumhydrosulfit und Formaldehyd entstehenden Verbb. Formaldehydsulfoxylat und Fomaldehyddisulfit, über deren Konstitution volle Klarheit bisher nicht herrscht, eine Doppelverb. nach gleichen Molekülen bilden, oder ob sie nebeneinander in Lsg. bestehen. Er titrierte die fast chemisch rein gewinnbaren Verbb. mit Jodlsg., wovon das Formaldehydnatriumsulfoxylat, NaO·S·O·CH₂OH + 2H₂O (Mol.-Gew. 154) in k. wss. Lösung

4 Atome verbraucht (die Lsg. entfärbt auch kochende Indigocarminlsg.); Formaldehydnatriumdisulfit, NaO·SO·O·CH₂OH + H₂O oder NaO·SO₃·CH₂OH + H₂O (Mol.-Gew. 152), läßt sich erst nach Zusatz von NaHCO₃ titrieren und verbraucht pro Mol. 2 Atome Jod. Weiter fällte er konz. Natriumhydrosulfitlsg. teilweise mit Methylalkohol, wobei anfänglich fast nur Disulfit, zum Schluß vorwiegend Sulfoxylat ausfällt (mit Äthylalkohol scheidet sich fast alles gelöste Salz aus); ebenso lassen sich durch fraktionierte Krystallisation der Lsg. (auch der Lsg. aus einem künstlich hergestellten Gemisch der beiden Salze) die beiden Komponenten mehr oder weniger scharf trennen. — Er bestimmte ferner die Löslichkeit beider Salze in W. für sich und gemischt; sie beträgt bei 25,5° für Sulfoxylat: 1000 Mol. H₂O lösen 120 Mol., bei Disulfit 146 Mol., vom Salzgemisch 93 Mol. Sulfoxylat + 114 Mol. Disulfit; auch zeigte die Verb. keinen Umwandlungspunk.

Aus alledem kann man sicher folgern, daß ein Formaldehydnatriumhydrosulfit als chemische Verb. nicht besteht, und daß die beiden Komponenten desselben, Formaldehydnatriumsulfoxylat u. Formaldehydnatriumdisulfit, weder in Leg., noch in festem Zustand zu einem aus gleichen Molekülen zusammengesetzten Doppelsalz vereinigt sind. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 61—64. 27/12. [Dez.] 1907. Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

Alvin S. Wheeler, Die Kondensation von Chloral mit primären Aminen. II. (Vgl. Wheeler u. Weller, Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 1063; C. 1903. I. 140.) Die Chloraldiphenamine sind von sehr schwankender Beständigkeit. Die meisten können jahrelang auf bewahrt werden. Sie besitzen ein großes Krystallisationsvermögen. Ihr Verhalten gegen Alkali ist gleichfalls schwankend. Während die Apilinderivate durch alkoh. KOH in Anilin, Chlf. und Phenylcyanid gespalten werden (Wallach, Liebigs Ann. 173. 274), wird beim p-Nitrauilinderivat ein Cl-Atom durch OH erzetzt und ein Oxyderivat gebildet. Konz. Mineralsäuren spalten unter Rückbildung der ursprünglichen Amine, deren Acetyl- oder Benzoylderivate bei Einw. von Essigsäureanhydrid, bezw. Benzoylchlorid entstehen (Eibner, Liebigs Ann. 302. 335; C. 98. II. 1098). Brom wirkt in der Kälte mit großer Leichtigkeit ein. Dabei wird ein H-Atom durch Br ersetzt, und zwar wahrscheinlich in der Methylengruppe des Chloralrestes.

Chloral u. p-Bromanilin. Mit C. W. Miller. Trichloräthylidendi-p-bromphenamin, CCl₃CH(NHC₆H₄Br)₂ = C₁₄H₁₁N₃Cl₃Br₂. Darst. Eine Lsg. von 10 g p-Bromanilin in 50 ccm Bzl. versetzt man mit einer Lsg. von 8 g Chloral in 10 ccm Bzl. und dampft das Gemisch auf dem Wasserbade auf die Hälfte ein. Feine Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 140°, zers. sich bei 205°, sll. in A., Aceton, Eg., h. Bzl., wl. in k. Bzl., unl. in Lg. Wird durch sd. W. nicht zers. Bei der Einw. von Br

in Eg. entsteht ein Monobromderivat, Platten (aus Eg.), F. 203°.

Chloral u. o-Anisidin. Mit W. S. Dickson. Trichloräthylidendi-o methoxyphenamin, CCl₂CH(NHC₈H₄OCH₃)₂ = C₁₆H₁₇O₁N₁Cl₃, große, rhomboederische, schwach gelbliche Krystalle (aus Lg. oder Bzl.), schlanke Prismen (aus A.), F. 121°, Il. iu k. Bzl., CCl₄, h. Eg., l. in h., wl. in k. Lg., 100 ccm A. lösen beim Kp. ca. 7 g, bei 25° ca. 2,5 g. Siedendes W. wirkt weder lösend, noch zers. auf die Verb. ein. Bei der Einw. von Br in Eg. entsteht ein Bromderivat, Nadelp, F. ca. 230°. — Chloral u. p-Anisidin. — Trichloräthylidendi p-methoxyphenamin, C₁₆H₁₇O₂N₁₂Cl₃ = CCl₃CH (NHC₆H₄OCH₂)₂, rosafarbige, glänzende Säulen (aus Lg.), F. 118—120°, zers. sich bei 158°, zl. in k. Bzl., A., Ä., Il. in Eg., h. Bzl., h. A. Bei der Einw. von Br in Eg. entsteht eine bei ca. 198° sich schwärzende Verb.

Chloral u. Anthranilsäure. Mit W. S. Dickson. Trichloräthyliden-o-amino-benozoesöure (Chloralanthranilsäure), C₉H₆O₂NCl₅CCl₅CH: NC₆H₄CO₂H = C₉H₆O₂NCl, (NIEMENTOWSKI u. ORZECHOWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2812; C. 96. I. 42).

Darst. Eine Lsg. von 5 g Anthranilsäure in 40 ccm Bzl. kocht man mit einer Lsg. von 5,5 g Chloral in 10 ccm Bzl. 3 Stdn. lang unter Rückfluß. Große, längliche Tafeln (aus Bzl.), F. 152°. — Bromderivat, farnartige Krystalle, die sich bei 237° zersetzen. — Trichloräthylidendi-o-aminobenzoesäure (Chloraldianthranilsäure), C_{1e}H_{1s}O₄N₂Cl_s = CCl₅CH(NHC₅H₄CO₂H)₃, erhält man beim Kochen von 2 Mol. Anthranilsäure mit 1 Mol. Chloral in Bzl. Krystallpulver (aus äth. Lsg. durch Lg. gefällt), F. 165°. Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Acetyl-o-aminobenzoesäure (F. 183°) über. Bei der Einw. von Br in Eg. entsteht bei 236° unter Zers. schmelzende Verb.

Chloral u. o-Toluidin. Mit Strowd Jordan. Trichloräthylidendi-o-tolamin, C₁₆H₁₇N₂Cl₈ = CCl₈CH(NHC₆H₄CH₈), entsteht ebensogut, wie bei Verwendung von Bzl. als Lösungsmittel direkt aus Chloral und 2 Mol. des Amins. Lange, seidenglänzende Nadeln (aus Ä.), F. 80°, l. in k. A., Ä., Aceton, Chlf., Eg., h. Lg., h. Bzl. Ist in Lsg. oder im Lichte nicht sehr beständig. Durch W. wird es in seine Komponenten zerlegt. — Bromderivat, farblose Platten, F. ca. 268°. Das Tolamin erwies sich, als einer der Autoren zufällig eine kleine Menge der Verb. in den Mund brachte, als ein starkes Betäubungsmittel. Eingehende Unterss. über die physiologische Wrkg. der Diphenaminderivate des Chlorals sind im Gange. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 136—42. Jan. 1908. [16/10. 1907.] Chapel Hill. Chem. Lab. of the Univ. of North Carolina.)

C. Harries u. Paul Hohenemser, Über den monomolekularen Succinaldehyd Wie HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1184; C. 1902. I. 1010) gezeigt hat, wird der Succinaldehyd bei der Darst. zunächst immer in der glasigen Form erhalten, die bei mehrfachem Dest. im Vakuum in die dünnflüssige Form übergeht. Molekularge wichtsbestst. ergaben für die glasige Form mindestens die fünffache Molekulargröße; diese nimmt mit steigender Temperatur allmählich ab, um bei Kp. 169° in die einfache überzugehen. Messungen an der dünnfl. Form ergaben nach mehrstdg. Stehen eine dreifache Molekulargröße. Der Vers., den monomeren Aldehyd durch Dest. mit P.O. analog der Darst. des monomeren Glyoxals aus dem polymeren (HARRIES, TEMME, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 165; C. 1907. I. 629) zu gewinnen, hatte nicht den gewünschten Erfolg, da die glasige Form hierbei vollständig verkohlt. - Zur Darst. des monomolekularen Dialdehyds wurde daher das oben erwähnte ältere Verf. benutzt. Es zeigte sich hierbei, daß die monomere Form durch geringe Mengen W. zu der glasigen Form polymerisiert wurde. Der Kp. des Aldehyds wurde etwas niedriger als früher gefunden, nämlich bei 56,5° unter 8,5 mm Druck. Der früher gefundene Siedepunkt (Kp11. 65-66°) wird beobachtet, wenn der Dialdehyd nicht ganz wasserfrei ist. Unter gewöhnlichem Druck sd. der Aldehyd bei 169-170° unter geringer Zers. - Zur Überführung in die monomolekulare Form dest. man den glasigen, rohen Dialdehyd zunächst unter gewöhnlichem Druck, verwirft den unterhalb 169° übergehenden Vorlauf, fängt die zwischen 169-171° sd. Hauptmenge in einem Vakuumdestillationskölbchen auf und rektifiziert schließlich diese Hauptfraktion 2-3-mal im Vakuum, wobei man den Anteil vom Kp₈₋₁₀. 56-57° gesondert auffängt. Der so gewonnene Dialdehyd stellt eine leicht bewegliche, formaldehydartig riechende Fl. dar, die sich in gut verschlossenen Gefäßen längere Zeit dünnfl. erhält; D^{21,5}. 1,069; np^{21,5} == 1,42617. Nach Molekulargewichtsbestet. in Eg. ist der Aldebyd in der dünnfl. Form bei gewöhnlicher Temperatur monomolekular.

Der glasige Dialdehyd wurde durch Selbstpolymerisation (Glasigwerden) aus dem reinen monomeren Prod. in reinerer Form als bisher erhalten. Dieses Prod. wurde für refraktometrische Messungen zwischen 15 u. 75° benutzt; np. 15 = 1,47947; np. 15 = 1,45323. (Näheres s. Tabelle im Original.) — Für die monomere Form

wurden ermittelt np¹6 = 1,42067; np²6 = 1,41320. — Die Brechungsindizes des fl. und glasigen Aldehyds bis zu der gemessenen Temperatur von ca. 75° weisen eine große Verschiedenheit auf. Die Dissoziationstemperatur des glasigen Aldehyds dürfte höher liegen, als bisher (65°) angenommen. — Es wurde nach der Kondensatormethode von NERNST die DE. bestimmt für die glasige Form DE. = 3,78 (bei 19°), für die fl. Form DE. = 28,5 (bei 20°). Die sehr hohe DE. der fl. Form deutet auf eine Absorption elektrischer Wellen hin; auch die aus der DE. der glasigen Form berechnete Molekularrefraktion ergibt einen viel zu großen Wert. Die Bestst. der DE. wurden durch die Änderung der spez. Leitfähigkeit während der Messungen erschwert. Sie sank von dem ungefähren Anfangswert 1,0·10⁻⁵ auf ca. 0,5·10⁻⁵. Diese Abnahme bei der fl. Form weist auf eine molekulare Veränderung (Polymerisation) hin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 255–60. 8/2. [15/1.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

Ernest Barrett u. Arthur Lapworth, Der Einfluß von Säuren und Basen auf die Geschwindigkeit der Bildung des Acetoxims. Im Anschluß an eine frühere Unters. (Journ. Chem. Soc. London 91. 1133; C. 1907, II. 907) wurde der Einfluß von SS. und Basen auf die B. des Acetoxims studiert. Bei 0° und einer Konzentration von 1/40 n. für Aceton und Hydroxylamin ist die Geschwindigkeit der Oximbildung nur sehr gering. Durch Zusatz von NaOH tritt eine große Beschleunigung ein, die annähernd proportional der Konzentration des Alkalis ist. könnte angenommen werden, daß sich NH,OH wie eine schwache S. verhält und mit der Carbonylgruppe ähnlich wie die Cyanwasserstoffsäure reagiert. Auch durch HCl wird die Geschwindigkeit stark vergrößert, bis sie bei Anwesenheit von 1/2 Mol. ca. auf das Fünfzigfache gestiegen ist, um dann bei weiter steigender Säuremenge schnell zu fallen; bei etwas mehr als 1 Mol. wird ein ziemlich konstanter Wert erreicht. Die von Acree u. Johnson (Amer. Chem. Journ. 38. 258; C. 1907. II. 1889) für diese Erscheinung gegebene Erklärung einer Vereinigung des Hydroxylaminions mit dem Keton als einem neutralen Körper ist wenig wahrscheinlich, weil sich sonst nur negative Gruppen mit dem C der Carbonylgruppe verbinden. Es liegt näher anzunehmen, daß H-Ionen, welche durch Hydrolyse des Chlorhydrates anwesend sind, mit dem Aceton ein komplexes Ion bilden, das dann mit NH,OH zu einem substituierten Hydroxylammoniumion zusammentritt:

$$(CH_3)_2CO + H \leftrightarrow (CH_3)_2C < OH ; (CH_3)_3C < OH + NH_2OH \leftrightarrow (CH_3)_3C < OH OH$$

Bei dem Acetaldehyd wurden ähnliche Beobachtungen gemacht, nur mußten die Verss. in so starker Verdünnung ausgeführt werden, daß die Resultate noch nicht genügend sicher erscheinen. — Die Titration des ungebundenen NH₂OH mit Jodlsg. wurde in Ggw. von Natriumacetat ausgeführt. (Proceedings Chem. Soc. 23. 307. 30/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 85—93. Januar 1908. New-Cross. S. E. GOLDSMITHS College.)

Martin Onslow Forster u. Hans Eduard Fierz, Die Triazogruppe. Teil 1. Triazoessigsäure und Triazoaceton (Acetonylazoimid). Das Studium des Camphorylazoimids (vgl. Journ. Chem. Soc. London 91. 867; C. 1907. II. 249) gab Veranlassung, die Triazoessigsäure u. das Triazoaceton, das einfachste Analogon des Camphorylazoimids, darzustellen. Ein Unterschied zwischen den beiden Triazoketonen besteht darin, daß das Triazoaceton bei der Einw. von Alkali nicht so glatt wie das Camphorylazoimid unter Abgabe von 2N zerfällt, sondern zum Teil durch eine Hydrolyse gespalten wird:

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH_3 \cdot \mathrm{CO} \cdot \mathrm{CH_2} \cdot \mathrm{N_3}} = \mathrm{CH_3 \cdot \mathrm{CO} \cdot \mathrm{CH} : \mathrm{NH}} + 2\mathrm{N} \\ \mathrm{CH_4 \cdot \mathrm{CO} \cdot \mathrm{CH_2} \cdot \mathrm{N_3}} + \mathrm{H_2\mathrm{O}} = \mathrm{CH_3 \cdot \mathrm{CO} \cdot \mathrm{CH_2\mathrm{OH}}} + \mathrm{N_3\mathrm{H}}. \end{array}$$

Die leichte Abspaltung des N aus diesen Triazoketonen erinnert an das Verhalten der Additionsprodd. von Diazomethan oder Diazoessigester u. ungesättigten Verbb. u. dürfte wohl auch hier darauf zurückzuführen sein, daß durch das Alkali unter Mitwrkg. der benachbarten Carbonylgruppe aus der Azoimidgruppe ein intermediäres Ringsystem gebildet wird:

In Übereinstimmung hiermit verhält sich die Triazoessigsäure wie Camphorylazoimid, während Triazoameisensäure, bei welcher der zur Ringbildung erforderliche Wasserstoff nicht vorhanden ist, durch Alkali quantitativ zu Stickstoffwasserstoffsäure und Kohlensäure hydrolysiert wird. Nun unterscheidet sich aber das Oxim des Camphorylazoimids vom freien Keton, indem es bei der Einw. von alkoh. Alkali keinen Stickstoff, sondern nur Stickstoffwasserstoffsäure liefert, während Triazoacetoxim wieder N u. HN3 abspaltet. Eine Erklärung hierfür könnte darin gefunden werden, daß dem Anschein nach Triazoacetoxim die Tendenz hat in die Nitrosoform überzugehen, bei welcher dann Triazogruppe und Nitrosogruppe intermediär in Rk. treten könnten:

Ein Vergleich des Triazoessigesters mit dem Diazoessigester ergibt die ungleich größere Beständigkeit des ersteren, der ohne Schwierigkeit zur relativ stabilen Säure verseift werden kann.

Experimentelles. Triazoessigsäure, C.H.O.N. = N. CH. CO.H. erhält man aus 50 g ihres Athylesters beim Schütteln mit 21 g KOH in 20% ig. Leg. u. Zers. der neutralen Leg. mit der berechneten Menge H2SO4; der äth. Extrakt dieser Leg. ist ein gelbliches Öl, das nach dem Trocknen bei 100° unter 2 mm zu hygroskopischen Tafeln, F. ca. 16°, erstarrt; explodiert beim Erbitzen; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. auch beim Kochen nicht; wird durch k. konz. H2SO4 nur langsam zers.; zeigt in Bzl. das Mol.-Gew. 221, in Phenol 99 (ber. 101). Silbersalz, Ag. C. H. O. N. farblose Nadeln aus W., dem sehr wenig verd. HNO, zugesetzt ist; verpufft beim Erhitzen. Kupferoxyd löst sich mit grüner Farbe in einer wss. Lag. der S., doch konnte ein Salz nicht isoliert werden, weil in dieser Lsg. leicht Zers. eintritt. Die neutrale Lsg. des K-Salzes ist beim Kochen völlig beständig, doch tritt auf Zusatz von 40% ig. KOH lebhafte Gasentw. ein; die hierbei entstehenden Zers.-Prodd. der Triazoessigsäure sind noch nicht isoliert worden. Pb(NO₂), erzeugt in der neutralen Lsg. des K-Salzes einen krystallinischen Nd., FeCl, eine tiefrote Färbung. - Triazoessigsäureäthylester, C4H7O2N3 = N3·CH2·CO2·C3H5, farbloses Öl, Kp2. 44-46°, entsteht bei 3-stdg. Kochen von 200 g Chloressigester in 100 g A. mit 120 g Natriumazid u. soviel W., daß alles Salz gel. ist; ist leicht mit Wasserdampf flüchtig, riecht ähnlich wie Chlf. und ruft Herzklopfen hervor; D20, 1,127; ist in Bzl. monomolekular; k. konz. H, SO, zers. nur langsam; Zinnchlorür u. konz. HCl rufen lebhafte N-Entw. hervor; metallisches Na reagiert erst beim Erhitzen; HgO oder Jodjodkaliumlsg. verhalten sich indifferent. — Triazoacetamid, C.H.ON. = Ns. CHs. CO.

NH₂, aus dem Ester beim Schütteln mit wss. NH₈, farblose Nadeln aus Bzl., F. 58°, ll. in W., A., wl. in Bzl., PAe.; detoniert schwach; konz. H₂SO₄ zers. erst bei 50°; 60°/₀ ig. wss. KOH spaltet N und NH₈ ab; die sd. wss. Lsg. löst HgO; aus dieser Lsg. fällt Hydroxylaminchlorhydrat kein Hg, doch bewirkt Alkali Zers. — *Triazoameisensäureäthylester*, N₈·CO₄·C₂H₆, aus 50 g Chlorkohlensäureester beim Schütteln mit einer wss. Lösung von 35 g Natriumazid, farbloses Öl, Kp₄. 25°, Kp₇₆₉. 114°, D¹⁸₁₈. 1,118, riecht stärker als der Triazoessigester u. wirkt auch noch unangenehmer beim Einatmen; wird bei der Hydrolyse völlig gespalten, so daß die freie Triazoameisensäure nicht erhalten wurde; alkoh. Schwefelammonium reduziert zu Urethan.

Triazoaceton, C3H5ONa = N3 · CH3 · CO · CHa, aus 100 g Monochloraceton (Darst. nach FRITSCH, LIEBIGS Ann. 279. 313) beim Schütteln mit einer konz. wss. Lsg. von 80 g Natriumazid in Ggw. einiger Tropfen Eg. während 24 Stunden, farbloses, stark lichtbrechendes Ol, Kp2. 54, D18, 1,123, wl. in W., leicht mit Wasserdampf flüchtig; zers. sich beim Aufbewahren, explodiert beim Erbitzen, konz. H2SO4 zers. sofort; bei der Hydrolyse mit Alkali entstehen N, HNs, Oxalsäure und stark reduzierende Stoffe. - Semicarbazon, C4H8ON6, aus 6 g Triazoaceton, 6,5 g Semicarbazidchlorhydrat und 5 g Natriumacetat in W., Nadeln aus A. oder W., F. 152°; wss. KOH und langsamer konz. H, SO, spalten N ab. Bei längerer Einw. von überschüssigem Semicarbazid auf Triazoaceton entsteht eine Verb. C5H10O2N6, Krystalle aus Eg., swl. in den gewöhnlichen Solvenzien, welche möglicherweise das Bissemicarbazon des Methylglyoxals ist, da man aus Acetonylazoimid u. Hydroxylamin das Methylglyoxim erhalten kann (s. unten). - Triazoacetoxim, C3H6ON4 = N3.CH2. C(: NOH) · CH_s, aus 5 g Triazoaceton, 4 g Hydroxylaminchlorhydrat in 80 ccm und 3,2 g Na₂CO₈ bei 50° in 2 Stdn., farbloses, geruchloses Öl, Kp₂. 84° (unter Zers.); 40% ig. KOH spaltet N u. HNs, 20% ig. KOH u. HNs ab; gibt in Pyridin gelöst mit p-Toluolsulfochlorid das p-Toluolsulfonylderivat, C10H12O3N4S, Tafeln aus PAe., F. 73°, wl. in Methylalkohol, A., ll. in Chlf., Bzl., Essigester, swl. in PAe.; zers. sich beim Aufbewahren, verpufft beim Erhitzen. Läßt man 32 g Hydroxylaminsulfat in 150 ccm W. auf eine Suspension von 20 g Triazoaceton in 300 ccm W. einwicken, so wird langsam HN₃ abgespalten, und nach 10 Tagen entzieht Ä. der Leg. größere Mengen Methylglyoxim. (Proceedings Chem. Soc. 23, 258-59, 3/12, 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 72-85. Jan. 1908. London. South Kensington, S. W. Royal College of Science.)

K. Langheld, Über die Bestandteile der Rindergalle. I. Aus der Rindergalle sind bisher zwei Gallensäuren, die Cholsäure und die Desoxycholsäure, isoliert worden. Außer diesen soll nach MYLIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 369) noch eine der Desoxycholsäure isomere S., die Choleinsäure, vorkommen, deren Existenz aber von Latschinow (Ber. Disch. Chem. Ges. 20. 1043) u. Lassar-Cohn (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 146; C. 93. I. 146) in Abrede gestellt wird. Nach den zur Isolierung der SS. angegebenen Verff. wird die Cholsäure aus dem Gemisch der Rohsäuren, das durch Kochen der Galle mit Alkalien erhalten wird, auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit in A. gewonnen. Die Desoxycholsäure wurde teils aus den Ndd., die mit BaCl, aus den ammoniakal. Legg. der Rohsäuren erhalten werden, teils aus den Mutterlaugen der Cholsäure dargestellt. Diese Verff. sind zur quantitativen Best. wenig geeignet. Die wenigen Angaben über Ausbeuten beziehen sich meist auf unreine Prodd. — Über das V. noch anderer SS. als der beiden genannten in der Galle und ihre wechselseitigen Mengenverhältnisse dürfte das von dem Vf. aufgefundene Verf. bei weiterer Ausgestaltung Aufklärung bringen. Schon jetzt gestattet es, mindestens 80% des Robprod. in chemisch definierte Körper überzuführen. Außerdem ist mit seiner Hilfe die Existenz zweier Desoxycholsäuren nachgewiesen worden, die sich in Übereinstimmung mit den Angaben von MYLIUS nur

durch ihre Löslichkeit in A. und ihren F. unterscheiden. Anscheinend herrscht die eine von diesen SS. im Sommer und die andere im Winter vor, wodurch sich vielleicht der von PREGL (Monatshefte f. Chemie 24. 19; C. 1903. I. 764) beobachtete Unterschied von Sommer- und Wintergalle erklären dürfte.

Nach dem Verf. des Vfs. werden die getrockneten Rohsäuren ohne vorhergehende Fällung mit BaCl, mit dem Doppelten ihres Gewichtes an A. angerührt. Der ungel. bleibende Teil der Cholsäure wird wiederholt aus A. umkrystallisiert. Die vereinigten Mutterlaugen werden mit überschüssiger, möglichst konz. NaOH auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Cholsäure als Na-Salz (Nadeln) fast quantitativ abscheidet. Die aus dem möglichst h. abfiltrierten und mit A. gewaschenen Salze regenerierte Cholsäure, C34H40O5, wird mit dem doppelten Gewicht A. gemischt, wobei sie 1 Mol. Krystallalkohol aufnimmt, und filtriert. - Die vereinigten Mutterlaugen werden alsdann im Vakuum eingeengt und stark abgekühlt, wobei sich die Na-Salze der Fettsäuren abscheiden. Die aus diesen gewonnenen SS. werden durch A. von den mitgerissenen Gallensäuren getrennt, die der Hauptmasse wieder zugefügt werden. - Zur Identifizierung werden die Fettsäuren im Vakuum dest. Sie gingen zwischen 195 und 230° unter 13 mm Druck über; die ersten Fraktionen schm. bei 62°, die letzten bei 68°; es lag demnach ein Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure vor. Margarinsäure, die LASSAB-COHN beobachtete, wurde nicht gefunden.

Die regenerierten SS. aus den Mutterlaugen werden mittels 2% ig. alkoh. HCl verestert und die Ester mit viel Lg. ausgekocht. - Die aus dem in Lg. l. Anteil zurückgewonnenen, öligen SS. scheiden bei der Behandlung mit Ä. geringe Mengen Desoxycholsäuren ab und geben beim Ausziehen mit Lg. eine hierin l., glasige S., die bei 300° unter 15 mm Druck sd., ein aus A. krystallisierendes Mg-Salz liefert und sowohl die Gallensäure- wie die Cholesterinrkk. gibt. Möglicherweise sind der S. geringe Mengen Cholesterin beigemengt, die sich nach dem Gange der Unters. hier finden müßten. - Die in Lg. unl. Ester werden mit alkoh. NaOH verseift, wobei die noch vorhandene Cholsäure als Na-Salz abgeschieden wird. Die regenerierten und scharf getrockneten Restsäuren werden mit Bzl. und schließlich mit A. ausgekocht. Der in Bzl. und Ä. unl. Rest wird in A. gel., die alkoh. Lsg. im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Essigester umkrystallisiert. Aus dem hierbei erhaltenen Gemisch wird durch Umkrystallisieren aus Eg. die Desoxycholsäure, Cao H40 O4 (F. 172-1730), mit den von PREGL angegebenen Eigenschaften gewonnen. - Die aus den Eg.-Mutterlaugen regenerierten SS. werden solange aus Eg. umkrystallisiert, als noch Krystallabscheidungen stattfinden. Der dann bei mehrmaligem Umlösen in Eg. l. Anteil zeigt nicht mehr die Eigenschaften der Preglechen S. Die so erhaltene S. C24H40O4 wird aus der dreifachen Menge absol. A. in Krystallen vom F. 187-188° erhalten, während die zuerst isolierte, isomere S. unter gleichen Bedingungen gel. bleibt. Sie ist identisch mit der von MYLIUS beschriebenen Choleinsäure. — Desoxycholsäure, $[\alpha]_{\rm n}^{20} = 53,28^{\circ}$ (0,5046 g in 7,189 g absol. A.). — Choleinsäure, [α]_D²⁰ = 47,970 (0,5019 g in 9,875 g absol. A.). - Beide SS. liefern in W. wl. Ba-Salze. - Die Ausbeute an beiden SS. beträgt ca. 20%, die an Choleinsäure ca. 2% bei Sommergalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 378-85. 8/2. [15/1.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

H. Kiliani, Über Saccharinsäuren. Widersprüche seiner Beobachtungen über die B. der Saccharinsäuren mit den Untersuchungen von NEF (S. 236) veranlaßten den Vf. zu einer Prüfung der von ihm erhaltenen Prodd. auf Einheitlichkeit, besonders auf das event. Vorkommen raumisomerer Verbb. — Es wurden je 1 Teil Milchzucker oder α-Glucose mit 9 Teilen W. und 0,2 Teilen Calciumoxyd (dieses nach dem Ablöschen und Erkalten), bei Zimmertemperatur 4 Wochen stehen gelassen,

die gegebenenfalls filtrierte Lsg. mit kaltgesättigter Oxalsäurelsg. von überschüssigen Ca(OH), befreit und vom Oxalat abfiltriert.

I. Milchzucker. Die neutralisierte Ca-Salzlsg. wurde zunächst nach der Vorschrift von Löffler (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 1196; C. 1904, I. 1196) behufs Abscheidung des Isosaccharinats verdampft. Seine Ausbeute war sehr konstant 170-180 g pro kg Milchzucker. Die Prüfung auf Einheitlichkeit wurde an 800 g rohem isosaccharinsaurem Ca durch Zerlegung des Salzes mittels Oxalsäure, fraktionierte Krystallisation und Identifizierung der erhaltenen S. durchgeführt. Sie crwies sich als ein von Beimengungen freies Isosaccharin. - Zur Abscheidung des Ca-Metasaccharinats wurde die Mutterlauge des Ca-Isosaccharinats mit A. (25% vom Gewicht der Mutterlauge) versetzt, die erhaltene Lsg. mit Metasaccharinat geimpft und unter dem Schutz vor Verdunstung mehrere Monate aufbewahrt. Die hierbei ausgeschiedenen "Mutterlaugenkrystalle" wurden mit 5 Tln. W. ausgekocht, wobei das noch vorhandene Isosaccharinat ungelöst blieb. Der in Lsg. gegangene Anteil lieferte das bereits früher charakterisierte Metasaccharin, welches sich bei der Prüfung als einheitlich erwies. - Das Filtrat der "Mutterlaugenkrystalle" wurde durch Oxalsaure vom Ca befreit, mit BaCO, erhitzt und nach Löffler das Ba-Parasaccharinat dargestellt (Ausbeute 35 g pro 1 kg Milchzucker). Gesamtausbeute an Saccharinen: 28,3% (berechnet als Lactone C, H10O5 und letztere bezogen auf den verwendeten Milchzucker).

Bequemer als nach dem Löfflerschen Verf. erhält man das Parasaccharin, wenn man das wie oben vom Ca befreite Filtrat der "Mutterlaugenkrystalle" zum Sirup eindampft, diesen zunächst mehrmals mit absol. A. (Auszug I), dann wiederholt mit 1 Tl. absol. A. + 2 Tln. chlorcalciumtrockenem Ä. (Auszug II), u. schließlich mit gleichen Teilen dieser Extraktionsmittel (Auszug III) auszieht. Während der Auszug I u. II keine, bezw. nur eine sehr geringe Menge von Ba-Parasaccharinat liefern, gibt der Auszug III eine reichliche Krystallisation. Statt des für I verwendeten absol. Ä. kann auch gewöhnlicher A. benutzt werden. Die Tatsache, daß bei obigem Extraktionsverfahren die Hauptmenge des Parasaccharins in dem anfänglich ungelöst bleibenden letzten Fraktionen sich vorfindet, und die Beobachtung, daß Parasaccharin in Ä. unl. ist, stehen in Widerspruch mit den gegenteiligen Angaben von Nef. - Wie Naegell (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 3530; C. 1902. II. 1305) unter Benutzung der recht empfindlichen Ba-Probe gezeigt hat, entsteht bei der Einw. von Ba(OH), statt Ca(OH), auf den Zucker kein Parasaccharin. Hiermit läßt sich die gegenteilige Angabe von NEF nur schwer vereinigen. - Von den Zersetzungsprodd. des Zuckers hat sich bisher ungefähr 1/8 derselben aufklären lassen, über den in den Mutterlaugen verbleibenden Rest konnte trotz mannigfacher Verss, nichts positives ermittelt werden. Jedenfalls sind in ihm nicht die nach NEF hier zu erwartenden Raumisomeren der obigen Saccharinsauren enthalten. (Näheres vergl. Original.) - Meta-, Iso- u. Parasaccharin werden beim Kochen mit konz. HCl nicht verändert.

II. d-Glucose. Der Vf. hat das Isosaccharin bei seinen früheren Verss. aus Traubenzucker, nicht, wie Nef angibt, aus Intvertzucker genommen. — Bei der Wiederholung der früheren Verss. wurde durch fraktionierte Fällung der neutralisierten Lsg. der Ca-Salze und Krystallisationsverss. mit den Einzelfraktionen neben Ca-Isosaccharinat ein neues Ca-Salz eines bisher nicht krystallisiert erhaltenen Lactons isoliert; dieses Salz ist in h. W. II. und wird aus dieser Lsg. nur langsam durch A. ausgeschieden, kann also kein Metasaccharinat sein. In größerer Menge kann man das Ca-Salz gewinnen durch Fraktionieren des von Peligots Saccharin befreiten Säuresirups mittels Å.-A. wie beim Milchzucker, Überführung des Auszuges II in das Ca-Salz und Krystallisation des letzteren aus alkoholgesättigter Lsg. — Die Ausbeute an Isosaccharin aus d-Glucose ist immer minimal. — In einem

Schlußwort unterzieht der Vf. noch einige Teile der Nefschen Abhandlung einer kritischen Besprechung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 158—67. 8/2. [10/1.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.)

Schmidt.

W. Borsche und W. Menz, Studien in der Gruppe des Phenylcyclopentans. Nach Borsche u. Fels (Ber. Disch. Chem. Ges. 39. 1922; C. 1906. II. 118) läßt sich aus dem Phenacylacetessigester, C₆H₅·CO·CH₁·CH(CO·CH₈)·COOC₂H₅, u. analogen Substanzen, die leicht in Acetophenonaceton (I.) übergehen können, z. B. dem Acetonylbenzoylessigester, CH₃·CO·CH₁·CH(CO·C₆H₅)·COOC₂H₅, durch intramolekulare Wasserabspaltung ein mit dem "Dehydrophenacylaceton" von Paal identisches Keton C₁₁H₁₀O gewinnen, das nunmehr mit Sicherheit als 1-Phenylcyclopenten-(1-)on-(3) (II.) erkannt worden ist:

I.
$$\frac{H_{1}C-H_{2}C}{C_{6}H_{5}\cdot CO} = (II.) \frac{H_{1}C-H_{1}C}{C_{6}H_{5}\cdot C} > CO + H_{2}O.$$

Die Dehydratation wird am besten durch alkal. Mittel (Erwärmen mit verd. NaOH) bewirkt; in saurer Lsg. entstehen zunächst vorwiegend Furanderivate, die aber wie beispielsweise die *Phenuvinsäure* (III.), bei längerer Einw. der Mineralsäure ebenfalls in Abkömmlinge des Cyclopentenons übergehen:

Die Ketogruppe in letzterem ist durch Hydroxylamin oder Hydrazinderivate leicht nachweisbar; die Reduktion der Doppelbindung gelingt dagegen nur unter bestimmten Bedingungen. Mit Zinkstaub + Alkali erhält man das *Pinakon* IV.; mit Na + A. entstehen hauptsächlich dunkle Harze, während die Einw. des Na auf die feuchte äth. Lsg. des Ketons glatt den zugehörigen gesättigten Alkohol (V.),

$$IV. \xrightarrow{H_sC_6 \cdot \dot{C} = CH_s} C(OH) \cdot (HO)C < \xrightarrow{CH_s = CH_s} V. \xrightarrow{H_sC_6 \cdot \dot{H}\dot{C} = CH_s} CH \cdot OH$$

das 1-Phenylcyclopentanol-(3), ergibt; dieser läßt sich zum entsprechenden Keton (VI.) oxydieren, dem 1-Phenylcyclopentanon-(3), das mit 2 Mol. Benzaldehyd die Dibenzalverb. VII. liefert, also die Atomgruppierung · CH2 · CO · CH2 · enthalten muß. Durch Erhitzen mit HBr gewinnt man aus dem Alkohol das 1-Phenyl-3-bromcyclopentan (VIII.), aus dem durch HBr-Abspaltung ein 1-Phenylcyclopenten-(2) (IX.) oder -(3) (X.) hervorgeht. Durch Umsetzung der Magnesiumverb. des Bromids mit Kohlensäure erhält man die 1-Phenylcyclopentan-3-carbonsäure (XI.) und durch Zers mit verd. S. der Stammkobleustoff der ganzen Reihe, das Phenylcyclopentan (XII.). — Das 1-Phenylcyclopenten-(1-)on-(3) reagiert ebenfalls mit Alkylmagnesiumsalzen; über die (nicht isolierten) tertiären Alkohole (XIII) hinweg kommt man hierbei zu Phenylcyclopentadienen. - In diesen KW-stoffen hofften Vff. eine infolge der Nachbarstellung zweier Doppelbindungen ebenso reaktionsfähige Methylengruppe wiederzufinden, wie sie im Cyclopentadien selbst und analogen Verbb. vorhanden ist; da dies jedoch nicht zutraf, nehmen Vff. an, daß bei der Darst. der zweifach ungesättigten KW-stoffe eine Verschiebung der neu gebildeten Doppelbindung zum Phenyl hin stattgefunden hat (XIV. --> XV.). Hiermit stimmt auch das Verhalten

$$\begin{array}{c} \text{VI.} & \text{VII.} & \text{VIII.} \\ \text{H}_{2}\text{C} - \text{CH}_{2} > \text{CO} & \text{H}_{2}\text{C} - \text{C}(: \text{CH} \cdot \text{C}_{6}\text{H}_{5})} > \text{CO} & \text{H}_{2}\text{C} - \text{CH}_{2} > \text{CH} \cdot \text{Br} \\ \text{H}_{5}\text{C}_{6} \cdot \text{H}_{C} - \text{CH}_{2} > \text{CH} \cdot \text{CH}_{2} > \text{CH} \cdot \text{Br} \end{array}$$

der in Stellung 3 alkylierten 1-Phenylcyclopentadiene bei der Reduktion überein, die selbst bei Anwendung gelinde wirkender Mittel (Natrium in feuchtem Å.) direkt zu den gesättigten 3-Alkyl-1-phenylcyclopentanen (XVII.) führt, während nach den Beobachtungen von Klages (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2301; C. 1904. II. 214), falls KW-stoffe vom Typus XIV. vorlagen, die Addition von H, an den Enden der konjugierten Doppelbindungen zu erwarten war, wodurch 3-Alkyl-1-phenylcyclopentene (XVI.) hätten entstehen müssen.

Zur Darst. des 1-Phenylcyclopenten-(1-)ons-(3) (II.) aus Phenacylacetessigester löst man 70 g des letzteren in 2 l 50° w., 2°/oig. NaOH, erhitzt unter Schütteln bis zum Sieden, kocht einige Minuten und kühlt dann rasch ab. Kleinere Mengen der sich ausscheidenden Nadeln lassen sich gut durch Umlösen aus sehr verd. A. reinigen, größere Quantitäten werden im Vakuum (Kp10. ca. 173°) fraktioniert, wobei man ctwa 50% der Theorie eines gelblichen, rasch krystallinisch erstarrenden Öles erhält. In den alkal, Mutterlaugen finden sich größere Mengen \(\beta\)-Benzoylpropions\(\beta\)ure, C.H. CO.CH. CH. COOH, deren Auftreten sich daraus erklärt, daß ein Teil des Phenacylacetessigesters der "Ketonspaltung" entgangen und der "Säurespaltung" anheimgefallen ist. - 1 g Phenacylaceton ("Acetophenonaceton"; I.) lieferte bei ¹/₄-atdg. Kochen mit 2⁹/_oig. NaOH 0,5 g Phenylcyclopentenon. — Als Phenuvinsäure (III.) mehrere Stunden mit konz. HCl gekocht worden war, trieb Wasserdampf aus dem Prod. ein Gemisch von α-Methyl-α'-phenylfuran u. Phenylcyclopentenon über, das durch mehrtägiges Behandeln der methylalkoh. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat getrennt wurde. Als der entstandene flockige Nd. mit Ammoniak extrahiert wurde, blieb das Furanderivat (F. 41-42°) zurück, während das Filtrat bei vorsichtigem Ansäuren das weiter unten beschriebene Oxim des Ketons ausfallen ließ. --Das 1-Phenylcyclopen-(1-)on-(3) ist ll. in AA., Chlf., Aceton, Essigester, schwerer in Ä., zwl. in CS, Bzl., Lg., h. W.; aus letzterem, oder besser aus sehr verd. A., krystallisiert es in dünnen Nadeln, aus Ä. dagegen in großen monoklinen Krystallen; F. 83-84°; laugsam flüchtig mit Wasserdampf; im Vakuum unzers. destillierbar; der charakteristische Cumaringeruch des rohen Ketons rührt von einer unbekannten Verunreinigung her. — Im Gegensatz zu aliphatischen α, β -ungesättigten Ketonen ist das Phenylcyclopentenon in konz. H, SO, farblos l. u. wird aus dieser Leg. selbst nach längerer Zeit durch W. wieder unverändert gefällt; auch in rauchender HCl ist es ll. Hierbei handelt es sich um eine "Salzbildung", wohl ähnlich derjenigen, die STRAUS beim Dibenzalaceton genauer untersucht bat. Ein von der in der farblosen Fl. anzunehmenden Verb. verschiedenes, gefärbtes und gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindliches Chlorhydrat, C11H10O·HCl, erhielten Vff. beim Überleiten von absolut trockenem HCl-Gas über das in dünner Schicht ausgebreitete Keton, ferner in schönerer Form beim Sättigen der trockenen äth. Lsg. mit HCl-Gas. Hellrote, gut ausgebildete Krystalle, die in der geschlossenen Capillare bei 62° sintern u. bei 68-69° zu einer dunkelroten Fl. schm.; bei Luft-

zutritt, beim Erhitzen und bei längerem Liegen im Vakuum geben die Krystalle die S. unter Rückbildung des Ketons wieder ab; momentan erfolgt diese Spaltung in Berührung mit W. oder A. — Pt-Salz, 2C1, H100. H, PtCl6 + 2H2O; orangegelbe Nadeln; zers. sich oberhalb 145°. — Au-Salz, 2C11H10O·HAuCl4; gelbe, goldglänzende Blättchen, die sich von 120° ab dunkler färben u. bei 130-131° unter Zers. schm. - Durch 1/4-stdg. Kochen einer äth. Lsg. des Ketons mit äth. HgClg-Lsg. wurde das Doppelsalz C11H10O·HgCl, in großen, luftbeständigen Krystallen erhalten; vereinigt sich nicht mit HCl; in W. leicht u. farblos l., doch fällt schon nach wenigen Augenblicken das Keton als voluminöser Nd. aus. - Mit wasserfreiem FeCl3 addiert sich das Phenylcyclopentenon in absol. Ä. zu rubinroten, metallisch glänzenden Nadeln, die nur in der Mutterlauge gut haltbar sind und die Zus. C11 H10 O. FeCl₈ + (C₂H₅O), zu besitzen scheinen; W. zerlegt sie momentan unter Rückbildung des Ketons. — 1-Phenylcyclopenten-(1-)on-(3-)oxim, C11H10: N.OH. Nadeln aus verd. A.; F. 146-147°. — Phenylhydrazon, C₁₁H₁₀: N·NH·C₆H₅. Gelbe Blättchen aus A.; F. 154-155°; zwl. in A. - Semicarbazon, C11H10: N.NH.CO.NH. Nädelchen aus verd. A.; färbt sich von 210° ab dunkel, schm. bei 234° unter Zers.; läßt sich direkt aus Phenacylaceton durch mehrtägige Einw. von Semicarbazidchlorhydrat + Natriumacetat auf die verd. alkoh. Lsg. darstellen.

Als Keton mit der Atomgruppierung . CO. CH2. läßt sich das Phenylcyclopentenon in alkal. Fil. sowohl mit sich selbst als auch mit aromatischen Aldehyden unter Wasseraustritt kondensieren. Bewahrt man seine alkoh., mit 1 Tropfen NaOH versetzte Lsg. bei Zimmertemperatur auf, so färbt sie sich braun, dann fast schwarz und scheidet nach einigen Tagen hellgelbe Krystallwarzen ab, die aus dem 3,3'-Diphenyl-5-keto-\(\Delta^{1(V)3,Y}\)-biscyclopentenyliden (XVIII.) bestehen; dunkelgelbe Nadeln aus Bzl.; F. 195-196°; wl.; die tiefrote, grün fluosescierende Lsg. in konz. H.SO. liefert beim Verdünnen mit W. das Keton in rötlichen Flocken zurück; mit trockenem HCl-Gas vereinigt sich das Diphenyldicyclopentantrienon zu dem Dichlorhydrat Cas Han OCla, einer dunkelroten Substanz, die luftbeständig ist, aber von Wasser momentan wieder zerlegt wird. — 4-Benzal-1-phenylcyclopenten-(1-)on-(3), C18H14O, mittels Benzaldehyd in A. + einigen Tropfen NaOH dargestellt; heligelbe Krystallschuppen; F. 186—187°; Kp₁₀, ca. 260°; Il. in Chlf., schwerer in A.; 1 l Å. nimmt nur etwa 1,5 g auf. — Bei 1-stdg. Überleiten von trockenem HCl-Gas über das fein gepulverte Keton, sowie beim Sättigen seiner eisgekühlten Lsg. in wasserfreiem Chlf. mit der gleichen S. bildet sich das Dichlorhydrat C18 H16 OCl2 als leuchtend orangerotes Krystallpulver, das rasch erhitzt bei 1780 unter Abspaltung des HCl schm. und auch schon von wenig W. zerlegt wird. - Die Kondensation mit Salicylaldehyd zum 4-0 Oxybenzal-1-phenylcyclopenten-(1-)on-(3), C18H14O2, erfordert den Zusatz etwas größerer Mengen 10°/0ig. NaOH; die Verb. fällt aus Methylalkohol in kleinen, grünstichig gelben Prismen mit stark glänzenden Flächen aus; F. 183-184°; löst sich in konz. H. SO. orangerot und bildet mit HCl ein ebenso gefärbtes, leicht zersetzliches Additionsprod. - Für die Rk. mit p-Dimethylaminobenzaldehyd sind wiederum nur wenige Tropfen Alkali erforderlich; das 4-p-Dimethylaminobenzal-1-phenylcyclopenten-(1-)on-(3), C₂₀H₁₂ON, krystallisiert aus A. in zinnoberroten, kurzen Prismen vom F. 153-154°; die Lsg. seines Sulfats färbt Seide dunkelorange.

Wird das 1-Phenylcyclopenten-(1-)on-(3) mit Zinkstaub, A. u. Kalilauge 3 Stdu. erwärmt, dann noch unverändertes Ausgangsmaterial mittels Wasserdampf entfernt und der zinkhaltige Rückstand mehrfach mit h. A. extrahiert, so fällt das *Pinakon* $C_{22}H_{23}O_2$ (IV.) aus den Filtraten als gelbliches, undeutlich krystallinisches Pulver aus, das nach wiederholtem Umlösen aus A. bei etwa 235° fl. wird; ll. in Aceton, Essigester, schwerer in AA. — Trägt man dagegen unter gelegentlichem Zufügen von W. in die äth. Lsg. des Ketons II. langsam Natrium ein, so erzielt man etwa

60% der Theorie an 1-Phenylcyclopentanol-(3) (V.); eigenartig u. angenehm riechende Fl.; Kp10. 155-156°; erstarrt in der Kältemischung gelatinös. - Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat auf 120° bildet sich das Acetat C13H18O2 als dickfl. Öl; Kp12. 1540; riecht angenehm styrolartig. — Mit Phenylisocyanat vereinigt sich der A. zum 1-Phenylcyclopentanol (3-)phenyluretan, C18H10O2N, Blättchen aus verd. A.; F. 99-100°. — Durch gelindes Erwärmen der Eg.-Lsg. des Carbinols mit CrO. bildet sich innerhalb weniger Minuten das 1-Phenylcyclopentanon-(3) (VI.), eine mit Dampf flüchtige, schwach aber eigenartig riechende Fl. vom Kp10. 154-1550. Semicarbazon, C19H15ONs. Blättchen aus verd. A.; F. 181º unter Zers. — Mit Benzaldehyd in alkoh., mit wenigen Tropfen NaOH versetzter Lsg. kondensiert sich das Keton rasch zum 1-Phenyl-2,4-dibenzaleyelopentanon-(3) (VII.); hellgelbe Blättchen aus A.; F. 181°; wird von trockenem HCl-Gas bei Zimmertemperatur nicht verändert, nimmt aber - ähnlich wie das Dibenzalcyclopentanon (VORLÄNDER, MUMME, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1476; C. 1903. I. 1348) — bei —10° im HCl-Strom eine zinnoberrote Farbe an, die beim Erwärmen schnell wieder verschwindet. - Überläßt man die Natriumäthylat enthaltende Lsg. des Ketons VI. sich selbst, so erfolgt innerhalb eines Tages die Kondensation zweier Moleküle zum 1-Phenyl-1'-phenylcyclopentyliden-(3',4-)cyclopentanon-(3)(XIX.), das von unangegriffenen Phenyl-

cyclopentanon durch Dest. mit Wasserdampf befreit wird. Dickfl. Öl vom Kpinca. 235°. — Behufs Umwandlung in 1-Phenyl-3-bromcyclopentan (VIII.) wurde das Carbinol mit rauchender HBr 3 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt; dem Phenylcyclopentan ähnlich ricchende Fl.; Kp10. 139-1400. - Erwärmt man eine äth. Leg. des Bromkörpers mit angeätzten Magnesiumspänen und zerlegt das Prod. unter starker Kühlung mit verd. H, SO4, so gewinnt man etwa 70% der Theorie an Phenylcyclopentan (XII.); dünnfl. Öl von charakteristischem, angenehm aromatischem Geruch; Kp. 213-215°; D17. 0,958; np = 1,5320; Mol.-Refrakt. 47,26, ber. für C11H14-8 47,35. - Wird das 1-Phenylcyclopentanol-(3) vorsichtig mit ZnCl, erhitzt, oder dessen Bromid mit alkoh.-wss. Kali 3 Stdn. erwärmt, so erhält man einen KW-stoff CitHis, der zwar in seinen physikalischen Konstanten einheitlich erscheint, aber doch wahrscheinlich ein Gemisch von 1-Phenylcyclopenten-(2) (IX.) mit 1-Phenylcyclopenten-(3) (X.) darstellt. Das Phenylcyclopenten ist eine leicht bewegliche Fl., die etwas süßlicher und zugleich stärker riecht als der zugehörige gesättigte KW-stoff; Kp. 223-225°; D¹⁰. 0,965; $n_D = 1,5356$; Mol.-Refrakt. 46,53, ber. für $C_{11}H_{19}$ 46,95; entfärbt Bromwasser u. alkal. KMnO.-Lsg. momentan (das gesättigte Phenylcyclopentan verhält sich ebenso). — Zur Bereitung der 1-Phenylcyclopentan-3-carbonsäure (XI.) leiteten Vff. in eine gut gekühlte äth. Leg. des Phenylcyclopentylmagnesiumbromids 3 Stdn. trockenes CO₂ ein, zers. dann vorsichtig mit verd. HCl und fällten aus der getrockneten äth. Schicht durch NH, das NH,-Salz der S. in Nadeln. Deren wss. Lsg. wurde durch Ausäthern von öligen Nebenprodd. befreit, dann angesäuert und von neuem ausgeäthert. Ausbeute etwa 70% der Theorie an dickfl., sauer reagierendem Öl, das in der Kältemischung glasig erstarrte. - Das NH4-Salz zers. sich in wss. Lsg. allmählich unter Trübung (wahrscheinlich Ausscheidung von Phenylcyclopentan) u. liefert mit AgNO₈ das Ag-Salz, C₁₃H₁₃O₉Ag als käsigen, lichtbeständigen Nd. — Das Ca-Salz, C24H28O4Ca, krystallisiert aus W. in seidenglänzenden Nadeln.

Mit Alkylmagnesiumsalzen ließ sich das 1-Phenylcyclopentenou-(3) ohne Schwierigkeit umsetzen; beim Eintropfen der äth. Ketonlsg. in äth. Methylmagnesium-

XII. 1.

jodidlsg. entstand ein hellgelber Nd.; nach 1-stdg. Kochen wurde das Solvens abdest., der gelbbraune Rückstand 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt u. dann nach Zusatz von A. unter Eiskühlung mit verd. H2SO4 zerlegt. Beim Fraktionieren unter 12 mm Druck ging das 1-Methyl-3-phenylcyclopentadien-(2,4) (XV.) bei 1510 über. Große Krystalle aus Bzl. oder PAe.; F. 62°; läßt sich in einer H-Atmosphäre längere Zeit unzers. auf bewahren, während es an der Luft sich rasch dunkel färbt u. in einigen Stunden verharzt; färbt sich mit trockenem HCl-Gas rotviolett; wird die kirschrote Lsg. in konz. H, SO4 schon nach kurzer Zeit in Eiswasser eingetragen, so liefert sie den KW-stoff unzers. zurück; dieser verbindet sich nicht mit Pikrinsäure, gibt aber mit FeCla in trockenem A. eine krystallinische Fällung, die anfangs violett, später dunkelblau erscheint; mit Benzoldiazoniumsalzen zeigt sich zunächst eine rotbraune Färbung, dann ein schwarzbrauner Nd. - Bei der Reduktion ihrer wasserhaltigen äth. Lsg. mit Na geht Verb. XV. in 1-Methyl-3-phenylcyclopentan (XVII.) über; Kp. 230-235°; färbt Bromwasser u. sodaalkal. KMnO, zwar momentan, doch zeigen die physikalischen Konstanten: D¹⁷. 0,950, n_D == 1,5276, Mol.-Refr. 51,85, ber. für C12H16 = , daß ein gesättigter cyclischer KW-stoff vorliegt. - 1-Äthyl-3phenylcyclopentadien-(2,4), C₁₈H₁₄, aus Phenylcyclopentenon u. C₂H₅-MgBr; bei gewöhnlicher Temperatur halbfeste M., in der Kälte Nadeln; Kp. 170-175°. - Wird von Na + feuchtem Ä. zu 1-Äthyl-3-phenylcyclopentan, C18H18, reduziert; leichtbewegliches Liquidum, das bei etwa 270° sd.; D17. 0,948; nD = 1,7276; Mol.-Refr. 56,51, ber. 56,55. — Mit Phenylmagnesiumbromid wurde das Phenylcyclopentenon durch 1-stdg. Erwärmen in A. zur Rk. gebracht. Auch hier war nicht der erwartete tertiäre Alkohol, sondern direkt der entsprechende ungesättigte KW-stoff, das 1.3-Diphenylcyclopentadien-(2,4), C₁₇H₁₄, entstanden. Die bei 156° schm. Verb. (gelbliche Nadeln aus A.) ist in den meisten organischen Solvenzien wl., nur in Essigester und Bzl. zl., und zwar mit starker blauer Fluorescenz; mit trockenem HCl färbt sie sich grün, dann rotbraun, u. zerfließt. Die rote Lsg. in konz. H. SO. fluoresciert intensiv dunkelblau; auf Zusatz von W. wird sie grün u. scheidet dann das unveränderte Keton wieder ab. FeCl_s ruft in der äth. Lsg. einen schwarzbraunen Nd. hervor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 190-210, 8/2, [10/1,] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Jul. Obermiller, Orientierende Einflüsse im Benzolkern. Die vorliegende Arbeit ist wesentlich polemischer Natur und wendet sich gegen die Kritik, die FLURSCHEIM (Journ, f. prakt. Ch. [2] 76. 165; C. 1907. II. 1327) an der früheren Arbeit des Vf. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 1; C. 1907. I. 950) geübt hat. Vf. nimmt übereinstimmend mit FLURSCHEIM an, daß jedem Atom ein bestimmter Affinitätsinhalt zukommt, daß jedoch zu einer Bindung nicht von beiden Seiten gleichviel Affinität beigesteuert zu werden braucht. Labile Bindungen entstehen sowohl durch Mangel an Affinität, als auch durch Auseinandergedrängtwerden der Atome infolge von Platzmangel. Vf. steht - im Gegensatz zu der herrschenden Annahme — auf dem Standpunkte, daß den Substitutionen an echten aromatischen Ringen keine Anlagerung vorangeht, und daß nur die mehr oder weniger große Lockerung der Wasserstoffbindungen der Grund für die Reaktionsbegünstigung der entsprechenden Stellungen ist. Echte Orientierungen, d. h. Reaktionsbegünstigungen sind nach Ansicht des Vfs. nur in o- und p-Stellung zu erwarten, während die m-Orientierung aus einer durch sterische Verhältnisse hervorgerufene Reaktionshemmung erklärt wird. Dies versucht Vf. an Beispielen zu beweisen, aus denen hervorgeht, daß auch solche Substituenten, welche scheinbar in m-Stellung orientieren, einen reaktionsbegünstigenden Einfluß in o- u. p-Stellung ausüben, und daß auch solche Substituenten, welche gewöhnlich in o- u. p-Stellung orientieren, unter Umständen m-Orientierung veranlassen können. Zum Schluß stellt Vf. einige sachliche Unrichtigkeiten seiner eigenen früheren Arbeit richtig. (Journ. f. prakt. Ch [2] 77. 65-84. 17/1. München. Chem.-techn. Lab. d. techn. Hochschule.) Posnes.

James Frederick Spencer und Eleanor Marguerite Stokes, Die direkte Reaktion zwischen Arylhalogeniden und Magnesium. Aromatische Halogenderivate reagieren auch ohne Anwendung von Ä. mit Magnesiumpulver beim Erwärmen unter B. von Verbb. des Typus $R \cdot Mg \cdot X$, welche durch W. unter Wärmeentw. nach der Gleichung $R \cdot Mg \cdot X + H_2O = R \cdot H + Mg(OH) \cdot X$ zers. werden. Bei Jod- und Brombenzol verläuft die Rk. in zwei Richtungen:

$$C_6H_5J + Mg = C_6H_5MgJ; 2C_6H_5J + Mg = (C_6H_5\cdot)_9 + MgJ_9;$$

erhitzt man 40 g Jodbenzol mit 9 g Magnesiumpulver 1 Min. lang zum Sieden, so tritt die Rk. ein, bei welcher eine homogene, hellgraue M. gebildet wird; nach dem Zers. mit W. erhält man Ausbeuten von 44% Benzol u. 54% Diphenyl; bei Brombenzol beginnt die Rk. erst nach 15 Min. langem Kochen. Aus 15 g p-Jodtoluol erhält man durch Einw. von 2 g Mg 87 % Toluol; ebenso verhält sich o-Bromtoluol. - 15 g m-Bromanilin resgieren sehr heftig mit 4 g Mg, wobei eine gelbe M. entsteht, die mit W. unter lebhafter Wärmeentw. 90% Ausbeute an Anilin liefert. — Ähnlich lassen sich Monobromacenaphthen und a-Bromnaphthalin von Brom befreien. Aus p-Bromphenol gewinnt man ca. 40-50% Phenol, während Tribromphenol außerordentlich heftig mit dem Magnesiumpulver reagiert. Für Chlorderivate scheint die Rk. nicht allgemein anwendbar zu sein, da unter sechs untersuchten Verbb. nur beim o-Chloranilin eine Umsetzung eintrat. Ebenso verhalten sich die einfachen aliphatischen Halogenide völlig indifferent, doch konnte Monobrombernsteinsäure zu Bernsteinsäure reduziert werden. Abweichende Resultate wurden bei aromatischen halogensubstituierten SS. und Nitroderivaten erhalten, indem erstere CO, abgaben, letztere aber durch die Rk. zwischen abgespaltenem NoO, und Mg völlig zers. wurden.

Die so dargestellten magnesiumorganischen Verbb. lassen sich auch zu Synthesen verwenden. Zerreibt man z. B. Phenylmagnesiumjodid mit etwas Ä. und fester CO₃, so erhält man größere Mengen Benzoesäure. Diese Rk. tritt auch ein, wenngleich mit geringerer Ausbeute, wenn man den Ä. fortläßt. Hieraus folgt, daß die Grignardschen Verbb. nicht nur als Oxoniumverbb., (C₂H₆)₂O(MgR)X oder (C₂H₆)₂O(MgX)R, entstehen, sondern erst durch Addition von Ä. an das Rk.-Prod. des Halogenids u. Mg gebildet werden (vgl. Tschelinzew, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3664; C. 1905. II. 1719). (Proceedings Chem. Soc. 23. 302—3. 30/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 68—72. Jan. 1908. Bedford College. Chem. Lab.)

Luigi Mascarelli, Einige Bemerkungen über die Gleichgewichte in ternären Systemen. (Über die Additionsprodukte zwiechen aromatischen Nitroderivaten und Sublimat. (Cf. Gaz. chim. ital. 37. I. 125; C. 1907. II. 392.) Damals erlaubte die Erstarrungskurve nicht, die quantitative Zus. der Additionsprodd. zu bestimmen. Es handelt sich um die Verbb. von Mercurichlorid mit p-Nitrotoluol, p-Nitroanisol u. α-Nitronaphthalin. Nach der Methode des Vfs. (cf. S. 585) wird dem binären System ein dritter Körper zugefügt, um die Erstarrungskurve herabzudrücken, als solcher wird das Urethan gewählt.

Die kryoskopischen Resultate wurden hauptsächlich graphisch mitgoteilt. p-Nitrotoluol gibt mit HgCl₂ eine Verb., die sich schon gegen 108° spaltet. Die binären Systeme Urethan-Sublimat und Urethan-p-Nitrotoluol sind normal: zwei Kurvenäste, die sich im eutektischen Punkt treffen; es treten also keine neuen Verbb. auf. Die kryoskopische Kurve eines ternären Systems, bei dem das Urethan in konstanter Menge anwesend ist, zeigt ein Maximum bei gleichen Molekeln der

anderen Komponenten. Die Verb. hat also die Zus.: 1 HgCl₃-1 p-Nitrotoluol. Die Gleichgewichtsverhältnisse werden an der Hand eines ROOZEBOOMschen Dreiceksdiagrammes auseinandergesetzt. Analog wird bei HgCl₂ + \alpha Nitronaphthalin verfahren u. gefunden, daß die Verb. die obige Zus. hat. Ähnliches gilt für das System: HgCl₃-p-Nitroanisol. Durch Zufügen eines dritten, indifferenten Körpers als Lösungsmittel lassen sich also die Formeln von instabilen Additionsprodukten sicher finden. Die Zus. der Doppelverbb. von Quecksilberchlorid mit aromatischen Nitrokörpern ist dieselbe wie die der entsprechenden Jodide. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 29-39. 5/1. Bologna. Lab. f. allgem. Chem. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

L. Bouveault, Über die Darstellung und Reinigung des Chloranils und Hydrochloranils. Ausgehend von dem rohen Chloranil des Handels, löst man dieses in rauchender HNO3, versetzt die orangegelbe Lsg. mit einer gewissen Menge von fein pulverisiertem KClO, und gießt die M. in viel Wasser. Man sammelt den rein gelben, undeutlich krystallinischen Nd., wäscht ihn aus und unterwirft ihn der Wasserdampfdest., wobei zuerst etwas Dichlorchinon übergeht, und sodann Trichlorchinon langsam überzudestillieren beginnt. Man läßt nunmehr erkalten, löst den aus Chloranil u. Trichlorchinon bestehenden Destillationsrückstand in Eg. und sättigt die Lag. mit HCl-Gas, um das Trichlorchinon in Hydrochloranil zu überführen. Man überläßt das Ganze einige Tage sich selbst, gießt es in W., sammelt den Nd. und wäscht ihn aus. Will man Chloranil erhalten, so behandelt man das aus Chloranil und Hydrochloranil bestehende Prod. mit h. konz. HNO3, gießt die M. in W., wäscht den Nd., trocknet ibn auf dem Wasserbade und krystallisiert ihn aus Toluol um. Soll Hydrochloranil dargestellt werden, so behandelt man das Gemisch von Chloranil und Hydrochloranil in der Hitze vorsichtig mit SnCl, und HCl, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Vorzuziehen ist jedoch, zuerst Chloranil darzustellen und dieses dann mit der berechneten Menge SnCl, zu reduzieren. Man trägt das Reduktionsprod. in viel W. ein, wäscht, trocknet und krystallisiert aus sd. Eg. um. Beim Erkalten scheidet sich eine Molekularverb. von Hydrochloranil und Eg. in weißen Nadeln ab, die an der Luft in ein weißes Pulver von reinem Hydrochloranil übergeht. (Ann. Chim. et Phys. [8] 13. 142-44. Jan.) DÜSTERBEHN.

A. Conduché, Beitrag zur Kenntnis der Oxyharnstoffe und Carbamidoxime. (Forts. von S. 352.) Darst. der Nitroderivate des Benzalcarbamidoxims. Konz. HNO, löst unterhalb 35° bis zu 10°/o seines Gewichts an Benzalearbamidoxim unverändert auf, während oberhalb 40° eine Zers. in NH, NO, und Benzonitril erfolgt. Die gleiche Zers. erleidet die k. bereitete Lsg. bei längerer Aufbewahrung. Bei -10° löst sich das Benzalcarbamidoxim in konz. H₂SO₄ ebenfalls ohne Zers. auf; oberhalb 20° setzt eine lebhafte Rk. unter B. von Ammoniumsulfat, a-Benzaldoxim u. anderen in Ä. l. Prodd. ein. Läßt man in eine -15° k. Lsg. von 50 g Benzalcarbamidoxim in 1000 ccm konz. H, SO, innerhalb 2 Stunden eine Lsg. von 25 g rauchender HNO3 in 100 g konz. H,SO4 eintropfen, so erhält man ein Gemisch von o., m- und p-Nitrobenzalcarbamidoxim, in dem das m-Nitroderivat vorherrscht. Einfacher erhält man diese Nitroderivate aus Oxyharnstoff und den entsprechenden Nitrobenzaldehyden. - o-Nitrobenzalcarbamidoxim, C,H,O,N, gelbe Nadeln, zersetzt sich bei 146-147°, wl. in Ä., Bzl., Eg. (zu 2°/0) und k. A., zl. in h. A. - m-Nitrobenzalearbamidoxim, gelbe Krystalle, zers. sich bei 180°, wl. in A., Bzl. und sd. A., etwas leichter in Eg. und sd. Pyridin. - p-Nitrobenzalcarbamidoxim, Blättchen, zers. sich bei 160°, swl. in allen organischen Lösungsmitteln, etwas leichter indessen als das m-Nitroderivat. Durch wss. Kalilauge werden diese Nitroderivate sofort in Kaliumcyanat u. das entsprechende Nitrobenzaldoxim zers.

Einw. von Oxyharustoff auf einige andere Aldehyde als Benzaldehyd. Die aliphatischen Aldehyde reagieren, mit Ausnahme von solchen mit hohem Mol.-Gew., wie Onanthol, mit Oxyhamstoff nicht, ebensowenig die Ketone, mit Ausnahme von Aceton, dagegen bilden die aromatischen Aldehyde und das Furfurol dem Benzalcarbamidoxim völlig analoge Prodd. — Anisalcarbamidoxim, CoH10O3N2, aus 68 g Anisaldehyd, 62 g Kaliumcyanat, 53 g Hydroxylaminchlorhydrat und 10 ccm HNOs in Ggw. von 400 ccm W., geruchlose, weiße Nadeln aus A., Bzl. oder sd. W., massive Prismen aus A. + Bzl., F. 133° unter beginnender Zers., l. in Eg., unl. in W. und A., wl. in Bzl., etwas mchr in k. A.; 100 ccm alkoh. Lsg. enthalten in der Siedehitze 39 g, bei 13° 2,4 g. Zerfällt beim Erhitzen auf 135-140° in Anissäurenitril, α-Anisaldoxim und Cyansäure, bezw. deren Zersetzungsprodd., bei der Einw. von wss. HCl in Anissäurenitril, NH4Cl und CO, bei der Einw. von alkoh. HCl in NH4Cl, CO, und das Chlorhydrat des Anissäureamids, CH₈O·C₆H₄·CONH₂·HCl, weiße, bei gewöhnlicher Temperatur beständige Nadelu, zers. sich bei 130° in HCl und Anissäureamid, ll. in W. und A., unl. in Äther. Aluminiumamalgam reduziert das Anisalcarbamidoxim zu Anisylharnstoff, C₀H₁₉O₂N₂, F. 160°, alkob. Kalilauge u. Barytwasser zerlegen es in α-Anisaldoxim und Kalium-, bezw. Bariumcyanat.

Cinnamalcarbazidoxim, C₁₀H₁₀O₂N₂, aus 84 g Hydroxylamineblorhydrat, 100 g Kaliumeyanat, 100 g Zimtaldehyd und 15 g HNO₅ in Ggw. von 600 g W., weiße Nadeln aus A., zers. sich bei 154—155°, schwerer l., als die vorhergehende Verb.; 100 ccm alkoh. Lsg. enthalten in der Siedehitze 22 g, bei 13° 1,4 g. Verhält sich den Reagenzien gegenüber wie die vorhergehenden Verbb., jedoch zeigen die Reaktionsprodd. große Neigung zum Verharzen, so daß es nicht gelang, aus dem Einwirkungsprod. des Al-Amalgams eine krystallinische Verb. zu isolieren. Durch wss. HCl wird das Cinnamalcarbamidoxim in NH₄Cl und Zimtsäurenitril, F. 20,5°, Kp₁₂₋₁₃. 134—136°, durch alkoh. HCl in NH₄Cl u. das Chlorhydrat des Zimtsäureamids, C₆H₅·CH: CH·CONH₂·HCl, Krystalle aus A. + Ä., zers. sich bei 123 bis 125°, ll. in W. u. A., gespalten. Zimtsäureamid, C₆H₆ON, durch Erhitzen des Chlorhydrats auf 170°, Nadeln aus Bzl., F. 144°. Wss. und alkoh. Kalilauge rufen

Zers. in \alpha-Zimtaldoxim, F. 63-640, und KCNO hervor.

Salicylalcarbamidoxim, C₈H₈O₃N₈, aus Hydroxylaminchlorhydrat, Kaliumcyanat, Salicylaldehyd und HNO₈, weiße Nadeln, zers. sich bei 102-105°, ebenso in Ggw. hochsd. Lösungsmittel, l. unterhalb 35° in konz. HNO₃ ohne Zers. Bei der Darst. der €arbamidoxime können an Stelle der freien Aldchyde auch deren Disulfitverbb. verwendet werden. Durch wss. HCl wird das Salicylalcarbamidoxim erst bei 50°, durch alkoh. HCl bei gewöhnlicher Temperatur, aber weniger glatt in Salicylsäurenitril und NH₄Cl zerlegt. Al-Amalgam reduziert den Körper zu Salicylharnstoff, C₈H₁₀O₂N₂, F. 174°, wss. Kalilauge bewirkt in äquimolekularer Menge bei niedriger Temperatur B. von Salicylaldoxim, Prismen aus Bzl. + PAc., F. etwa 55°, und einem Indoxazol, C₇H₅ON = C₈H₄ < CH or N, farblose, bewegliche, selbst in einem Kältegemisch aus CO₂ und Accton nicht erstarrende Fl., Kp₁₁. 86-87°, Kp₁₅. 90 bis 92°, Kp₁₅. ca. 100°, D¹⁵₄. 1,1750, n_D 15 = 1,567, färbt sich mit FeCl₃ intensiv violett, wird durch überschüssige Kalilauge in Salicylsäurenitril verwandelt. Alkoh. Kalilauge liefert bei niedriger Temperatur langsam K₂CO₃, KHCO₃, NH₆, Salicylsäurenitril und ein Salicylsäurepolynitril, gelbe Krystallmasse, F. gegen 300°, fast

Önantholcarbamidoxim, C₈H₁₆O₂N₂, geruchlose Krystalle aus Xylol, F. 85-86°, l. in A., Ä. u. Bzl., unl. in W. — Furfurolcarbamidoxim, C₆H₆O₂N₂, F. 144-145° unter Zers., l. in A., Bzl., Toluol und sd. W. — Piperonalcarbamidoxim, C₉H₈O₄N₂, Prismen aus A., zers. sich bei 156-157°, wl. in k. A. — Vanillincarbamidoxim,

unl. in A., A. und Aceton, l. in konz. H.SO4, etwas l. in sd. Pinen.

C₀H₁₀O₄N₂, massive Prismen aus sd. A., F. 133—134° unter Zers. — Cuminalcarbamidoxim, C₁₁H₁₄O₂N₂. Prismen aus A., F. 121—122°, ll. in Chlf. — p-Tolualcarbamidoxim, C₀H₁₀O₂N₂, Prismen aus A., F. 142—143° unter Zers.

Dimethylketoncarbamidoxim, C. H.O. N. CO. N. CO. NH. B. Man läßt eine eiskalte Lsg. von 41 g KCNO in 80 ccm W. in eine solche von 35 g Hydroxylaminchlorhydrat in 60 ccm W. bei einer -10° nicht übersteigenden Temperatur eintropfen, setzt etwa 30 g Aceton hinzu u. verdampft das W. im Vakuum; massive Prismen aus Bzl., F. 118-119°, l. in W. (bei 16-17° 6,2 g in 100 ccm), A. (ca. 10%), Aceton und h. Bzl., wl. in A., etwas leichter in Essigester, fast unl. in k. Bzl., färbt sich mit FeCl₃ nicht. Wss. HCl spaltet das Dimethylketoncarbamidoxim in Aceton und das Chlorhydrat des Oxyharnstoff's, CO. H.N. HCl. Letzteres färbt sich im Gegensatz zu den Augaben von FRANCESCONI und PARROZZANI in wss. Lsg. mit FeCls nicht, läßt sich in Ggw. von Phenolphthalein titrieren, reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Kälte augenblicklich, zers. sich auf dem Wasserbade allmählich unter Entw. weißer Dämpfe in einen FEHLINGsche Lsg. nicht mehr reduzierenden, in der Hitze einen kräftigen Ammoniakgeruch entwickelnden, festen Körper. Beim Erhitzen mit Aceton regeneriert dieses Chlorhydrat das Dimethylketoncarbamidoxim; überhaupt läßt sich dieses Salz nach vorausgegangener Neutralisation mittels KOH mit Vorteil zur Darst. der Carbamidoxime aus den betreffenden Aldehyden verwenden. Durch Al-Amalgam wird das Dimethylketoncarbamidoxim zu Isopropylharnstoff, F. 154°, reduziert, durch wss. und alkoh. Kalilauge in KCNO und Acetoxim zerlegt. Durch Erhitzen einer Lsg. des Dimethylketoncarbamidoxims mit Benzaldehyd wird das Aceton langsam durch Benzaldehyd unter B. von Benzalcarbamidoxim verdrängt.

Darst. des a. Diphenyloxyharnstoffs, Oxyurethans und Isuretins und ihre Einw. auf die Aldehyde. 1. Einw. des a. Diphenyloxyharnstoffs auf die Aldehyde und Ketone. Als Ausgangsmaterial zur Darst. des a. Diphenyloxyharnstoffs dient das Diphenylcarbaminchlorid, ClCON(CaHa)2, welches man leicht aus 2 Mol. Diphenylamin und 1 Mol. COCl, in Ggw. von Toluol erhält. Man mischt äquimolekulare Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und K2CO8 miteinander, übergießt das fein pulverisierte Gemisch mit der äth. Lsg. der äquimolekularen Menge des Diphenylcarbaminchlorids, setzt einige ccm W. hinzu u. schüttelt 1/2 Stunde lang; Ausbeute 50%. Wasserfreie Nadeln aus Bzl., C13H12O2N2, zers. sich bei 135°, l. in A. und sd. W., fast unl. in k. W., wl. in A., indifferent gegen FEHLINGsche Lsg., erzeugt in alkoh. Lsg. mit FeCl, eine intensiv blaue, auf Zusatz von HCl wieder verschwindende Färbung; massive, schwach rosa gefärbte Prismen, C18H19O, No. + 2H2O, aus Essigester, zers. sich bei 100°, um sodann wieder zu erstarren und sich bei 130° von neuem zu zers., verwittern rasch an der Luft, werden im Vakuum über H, SO4 wasserfrei. Aus der Mutterlange schieden sich langsam rosafarbene Prismen eines Tetraphenyloxybiurets, [(C,H_b),NCO],NOH, oder eines Diphenylcarbamidodiphenyloxyharnstoffs, $(C_6H_6)_2NC(OH):NOCON(C_6H_6)_2$, zers. sich bei 160°, unl. in W., wl. in Ä., leichter in A., wl. in k. Eg., leichter in h. Eg., ab. Mit Aceton, Benz-, Zimt- und Anisaldehyd reagiert der Diphenyloxyharnstoff selbst in Ggw. einiger Tropfen Piperidin nicht. Aus Benzaldehyd krystallisiert er mit 2 Mol., aus Anisaldehyd mit 1,5 Mol. Krystallwasser, Prismen, die bei 85 bis 90° sintern und sich bei 116-118° zers. Trägt man Diphenyloxyharnstoff in frisch dargestellten, auf -15° abgekühlten Acetaldehyd ein, so erfolgt zunächst Lag., darauf Abscheidung eines im Überschuß des Aldehyds unl. Additionsprod. C18H19O2N2 CHO CH2, Pulver, zers. sich bei 129-130°, zerfällt in Ggw. von W., A., Eg., sd. Bzl. und sd. A., ebenso beim Erhitzen im Vakuum auf 50° in seine Komponenten. Löst man den Diphenyloxyharnstoff bei gewöhnlicher Temperatur

in dem Acetaldehyd und läßt das Lösungsmittel freiwillig verdunsten, so erhält man ein Gemisch des eben erwähnten Additionsprod. mit einer zweiten Additionsverb., $C_{15}H_{16}O_3N_3$, Prismen, zers. sich bei 152°, wl. in k. A., leichter in h. A., wird durch FeCl₃ schwach gefärbt, ist beständiger als das erstere Additionsprod., zers. sich aber beim Erhitzen mit den üblichen Lösungsmitteln, insbesondere mit A. Wie der Oxyharnstoff vom Zersetzungspunkt 140° bildet auch der a. Diphenyloxyharnstoff bei der Einw. von Na-Äthylat in absol.-alkoh. Lsg. ein Na-Salz, $C_{18}H_{11}O_4N_3Na+H_4O$, l. in W., ist gleichermaßen indifferent gegen k. HCl u. wird durch sd. konz. HCl in Diphenylaminchlorhydrat, Hydroxylaminchlorhydrat und CO_3 zerlegt. Hieraus dürfte zu folgern sein, daß diese beiden Oxyharnstoffe die Konstitution NH_3 . C(OH): NOH, bezw. $(C_6H_5)_3N\cdot C(OH): NOH$ besitzen.

2. Einw. von Oxyurethan und Isuretin auf die Aldehyde. Das nach den Angaben von Jones dargestellte Oxyurethan, C₈H₇O₈N, reagiert mit Benz-, Zimt- und Anisaldehyd weder in äth. oder wss. Lsg., noch in Ggw. von Piperidin, dagegen färbt es sich mit FeCl₈ blau und bildet leicht ein Na-Salz, so daß ihm die analoge Konstitution C₁H₆O·C(OH): NOH zukommen dürfte. — Eine aus je 10 g Hydroxylaminchlorhydrat u. KCN in Ggw. von 200 g W. bei einer unterhalb 0° liegenden Temperatur erhaltene Isuretinlsg. scheidet auf Zusatz von 10 g Benzaldehyd Phenylglykolsäureamidoxim, C₈H₅·CHOH·C(: NOH)·NH₂, F. 163 bis 164°, ab. Aus dem Umstand, daß die Kondensation des Isuretins mit den Aldehyden mit Hilfe des C und nicht des hydroxylierten N erfolgt, scheint hervorzugehen, daß das Isuretin die Konstitution CH(: NOH)·NH₂ und nicht CH(: NH)·NHOH besitzt. (Ann. Chim. et Phys. [8] 13. 5—90. Jan.)

A. Conduché, Molekularrefraktionen einiger Carbamidoxime. Vf. hat die Mol.-Refr. von 6 Carbamidoximen in Eg.-Leg. studiert, nachdem er sich zuvor davon überzeugt hatte, daß das Lösungsmittel keinen Einfluß auf das Resultat ausübt. Unter den gleichen Bedingungen wurde darauf die Mol.-Refr. der korrespondierenden Aldehyde bestimmt u. hierbei festgestellt, daß, wie vorauszusehen war, zwischen den beiden Zahlenreihen eine ziemlich konstante Differenz besteht. Die Resultate waren folgende: Mol.-Refr. des Acetoncarbamidoxims 28,90, des Acetons 15,85, Differenz: 13,05. Mol.-Refr. des Benzalcarbamidoxims 46,13, des Benzaldehyds 32,00, Mol.-Refr. des Anisalcarbamidoxims 53,87, des Anisaldehyds 40,64, Differenz: 14,13. Differenz: 13,23. Mol.-Refr. des Vanillinearbamidoxims 56,89, des Vanillins 43,01, Mol.-Refr. des Piperonalcarbamidoxims 53,77, des Piperonals 40,00, Differenz: 13,88. Mol.-Refr. des Furfurolcarbamidoxims 39,56, des Furfurols 26,49, Differenz: 13,77. Differenz: 13,07. (Ann. Chim. et Phys. [8] 13, 91-95. Januar.) DÜSTERBEHN.

K. Kling, Über den p-Tolylacetaldehyd und seine Derivate. Der durch Dest. von tolylessigsaurem Ba mit Ba-Formiat gewonnene p-Tolylacetaldehyd, $C_9H_{10}O$, ist ein weißer, schwer krystallisierender (Nadeln) Körper, der bei ca. 40° erweicht und unscharf innerhalb einiger Grade schm.; Kp₇₆₀. 221—222°; Kp₁₇. 109°; sll. in Å., zl. in Chlf. und A., zwl. in Bzl. und Lg., fast unl. in W. Geschmolzen und erwärmt besitzt er scharfen Aldehydgeruch, in starker Verdünnung einen angenehmen, fliederähnlichen Geruch. Er oxydiert sich beim Stehen an der Luft langsam zu p-Tolylessigsäure und gibt mit Na-Bisulfit das in W. zwl. Salz der entsprechenden Oxysulfosäure. — Oxim, $C_9H_{11}ON = CH_8 \cdot C_8H_4 \cdot CH_3 \cdot CH : N \cdot OH$; Prismen (aus Ä), F. 126—126,5°; ll. in Ä., Chlf., zl. in Bzl. und Lg., fast unl. in W. — Thiosemicarbazon, $CH_3 \cdot C_8H_4 \cdot CH_3 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$; rhombische Schuppen (aus 50°/o ig. A.), ll. in Chlf., Aceton, h. A., wl. in k. A., Ä. u. Bzl., fast unl. in W. — Ag-Salz des Thiosemicarbazons, $C_{10}H_{12}N_3SAg$, weißer, käsiger Nd. — Zur weiteren Charakterisierung wurde der Aldehyd, bezw. p-Tolylessigsäure der

elektrolytischen Reduktion nach C. Mettler (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1745; C. 1905. I. 1637) unterworfen. Der so erhaltene p-Tolyläthylalkohol, CH_s·C₆H₄·CH₃·CH₃·OH, zeigt den Kp. 244—245°. Der von Ciesielski (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1906. 274; C. 1907. I. 1793) angegebene Kp. 220—221° läßt auf ein Gemisch von primärem und sekundärem Alkohol schließen. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 448—53. Mai 1907. Lemberg. Chem. Lab. d. Univ.) Volland.

Arthur Kötz, Übergänge von hydroaromatischen zu aromatischen Verbindungen. (Erste Abhandlung.) Über Phenol und Salicylsäure aus Hydrobenzolderivaten von A. Kötz und C. Götz. Eine Umwandlung von hydroaromatischen in aroma-

tische Körper findet entweder durch intramolekulare Umlagerung (z. B. Triketohexamethylen zu Trioxybenzol oder Phloroglucin) oder durch Debydrogenisierung statt. Vorliegende Unters. beschäftigt sich damit, den stufenweisen Übergang von einwertigen Alkoholen, Monoketonen, Oxycarbonsäuren und Ketocarbonsäuren der Cyclobexanreihe zu Phenolen und Phenolearbonsäuren (Salicylsäuren) zu studieren. Die Dehydrogenisierung wurde durch Chlor und Brom bewirkt. Der Zusammenhang der einzelnen Verbb. geht aus obenstehender Zusammenstellung hervor.

Experimenteller Teil. I. Über Phenol. Cyclohexanon (III.) aus Cyclohexanol (I.). Cyclohexanol wird mit W. und CaCO₃ versetzt und die zur B. von 2 Mol. Halogenwasserstoff nötige Menge Chlor oder Brom zugefügt. Bei Anwendung der doppelten Menge Brom entsteht Brom-2-cyclohexanon-1, C₆H₉OBr. Letzteres wird auch erhalten, wenn man in 30 g Cyclohexanon mit 15 g fein gepulvertem Marmor und 20 g W. durch einen CO₃-Strom 48 g Brom gasförmig einleitet. Helle, stark lichtbrechende Fl., Kp₁₄. 89-90°. Spaltet beim Stehen an der Luft HBr ab. — Cyclohexen-2-on-1, C₆H₈O (V.). Aus 30 g Bromhexanon beim kurzen Kochen mit 150 ccm Ä. und 45 g Anilin. Leichtflüssiges Öl, Kp₁₄. 63°. — Semicarbazon, C₇H₁₁ON₃. Prismen, F. 161°. Löst man 3 g Hexenon in 7 g CS₃ u. versetzt vorsichtig mit 5 g Brom in CS₄, so entsteht der sehr unbeständige Dibrom-2,3-cyclohexanon, das leicht unter HBr-Abspaltung in Phenol (VII., VI.) übergeht.

II. Über Salicylsäure. Cyclohexanon 2-carbonsäureäthytester-1 (X.) wurde nach den Angaben von Kötz und Michels (Liebigs Ann. 350. 210; C. 1907. I. 249) dargestellt, aber das Reaktionsgemisch vor dem Zerlegen mit H2SO4 2 Tage kühl stehen gelassen. Dieser Ester liefert beim Einleiten von Chlor unter Eiskühlung (bis die zuerst braune Fl. sich wieder entfärbt hat) Chlor-1-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester, C9H18O8C!. Ölige Fl., Kp18. 138-139°. Ebenso entsteht aus 30 g Cyclohexanoncarbonsäureester mit 30 g Brom unter Eiskühlung Brom-1cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1, C9H13O3Br. Hellgelbes Öl, Kp13. 144°. Dieser Ester liefert bei der Dest. bei gewöhnlichem Druck Cyclohexadien-2,6-ol-2-carbonsäureäthylester-1 (19.8-Dihydrosalicylsäureäthylester), C9 H13 O3 (IX.), Kp. 185-190°, Kp₁₃. 104-105°. Erhitzt man 10 g dieses Esters mit 20 ccm 40°/oig. Natronlauge unter Rühren auf 150-160°, so entsteht die freie Cyclohexadien-2,6 ol-2-carbonsäure-1 (12.0-Dihydrosalicylsäure), C.H.O. (IX.). Weiße Blättchen aus W., F. 1280. Sublimiert in Nadeln. Löst man 5 g des Esters in 10 g CS, und versetzt unter Eiskühlung mit 2 Atomen Brom in CS, so entsteht wahrscheinlich zunächst Dibrom-1,6-cyclohexen-2-ol-2-carbonsäureäthylester (Dibrom-1,6-12-tetrahydrosalicyleäureester, der aber sofort unter HBr-Abspaltung in Brom-1-cyclohexadien-2,5-ol-2-carbonsäureäthylester (Brom-1-12.6-dihydrosalicylsäureester), C, H1, O, Br, übergeht. Gelbe Fl., Kp. 155° (im Vakuum). Destilliert man diesen Ester unter gewöhnlichem Druck, so spaltet er HBr ab und liefert Salicylsäureester. Läßt man auf den vorher beschriebenen Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1 vier oder mehr Atome Brom einwirken, so erhält man direkt Brom-3-salicylsäure, C, H, O, Br. Nadeln, F. 184°. Sublimiert. (Liebigs Ann. 358, 183-204, 28/12, [19/9.] 1907. Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

G. Schultz und E. Ichenhaeuser, Über einige Disazofarbstoffe aus Phenol und Kresolen. Die Vff. stellen die bisher wenig bekannten einfachsten Farbstoffe aus diazotiertem Benzidin und einfachen Phenolen dar.

^{1.} Disazofarbstoffe aus Benzidin und Phenolen. Es wurden 18 g Benzidin in 30 g W. und 50 g konz. Salzsäure (D. 1,19) h. gel., mit 100 g Eis und 100 g W. versetzt und bei 0° mit 15 g Natriumnitrit in 150 ccm W. diazotiert. Diese Lsg. wurde bei niederer Temperatur in eine Lsg. von 19,6 g Phenol (oder 21,6 g Kresol

= 2 /₁₀ Mol.) und 32 g NaOH gegeben. Benzidindisazophenol, $C_{24}H_{18}O_2N_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Schwarzer Nd., swl. in allen bekannten Lösungsmitteln, l. in Alkalien. Na-Salz, $C_{24}H_{16}O_2N_4Na_2$. Braunrotes, krystallinisches Pulver. Wird durch W. gespaltet. Liefert mit den meisten Metallsalzen mißfarbene Ndd. Rotviolett löslich in konz. $H_2SO_4 \cdot Benzidindisazo \cdot o kresol$, $C_{26}H_{22}O_2N_4 = (OH)^4(CH_3)^5C_6H_3 \cdot N = N \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_8(CH_3)^5(OH)^4$. Das Na-Salz ist ein krystallinisches, rotbraunes Pulver, sll. in W., durch viel W. gespaltet, zll. in A., swl. in Bzl. — Benzidindisazo-m-kresol, $C_{26}H_{22}O_2N_4 \cdot Na$ -Verb. Braunes, krystallinisches Pulver, zwl. in W. Die freie Disazoverb. ist ein schwarzbraunes Pulver. — Benzidindisazo-p-kresol, $C_{26}H_{22}O_2N_4 \cdot Na$ -Verb., die in wss. Natronlauge unl. ist, l. in alkoh. Natronlauge mit tiefroter Farbe. CO_2 fällt die freie Verb. als unl. orangegelbe Substanz. Hat vielleicht chinoide Struktur.

2. Farbstoffe aus Tolidin. 21 g Tolidin werden in 300 ccm W. und 50 g konz. Salzsäure gelöst, unter starker Kühlung mit 100 ccm W. verrührt und mit 15 g NaNO₂ in 150 g W. diazotiert. Die Lsg. wird mit alkal. Phenollsg. kombiniert. Tolidindisazophenol, $C_{26}H_{29}O_{2}N_{4} = OH \cdot C_{6}H_{4} \cdot N = N \cdot (CH_{8}) \cdot C_{6}H_{8} - C_{6}H_{8} \cdot (CH_{8}) \cdot N = N \cdot C_{6}H_{4} \cdot OH$. Na-Verb. Rotbraunes, krystallinisches Pulver, das mit W. dissoziiert, l. in Natronlauge mit tiefroter Farbe. Mit HCl fällt die freie Verb. grün. L. in konz. $H_{2}SO_{4}$ mit blauvioletter Farbe. Mit W. schwarz gefällt. Die Tolidindisazokresole verhalten sich in bezug auf Löslichkeit den Benzidinverbb. analog.

3. Ather der Benzidindisazophenole. 12 g Farbstoff, 5 g Bromäthyl, 5 g 34% ige Natronlauge und 100 g W. + A. (1:2) werden unter Druck auf 100° erhitzt (12 Stdn.). Der Diäthylather scheidet sich ab, während der Monoäthyläther aus der Lauge mit CO2 gefällt wird. Benzidindisazophenolmonoäthyläther, C2H5OC6H4. N-N. C. H. C. H. N. N. C. H. OH. Blättchen, l. in alkoh. NaOH. — Benzidindisazophenoldiathyläther, C₁₈H₂₆O₂N₄ = C₂H₅OC₆H₄·N\(\subseteq\)N\(\cdot\)C₆H₄·C₆H₄·N\(\subseteq\)N\(\cdot\)C₆H₄OC₂H₅. Rotgelbe Nadeln aus Toluol, unl. in W., A. und Alkali. — Benzidindisazo-o-kresolmonoäthyläther. Krystalle aus alkoh. Natronlauge. - Benzidindisazo-o kresoldiäthyl- $\overline{ather}, C_{30}H_{30}O_{2}N_{4} = (C_{2}H_{5}O)(CH_{3})C_{6}H_{3} \cdot N = N \cdot C_{6}H_{4} \cdot C_{6}H_{4} \cdot N = N \cdot C_{6}H_{5}(CH_{8})(OC_{2}H_{5}).$ Schwarzbraune Krystalle aus Anilin und Toluol. — Benzidindisazo m-kresoldiäthyläther, Cs. Hs. O. N. Gelbrote Nadeln aus Toluol, F. unscharf über 200° unter Zers. — Benzidindisaso-o-kresoldibenzyläther, $C_4, H_4, O_3, N_4 = (C_6, H_5, CH_4, O)(CH_5)C_6, H_5, N_N = N_4$ CaH4 · CaH4 - N = NCaH3 (CH3) (OCH2 · CaH5). Gelbrote Blättchen aus Solventnaphtha, F. 243°, swl. in den meisten Lösungsmitteln, I. in konz. H, SO, mit violetter Farbe. - Benzidindisazo-m-kresoldibenzyläther, C₄₀H₄₀O₂N₄ = (C₆H₅·CH₂O)(CH₃)C₆H₃N = N· CaH4 · CaH4 · N = NCaHa(CHa)(OCH2 · CaH5). Rote Blättchen. Eine Einführung von Sulfogruppen in die Benzyläther gelang nicht, doch wurden die entsprechenden Sulfosäuren indirekt erhalten.

Wenn man 50 g Phenol in 50 g konz. H₂SO₄ einträgt und etwa ¹/₄ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, entstehen o- und p-Phenolsulfosäure, die durch fraktionierte Krystallisation der K-Salze getrennt werden. Zuerst krystallisiert das Salz der p-Säure. Vorwiegend entsteht unter diesen Bedingungen o-Phenolsulfosäure. Durch Diazotierung von 82 g Metanilsäure in 500 ccm W. + 75 g Sulzsäure mit 38 g Natriumnitrit in 250 ccm W. entsteht m-Phenolsulfosäure. Nach vorstehender Vorschrift für die o-Säure, nur bei 2-stdg. Erwärmen, entsteht vorwiegend p-Phenolsulfosäure, die sich auch durch Eintragen von Salol in konz. H₂SO₄ bequem darstellen läßt. — Benzyläther der p-Phenolsulfosäure, C₆H₆·CH₂·O·C₆H₄·SO₃H. Aus äquimolekularen Mengen p-Phenolsulfosäure, Benzylchlorid und NaOH in alkoh. oder wss. Lsg. Weiße Blättchen auß W. — Na-Salz, C₁₂H₁₁O₄N₁S. — C₆H₆·NH—N—C₆H₈(—O)² (SO₄H)⁵. 5 g Anilin in 15 g konz. Salzsäure und 50 g W. werden mit 5 g Nitrit in 15 ccm W. diazotiert und in eine konz. Lsg. von 12 g p-phenolsulfosaurem

Natrium und 8 g Soda eingegossen. Olivgrüne Krystalle aus W. oder A., l. in W. mit brauner Farbe, die bei Zusatz von Alkali oder NH₈ rot wird. — Benzidindisazo-o-phenolsulfosäure, (OH)⁴(SO₈H)⁵C₆H₈·N—N·C₆H₄·C₆H₄·N—N·C₆H₈(OH)⁴(SO₈H)⁵. 18,4 g Benzidin werden in 300 ccm W. u. 50 g konz. Salzsäure gel. u. mit 15 g Nitrit in 150 g Eiswasser diazotiert. Dann wird mit einer Lsg. von 60 g phenolsulfosaurem Natrium und 30 g Soda in 300 ccm W. kombiniert. — Na·Salz. Rotbraunes, krystallin. Pulver, zwl. in W. — Benzidindisazo-m-phenolsulfosäure, (OH)⁴(SO₃H)⁶C₆H₃·N—N·C₆H₄·N—N·C₆H₃(OH)⁴(SO₃H)⁶. Na·Salz. Feurigrotes Pulver, ll. in W. und A. — Benzidindisazo-p-phenolsulfosäure, (OH)⁹(SO₃H)⁵C₆H₃·N—N·C₆H₄·C₆H₄·N—N·C₆H₄·C₆H₄·N—N·C₆H₃·N—N·C₆H₄·C₆H₄·N—N·C₆H₃·N—N·C

Anilinazo-p-phenolsulfosäurebenzyläther, C6H5·N=N·C6H3(OC7H7)2(SO3H)5. Aus 30 g Anilinazo-p-phenolsulfosäure und 4 g NaOH in A. beim Kochen mit 13 g Benzylchlorid. Hellgelbe, umkrystallisierbare Verb. — Na-Salz, C10H16O4N2SNa. Orangegelbe Nadeln, Il. in W. Blei- und Barytsalz swl. in k. W. - Benzidindisazo-o-phenolsulfosäurebenzyläther, $(C_7H_7O)^4(SO_8H)^6 \cdot C_6H_8 \cdot N = N \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_6 \cdot N = N \cdot C_6H_$ C₈H₃(OC₇H₇)⁴(SO₃H)⁶. 30 g Benzidindisazo-o-phenolsulfosäure werden in 200 ccm A. + 100 ccm W. mit 4 g NaOH und 13 g Benzylchlorid erhitzt. - Na-Salz, Cas Has Os NaSa Nasa. Braunes Pulver, Il. in W., wl. in A. Ba-Salz swl. - Benzidindisazo-m-phenolsulfosäurebenzyläther, $(C_7H_7O)^4(SO_3H)^8C_6H_8 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_$ C₆H₃(OC₇H₇)⁴(SO₃H)⁶. Na-Salz, C₈₈H₂₈O₈S₂N₄Na₂. Orangegelbes Pulver, rotbraun l. in b. W. — Benzidindisazo-p-phenolsulfosäurebenzyläther, $(C_7H_7O)^2(SO_8H)^5C_6H_8$. N N · C₀H₄ · C₈H₄ · N = N · C₈H₈(OC₇H₇)⁸(SO₈H)⁵. Na · Salz. Gelbbraunes Pulver, l. in W. Ca-Salz wl. Alle drei Benzyläther sind nur schwache Farbstoffe. - Tolidindisazo-o-phenolsulfosäurebenzyläther, $(C_7H_7O)^4(SO_8H)^5C_6H_3 \cdot N = N(CH_8)C_6H_8 \cdot C_6H_8(CH_8)$ N=NC_aH_a(OC₂H₂)⁴(SO_aH)⁵. Na-Salz, C₄, H₃, O₈S₂, Na₄. Bordeauxrotes Pulver, schwachrot l. in W. — Tolidindisazo-p-phenolsulfosäurebenzyläther, $(C_7H_7O)^2(SO_8H)^5C_6H_8N=N$. (CH₃)C₆H₃—C₆H₃(CH₂)·N—NC₆H₃(OC₇H₇)²(SO₈H)⁵. Na-Salz. Feurigrotes Pulver, wl. in W. und A. Blei- und Kalksalz swl. Sehr schwache Farbstoffe. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 100-24. 17/1. 1908. [21/8. 1907.] München. Chem.-techn. Lab. POSNER. der Techn. Hochschule.)

Arthur G. Green u. Percy E. King, Zur Konstitution der Phenol- und Hydrochinonphthaleinsalze. Ein Beitrag zur Farbentheorie in der Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 4—10. 15/1. 1908. [28/10. 1907.]—C. 1907. II. 1695.)

L. Bourdier, Über das Verbenalin, ein neues Glucosid aus dem offizinellen Eisenkraut (Verbena officinalis L.). Nachdem Vf. nach dem biochemischen Verf. von Bourquelot die Ggw. eines Glucosids in den verschiedenen Organen der Verbena festgestellt hatte, isolierte er dasselbe aus den Blüten der Pflanze wie folgt: 5 kg getrocknete Blüten kocht man 20 Min. lang mit 10 l 90% a. am Bückflußkühler in Ggw. von etwas CaCO₈ aus, zerkleinert die Droge nach dem Erkalten, wiederholt das Auskochen mit 10 l 90% a. l/2 Stunde lang, engt die vereinigten alkoh. Auszüge im Vakuum in Ggw. von etwas CaCO₈ zu einem weichen Extrakt ein und behandelt dasselbe fünfmal mit je 500 ccm wasserhaltigem, sd. Essigester. Man destilliert die vereinigten Auszüge zur Trockene, nimmt den Rückstand in 500 ccm k. W. wieder auf, filtriert und schüttelt das Filtrat so lange mit



Ä. aus, bis sich dieser nicht mehr färbt. Die wss. Fl. dampft man im Vakuum zu einem weichen Extrakt ein, extrahiert dieses dreimal mit je 100 ccm sd., wasserfreiem Essigester und krystallisiert das sich abscheidende Glucosid zuerst zweimal aus 5 Tln. 95% jg. A. und darauf einmal aus 90 Tln. wasserfreiem Essigester um. Ausbeute an Rohglucosid: 5 g pro kg Droge.

Farb- und geruchlose, wasserfreie, stark bitter schmeckende Nadeln aus Essigester, A., Aceton oder W., F. 181,5° (korr.), l. bei 18° in 4,735 g W., 87,1 g absol. A., 19,98 g 90°/ $_{\rm o}$ ig. A., 24,096 g Holzgeist, 240,96 g wasserfreiem Essigester, 69,63 g mit W. gesättigtem Essigester, 109,64 g Aceton, in ca. 80 g sd., wasserfreiem Essigester, unl. in Ä. und Chlf., $[\alpha]_{\rm D} = -180^{\circ}$ 32′ (0,3050 g gel. in 15 ccm W.), reduziert Fehlingsche Lsg. energisch (1 g Verbenalin = 0,8749 g Glucose), ebenso ammoniakalische Silberlsg. Durch Emulsin wird das Verbenalin bei 32–33°, ohne daß sich das Reduktionsvermögen ändert, in d-Glucose u. einen hellgelben, amorphen Körper gespalten.

Beim Erhitzen verkohlt das Verbenalin. Durch konz. H₂SO₄ wird es schwarzbraun gefärbt, ebenso beim Erhitzen seiner salzsauren Lsg. mit etwas KClO₈. Die wss. Lsg. des Glucosids wird weder durch neutrales, noch durch basisches Bleiacetat gefällt. Das Verbenalin besitzt wahrscheinlich eine Aldehydgruppe im Mol.; es bildet mit Phenylhydrazin eine rote, aus mkr. Sphärokrystallen bestehende Verb., mit Hydroxylamin eine krystallinische, in W. unl. Verb., welche sich bei 155° zers., ohne zu schm., reagiert dagegen anscheinend mit Na-Disulfit u. Semicarbazid nicht. ¹/₅₀₀·n. u. ¹/₃₀₀·n. Barytwasser ruft keine Isomerisierung des Glucosids hervor. Wie Emulsin bewirkt auch 2- u. 5°/₀ig. H₁SO₄ Hydrolyse des Verbenalins, doch tritt im letzteren Falle eine geringe Erhöhung des Reduktionsvermögens ein. In keinem Falle ist jedoch die Hydrolyse eine vollständige, da nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{15}O_{10} + H_{9}O = C_{6}H_{19}O_{6} + C_{11}H_{15}O_{5}$$

eine 1% ig. Verbenalinlsg. nach der Hydrolyse eine Ablenkung von +29′ zeigen müßte, während die Hydrolyse durch 2% ig. H2SO4 eine solche von +11′, durch 5% ig. H2SO4 eine solche von +22′, durch Emulsin eine solche von +15′ hervorruft.

Die Zus. des Verbenalins entspricht der Formel $C_{17}H_{15}O_{10}$. Sein zweites Spaltungsprod., $C_{11}H_{15}O_{5}$, ist ein amorpher, hellgelber Körper, swl. in k. W., l. in absol. A. und Ä., ll. in verd. Natronlauge. Der Körper besitzt wahrscheinlich Phenolcharakter; seine wss. Lsg. wird durch FeCl₃ tief violett gefärbt u. rötet Lackmus selbst nach längerer Behandlung mit $CaCO_{3}$. Fehlingsche Lsg. wird durch ihn stark reduziert; mit Phenylhydrazin bildet er eine braungelbe, krystallinische Verb., reagiert dagegen mit Hydroxylamin, Semicarbazid u. Na-Disulfit anscheinend nicht. — Das Verbenalin ist nicht giftig. — Beim Trocknen des Pflanze verschwindet ein Teil des Glucosids. — Neben dem Verbenalin enthält die Pflanze auch Invertin und Emulsin. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 49—57. 16/1. 101—12. 1/2. Patis. École sup. de Pharm. Lab. von Bourquelot.)

Luigi Francesconi und Guido Cusmano, Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Santonin. Behufs Aufklärung der Konstitution des Santonins haben Vff. auf dasselbe freies Hydroxylamin wirken lassen. Dabei entstehen, da das Santonin ein ungesättigtes, alicyclisches Keton und Lacton ist und je nach den gewählten Versuchsbedingungen die Carbonyl-, die Lactongruppe oder die Doppelbindung in Rk. tritt, bezw. gleichzeitig einwirken, verschiedene, meist labile und schwer voneinander trenubare Verbb.

Experimenteller Teil. I. Einwirkung von Hydroxylamin in wässeriger, alkalischer Lösung. Santoninoxim und Santoninhydroxylaminoxim-α. Zu einer wss. Lsg. von 26,93 g Natriumsantoninat (entsprechend

20 g Santonin) fügt man unter Erhitzen auf dem Wasserbade eine Lsg. von Hydroxylamin (bereitet aus dem Chlorhydrat durch die berechnete Menge KOH) und nötigenfalls noch KOH hinzu. Nach 60 Stunden filtriert man, läßt langsam verdampfen, trocknet die einzelnen Fraktionen über H₂SO₄, kocht mit Ä. und erhält so a) die von Gucci (Gaz. chim. ital. 19. 367) bereits erhaltene Verb. C₁₅H₂₂O₄N₂, als α-Hydroxylaminoxim bezeichnet, anscheinend dimetrische Krystalle, bei langsamem Erhitzen bei 229—230° sich zers., l. in Essigester, fast ganz unl. in Ä, wl. in k. W., unl. in k. Alkalicarbonaten, l. in Alkalien, sll. in verd. HCl; die neutrale wss. Lsg. reduziert Fehlingsche Lsg. sofort in der Wärme. b) Santoninoxim, F. 216—219°.

II. Einwirkung von freiem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung. Hydroxylaminoxim- α und Hydroxylaminoxim- β . Oxim. Zu einer methylalkoh. Leg. von 24,6 g Santonin fügt man eine ebensolche Leg. von freiem Hydroxylamin (aus 27,6 g Chlorhydrat mit der entsprechenden Menge Natriummethylat, Na 9,2 g), engt nach 48 Stunden auf 30-40 ccm ein, erhitzt auf dem Wasserbade, verjagt das Lösungsmittel, behandelt den Rückstand und krystallisiert um. Man erhält a) Santoninoxim, b) Hydroxylaminoxim-α u. c) ein isomeres Hydroxylaminoximsantonin-β, C₁₅H₂₂O₄N₂, monokline Prismen (aus W. oder A.), bei 232-233° sich zers., in W. oder A. leichter l. als das Isomere, unl. in Na₂CO₃, in NaOH, Fehlingsche Lsg. in der Wärme sogleich reduzierend. — Schließlich erhielten Vff. noch unter denselben Bedingungen wie unter II. bei Einw. von 1 Mol. Santonin auf Hydroxylamin aus 4 Mol. Chlorhydrat die Verb. C15H27O4N2, wahrscheinlich das Santoninhydroxylammoniumbydroxylaminoxim, farblose, kleine Prismen, über 170° sich verändernd und gegen 230° sich rasch zers., völlig l. in k. W.; die L3g. f\u00e4rbt sich mit FeCl3 und gibt beim Kochen Hydroxylaminoxim-β. Letzteres bildet sich nebst freiem Hydroxylamin überhaupt leicht aus dem Ammoniumhydroxylaminoxim, z. B. auch aus Legg, in verd. HCl durch Alkalischmachen mit Na₂CO₃, sowie schon aus k. Na₂CO₃-Legg. etc. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 64-73, 19/1. Cagliari. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Tad. Kożniewski u. L. Marchlewski, Zur Chemie des Chlorophylls. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 616-31. — C. 1907. II. 1418.)

BLOCH.

Richard Willstätter, Untersuchungen über Chlorophyll. V. Über Rhodophyllin von Richard Willstätter u. Adolf Pfannenstiel (IV. Mitteil. WILLSTÄTTER, MIEG, LIEBIGS Ann. 355. 1; C. 1907. II. 1079.) Bei vorsichtiger Verseifung des Chlorophylls in der Kälte lassen sich (unreine) Alkalisalze isolieren, die mit chlorophyllgrüner Farbe, und zwar (entgegen den Angaben der Literatur) ohne Fluorescenz in W. l. sind. Die diesen Salzen zugrunde liegenden sauren, bisher noch nicht krystallisiert erhaltenen Verbb. geben beim Ausäuern in A. Zur Reinigung werden die Chlorophylline daraus mit Dinatriumphosphat (als Alkali) extrahiert und dann aus der wss. Schicht mit Mononatriumphosphat (als Saure) wieder in A. übergeführt; sie geben etwa 2,5-3,5% Asche von reinem MgO. Die Behauptung, daß Chlorophyllderivate Magnesium in komplexer Bindung u. als wesentlichen Bestandteil enthalten, wird gesichert durch die Unters. krystallisierter Abbauprodd. des Chlorophylls, die bei weiterer Einw. von Alkalien entstehen. Chlorophyllin (entgegen TSWETT, Ber. Disch. Botan. Ges. 25. 138, Fußnote; Biochem. Zischr. 5. 9, Fußnote; C. 1907. I. 1631; II. 915) halten die Vff. die Bezeichnung des Verseifungsprod. des Chlorophylls mit diesem Ausdruck nach TIMIRIAZEW für berechtigt) wird beim Erhitzen mit alkoh. KOH bei Wasserbadtemperatur stark fluorescierend, verwandelt sich damit bei 140° in eine krystallisierbare Verb., deren Lsgg. prächtig blau sind u. intensiv rot fluorescieren; bei etwa 2000 entsteht ein Umwandlungsprod, von tiefroter Farbe.

Alle diese Derivate sind Mg-Verbb. und stets Gemische von einander nahestehenden und ähnlich gefärbten Substanzen, deren Trennung durch Verschiedenheit ihrer sauren und basischen Eigenschaften ermöglicht ist. Unter den roten Derivaten zeignet sich eines, das gewöhnlich Hauptprod. der Rk. mit KOH ist, durch Krystallisationsvermögen u. Löslichkeitsverhältnisse aus. Die Vff. schlagen für die Mghaltigen Prodd. der alkal. Hydrolyse von Chlorophyll Bezeichnungen mit der Endung "phyllin" vor und nennen (entsprechend Chlorophyllin für das grüne Verseifungeprod.) die rote Verb. Rhodophyllin, die zwischen beiden stehende blaue Substauz Glaukophyllin. Erhitzt man reines Rhodophyllin mit KOH unter Zusatz von FeO. so läßt sich das Mg vollständig durch Zn verdrängen. Alle Mg-Verbb, sind sehr empfindlich gegen SS., beständiger sind die Derivate der Schwermetalle (vgl. WILLSTÄTTER, MIEG, LIEBIGS Ann. 350. 45; C. 1907. I. 273); man kann darum leicht die Schwermetalle in die Komplexe einführen, während die synthetische B. der Mg-Verbb. noch nicht gelungen ist. Rhodophyllin gibt 7,1% Asche von reinem MgO; es zeigt keine basischen Eigenschaften; schon schwache SS. nehmen das Mg in der Kälte leicht heraus, die rasche Zers. durch Eg. ist eine besonders charakteristische Rk.; dagegen zeigt es ausgesprochenen Säurecharakter. Auch die Salze des Rhodophyllins, namentlich die Alkalisalze, krystallisieren.

Ein u. dasselbe Rhodophyllin haben die Vff. aus dem Chlorophyll von Kryptogamen (Chlorophyceae, Musci, Filicinae, Equisetinae) u. von Phanerogamen (Monokotylae: Gramineae, Dikotylae: Urticaceae, Saxifraginae) erhalten; auch im Chlorophyllin aus Coniferen und Phacophyceen wurde Mg nachgewiesen. Damit ist der Nachweis erbracht, daß das Magnesium ein wesentlicher Bestandteil des Chlorophylls aller Pfianzenklassen ist, und mit dem Rhodophyllin ist für den weiteren Abbau des Chlorophylls eine von der Natur des Ausgangsmaterials unabhängige, sichere Grundlage gegeben. - Rhodophyllin aus Grünalgen, Laubmoos, Farnkraut, Schachtelhalmen, Gras, Platanen und Brennessel ergab bei der Analyse in befriedigender Übereinstimmung ein Atomverhältnis von a) rohes Prod.: 1 Mg: 32,66 C: 35,07 H: 4,05 N: 3,67 O; b) umkrystallisierte Substanz: 1 Mg: 32,54 C: 33,98 H: 4,13 N u. 3,86 O. In Zusammenhalt mit den Analysen seiner Salze, sowie des Mg-freien Rhodophyllinderivates (Alloporphyrin, N4O4: 33,38 C: 36,61 H) ergibt sich als (noch nicht endgultig genaue) Formel: CssHs4O4N4Mg; in zweiter Linie sind CssHs8O4N4Mg, Cas Hat Ot NaMg oder Cat Has Ot NaMg in Betracht zu ziehen. Für umkrystallisiertes Rhodophyllin ergibt sich eine ähnliche Zus. b, wie von nur im Vakuum getrocknetem Präparat a nach der Formel mit 1 Mol. Krystalläther, Cs7 H44O5N4Mg. Die empirische Formel des Rhodophyllins rückt es in nahe Beziehung zum Hämatin. Von den beiden von ZALESKI (Ztschr. f. physiol, Ch. 43. 11; C. 1904. II. 1572) angeführten Formulierungen:

I. Hämin, $C_{84}H_{89}O_4N_4$ FeCl, Hämatin, $C_{84}H_{89}O_5N_4$ Fe, II. Hämin, $C_{84}H_{80}O_4N_4$ FeCl, Hämatin, $C_{84}H_{80}O_4N_4$ Fe

scheint den Vff. entgegen Küster (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2021; C. 1907. II. 70) die zweite besser dem veröffentlichten Zahlenmaterial zu genügen. Die 34 C-Atome sind aber kaum sicherer als die 33 des Rhodophyllins, und es ist trofz des Unterschiedes in der Formulierung wohl möglich, daß Hämatin und Rhodophyllin dasselbe Kohlenstoffgerüst enthalten. Die Hämatinanalysen von Küster (Zischr. f. physiol. Ch. 40. 415; C. 1904. I. 678) stimmen nicht minder gut für C₈₃H₃₉O₅N₄Fe und die von krystallisiertem Hämin hinlänglich für C₃₃H₃₉O₄N₄FeCl; auch bei den Porphyrinen sind die Unterschiede zwischen den von C₃₃ u. C₃₄ geforderten Werten unbeträchtlich. — Die Einv. von SS. auf Rhodophyllin (Abspaltung von Mg) führt zu einem wl., gut krystallisierenden roten Derivat, das in die Gruppe der Porphyrine gehört, in der Zus, mit Mesoporphyrin übereinstimmt, von diesem indes

bestimmt verschieden ist und daher von den Vff. Alloporphyrin genannt wird. Das Rhodophyllin dürfte ein Alloporphyrin sein, worin 2H-Atome, wahrscheinlich am N, durch Mg ersetzt sind und das Metallatom in komplexer Bindung mit basischen Gruppen des Moleküls vereinigt ist. Diese Annahme erklärte die Farbenerscheinungen in der Chlorophyll- und in der Hämingruppe, welche durch den Eintritt der Metalle bedingt werden.

Experimenteller Teil. I. Das Ausgangsmaterial: Chlorophyllin. Chlorophyllinkalium; scheidet sich aus den alkoh. Ausgängen der gemahlenen Brennesselblätter bei der Verseifung mit methylalkoh. KOH aus; das Ende der Verseifung erkennt man daran, daß eine Probe beim Durcbschütteln mit W. und Ä. eine rein gelb gefärbte Atherschicht absetzt; aus der Mutterlauge läßt sich eine weitere Menge der K-Verb. mit A. ausfällen; sehr feuchte oder gänzlich wasserfreie Extrakte liefern am wenigsten K-Salz; es ist ein blauschwarzes, hygroskopisches Pulver, unl. in absol. A., all. in W. mit tiefgrün brillanter Farbe ohne Fluorescenz; die wss. Lsg. wird von Kochsalz gefällt. Zur Gewinnung von Rhodophyllin scheidet man es am besten aus äth. Blätterauszügen mit konz. methylalkoh. KOH ab. Die Extraktion des Chlorophylls mit Ä. erfordert einige Tage; das Verseifungsprod. bleibt in A. gelöst und wird durch mehr Lauge sirupös abgeschieden; nach dem Dekantieren wird es zur weiteren Verarbeitung mit methylalkoh. KOH gelöst und vom anhaftenden Ä. durch Erwärmen auf dem Wasserbad u. Lufteinblasen befreit. - Zur Gewinnung von rohem Chlorophyllin in großem Maßstabe eignen sich die ätherlöslichen Na-, Ca-, Mg-Salze etc. In den Eigenschaften dieser Metallverbb. -Darst. siehe Original - differieren die Extrakte verschiedener Pflanzen u. die verschiedenen Ernten der nämlichen Pflanze. Das Chlorophyllinnatrium, aus der äth. Lsg. durch PAe. gefällt oder durch Abdampfen isoliert, ist unl. in W., wl. in trockenem A., vollständig l. in A. und W. - Chlorophyllinealcium ist wie die Mg-Verb. in A. leichter l. als das Na-Salz.

II. Rhodophyllin. Da konz. alkoh. KOH bei 200° aus Jenaer Einschlußröhren mit rotem Faden viel ZnO herauslöst u. so ein Zn-haltiges Chlorophyllderivat entsteht — die Chlorophyllderivate nehmen sehr leicht mineralische Bestandteile auf, und sie werden dann weder durch Umkrystallisieren, noch durch Überführen in Salze aschenfrei erhalten —, so haben die Vff. bei Verss. in kleinem Maßstabe einen Silbertiegel in einem vertikal stehenden Einschlußrohr erhitzt; bei der Verseifung in größerem Maßstabe erhitzten sie das Gemisch von Chlorophyllin mit konz. methylalkoh. KOH in einem Silbertiegel im PFUNGSTschen Autoklaven erst auf 140°, dann auf 200°; bei Zusatz von W. werden die K-Salze der Mg-Verbb. ausgesalzen; aus diesen scheidet sich mit A. + Ä. das K-Salz des Rhodophyllins ab, während die Salze der daneben gebildeten Mg-Verbb. — diese werden später beschrieben werden — in Lsg. gehen. Das Rhodophyllin wird durch Na₂HPO₄ in Ggw. von etwas A. und viel Ä. aus dem K-Salz freigemacht und durch Schütteln der äth. Lsg. mit sehr verd. NH₃ u. Wiederfreimachen mit NaH₂PO₄ in Ggw. von wenig A. und viel Ä. gereinigt. Einzelheiten siehe Original.

Rhodophyllin krystallisiert (nach STEINMETZ) leicht in glänzenden, im Habitus den Gipskrystallen ähnlichen, monoklinen (?) Prismen von starker Lichtabsorption oder in trapezförmigen Blättchen, häufig, besonders beim Verdunsten von verd. Legg. in weniger scharf begrenzten linsen- u. spindelähnlichen Ausbildungen; dünne Blättchen erscheinen u. Mk. hellgrün, bei zunehmender Dicke olivgrün, rötlichbraun u. schließlich rubinrot, in der Aufsicht stahlblau bis rötlichblau; die Krystalle enthalten Krystalläther, erleiden im Exsiccator Gewichtsverlust, geben erst nach wochenlangem Stehen Konstanz u. werden hygroskopisch, sehr hygroskopisch nach dem Trocknen bei 105°; das Pulver ist matt bläulichdunkelrot u. wird beim Trocknen braunrot. Rhodophyllin sintert gegen 300° u. verkohlt bei höherer Temperatur unter Entw. von tabakähnlich

riechenden Dämpfen; mit wasserfreiem Ä. geht ein kleiner Teil des Pulvers vorübergehend in Lsg., der andere Teil verwandelt sich rasch in glitzernde, rhombenförmige Blättchen, die bei der Trocknung eine geringere Gewichtsabnahme zeigen als die übrigen Präparate; aus wasserhaltigem A. krystallisiert es in einzelausgebildeten Prismen mit bläulicher Oberflächenfarbe, aus alkoholhaltigem Ä. in derben, schief abgeschnittenen Prismen; es ist ll. in h. absol. A. (2 g in 500 ccm) mit dunkel kirschroter Farbe u. Glanz, l. in A. mit blaustichigroter, kirschsaftähnlicher Farbe und blutroter Fluorescenz, unl. in W., verd. man die Lsg. in A. auf einmal mit viel W., so entsteht eine wenig haltbare, kolloidale Lsg., die verd. grün, konzentrierter u. beim Versetzen mit etwas A. rot ist, aber nicht fluoresciert, und woraus Rhodophyllin leicht aussalzbar ist; es ist ll. in Aceton, zwl. in Holzgeist, wl. in Essigester, unl. in Bzl., PAe., Lg. u. CS2, sll. in Pyridin unter Salzbildung (Krystallrosetten, mit A. ausfällbar). Nach dem Trocknen im Vakuum bei 105° ist es unl. in A., swl. in wasserhaltigem A., wl. in A., nun mit roter Farbe. Säuren zers. es unter Austritt von Mg in Alloporphyrin, z. B. äth. HCl in äth. Lsg. sofort, wss. HCl von 12-2% mehr oder weniger rasch, Eg. einige Augenblicke nach der Lsg. (mit dunkelroter Farbe), Oxalsäure unter B. von Magnesiumoxalat; mit konz. H. SO. gibt es eine blautingierende, dunkelrote Lsg., aus der äth. Lsg. wird es durch sehr verd. NH3 und durch 0,01% ige NaOH vollständig extrahiert mit roter Farbe und Fluorescenz, bei stärkerer Verdünnung läßt es sich wieder ausäthern, auch von starker Pyridinlsg. und von konz. Na2HPO.-Lsg. wird es völlig extrahiert; die Krystalle gehen beim Schüttele mit 0,1% ig. NaOH in Lsg. Die Lsgg. der Alkalisalze werden selbst in größter Verdünnung von den Erdalkali-, Erd- und Schwermetallsalzen vollständig gefällt, meist rot, das Eisensalz braun. - Bei der Analyse beobachtet man, wie bei den Derivaten des Blutfarbstoffes, mitunter Differenzen in der Zus. gleichartig vorbereiteter Präparate.

Salze des Rhodophyllins. $K_2 \cdot C_{33}H_{32}O_4N_4Mg$; schwere, flimmernde Prismen (besonders korrodierte Prismen) u. Nädelchen oder Stäbchen von blauer Oberflächenfarbe, nehmen an der Luft H_2O auf und erleiden eine Umwandlung; unl. in absol. A.; wird l. (blauchstichig rot) mit wenig W.; l. in viel W. bläulichrot, die Lsg. erleidet hydrolytische Dissoziation. — Na-Salz; Büschel feiner Nädelchen (aus A.). — Cs-Salz; rote, mkr. Prismen, zerfließen nach dem Verdunsten des A. und krystallisieren dann aufs neue. — $Mg_3 \cdot C_{32}H_{32}O_4N_4 + 2H_2O$; mkr. mattrote, samtglänzende Prismen mit bläulichem Schimmer, unl. in W. u. A.

III. Alloporphyrin, C33H36O4N4; graublaue, seidenschimmernde Blättchen, bräunlichrote Nädelchen oder dunkelstahlblaue, im durchfallenden Licht olivbraune, rhombische (?) Blättchen; entsteht in amorpher, Fe(OH), ähnlicher, in A. u. Essigsäure leichter l. Form mit verd. S. bei Ausschluß von A.; löst sich, krystallisiert, nicht in A., kann in äth. Lsg. gebracht werden durch Aufnehmen mit starker HCl, Überschichten mit Ä. u. Verd., oder durch Lösen in alkoh. KOH, Verd. mit W. u. Ausäuern bei Ggw. von A. Aus letzterer Lsg. entstehen nebeneinander Nadeln (mit braunrotem Pulver) und vierseitige, oft an den Winkeln abgestumpfte Blättchen (mit bordeauxfarbenem Pulver); unl. in h. A., Chlf., Bzl., Eg. etc.; ell. in Pyridin mit roter Farbe; geht aus der äth. Lsg. spurenweise in 5% ige, vollständig in 8% ige HCl; ist, krystallisiert, unl. in 10% iger HCl; die Suspension in A. gibt mit wenig alkoh. HCl eine blaustichig rote, schwach fluorescierende Lsg. Die blaurote Lsg. in kouz. HCl wird wie die Lsg. des Mesoporphyrins beim Erwärmen mit H.O. grün, beim Verdünnen mit W. fallen grüne Flocken aus, die sich in Nadelo verwandeln; mit überschüssiger H2O2 wird die Fl. gelb, dann farblos. Die Suspension in A. löst sich auch auf Zusatz von alkoh. KOH mit roter, gelbstichiger Farbe. -K-Salz; Prismen mit blauem Oberflächenglanz, unl. iu absol. A., l. auf Zusatz von W. - Na-Salz, mit verd. wss. NaOH dargestellt; flimmernde Kryställchen aus der

gelblichroten Lsg. — C_{s8}H₈₆O₄N₄·2HCl; Nädelchen; seideflimmernde Blättchen (aus A.); gibt mit HCl ein säurereicheres Salz von blauerem Ton. — Alloporphyrin gibt mit sd. Essigsäurcanhydrid, worin es ll. ist, Alloporphyrinanhydrid, C₆₈H₈₄O₈N₄, wieder in zwei Formen: Nädelchen aus konz. Lsg., rhombische, KMnO₄-farbene Blättchen aus verd. Lsg., beide Formen lassen sich ineinander überführen; schm. und zers. sich über 300°; sll. in k. Chlf. u. Aceton mit roter Farbe, ll. in h. Bzl., Eg., wl. in h. Ä., unl. in k. A.; h. A. wirkt anscheinend verändernd; sll. in alkoh. HCl; geht aus äth. Lsg. spurweise in 5°/o ige, fast vollständig in 8°/o ige HCl; über das K-Salz (blauschimmernde Prismen, unl. in A.) in Ä. gebracht, schon reichlich in 4°/o ig. und fast quantitativ in 6°/o ig. HCl.

IV. Über die Bildung einer Zinkverbindung aus Chlorophyll. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Rhodophyllin in Einschlußröhren aus Jenaer Glas mit rotem Faden, ein ähnliches Produkt beim Erhitzen von Rhodophyllin mit alkoh. KOH unter Zusatz von ZnO. Beiderseits zugespitzte, gelbstichig rote Prismen von etwa der Zus. C₇₀H₇₆O₆N₈Zn; ist, auskrystallisiert, unl. in h. Ä., A., Chlf., Bzl. etc.; die äth. Lsg. (über das Salz) ist ähnlich gefärbt wie die des Rhodophyllins, fluoresciert aber schwach; reagierte in einer Form nicht mit sehr verd. NH₃, in einer anderen wohl unter Abscheidung eines flimmernden NH₄-Salzes; diese Form geht spontan in die indifferente über. Eg. zers. die Verb. nicht, auch auf Zusatz von Mineralsäure geht das Mg nicht heraus; l. in alkoh. KOH mit blaustichig roter Farbe ohne Fluorescenz; die Lsg. gibt mit wenig W. ein rotes, krystallinisches K-Salz, mit viel W. eine braungelbe Lsg.

V. Absorptionsspektra. WILLSTÄTTER beschreibt die Absorptionsspektra von Rhodophyllin in A., in alkal. Lsg. in A., von Alloporphyrin in Ju. mit KOH, von Alloporphyrinchlorhydrat in A., von Alloporphyrin mit HCl-Überschuß; von Hämatoporphyrinchlorhydrat in A. und von Hämatoporphyrin mit überschüss. HCl. (LIEBIGS Ann. 358. 205—66. 28/12. [2/10.] 1907. Zürich. Chem. Lab. des schweiz. Polytechnikums.)

Otto Fischer u. Georg Prause, Über die Aufspaltung des Imidazolringes bei Amarin und Anisin. Im Anschluß an die früher mitgeteilten Arbeiten (Journ. f. prakt. Ch. [2] 73. 419; 75. 88; C. 1906. II. 250; 1907. I. 1052) berichten die Vff. über die merkwürdige Aufspaltung des Amarins, Anisins und Isoamarins durch Methylierung u. Behandlung mit Kalilauge oder durch Reduktion. Das Isoamarin ist mit dem Amarin wahrscheinlich stereoisomer.

Das Amarin (I.) wurde nach Bertagnini (Liebigs Ann. 88. 127) dargestellt. Rhomboeder, $C_{21}H_{18}N_2 + {}^1/{}_2H_2O$, vom F. 106° aus verd. A. F. wasserfrei 133°. Wasserfreie Prismen aus Bzl. + Lg. Das wasserhaltige Amarin geht beim Kochen mit W. nicht, wie früher von Claus angegeben worden ist, in eine allotrope Modifikation über, sondern verliert nur sein Krystallwasser. Beim Umkrystallisieren aus stark wasserhaltigem Ä. wird das W. wieder aufgenommen. Die Reduktion des Amarins (I.) mit Natrium führt unter Umständen (s. Ber. Disch. Chem. Ges. 22. 2299) zu einer Dibenzalverb. des Stilbendiamins, $C_{28}H_{24}N_3$ (IV.) Wahrscheinlich bildet sich bei der Reduktion zunächst neben Hydroamarin Hydrobenzamid. Letzteres wird zu Benzalimin reduziert, das dann unter unter NH₈-Austritt mit Hydroamarin (II.), bezw. dessen Umlagerungsprod. Monobenzaldiaminostilben (III.) reagiert.

In der Tat wird bei der Rk. NH₂ abgespalten, u. die Ausbeute an C₂₈H₂₄N₂ steigt, XII. 1. wenn man Hydrobenzamid zusetzt. Am besten erhitzt man 10 g wasserfreies Amarin, 2 g Hydrobenzamid u. 80 g absol. A. u. setzt 2 g Natrium, dann 30 g absol. A. u. wieder 2 g Natrium langsam zu. Schließlich wird kalt in 500 ccm Eiswasser gegossen u. das Prod. aus absol. A. umkrystallisiert. Die Verb. gibt, wie früher (l. c.) beschrieben, bei der Spaltung Stilbendiamin. Dipikrat, C_{3e}H₃₂O₁₄N₈. In alkoh. Lsg. mit Pikrinsäure dargestellt. Hellgelbes, krystallinisches Prod., F. 239°. — Diformylstilbendiamin, C₁₈H₁₈O₂N₃. Durch mehrstdg. Kochen mit 3—4 Tln. kryst. Ameisensäure. Farblose Säulchen mit Ameisensäure, F. 294°. — Isoamarin ist wahrscheinlich trans. Diphenyl-2-phenyl-4,5-dihydroimidazol und gibt bei der Reduktion mit Natrium ebenfalls eine Dibenzylidenverb. Das Isoamarin entsteht fast quantitativ, wenn man 5 g Amarin mit 0,6 g Natrium in 15 ccm absol. A. unter Druck auf 150 bis 160° erhitzt.

p-Anisin wurde nach der Methode von BERTAGNINI aus Anishydramid (dessen F. zu 130° gefunden wurde) dargestellt. Anisin krystallisiert wasserfrei aus Bzl. -Lg. in Prismen vom F. 148°, mit 1 Mol. H₂O aus verd. A. in Nädelchen vom F. 118°. Pikrat. Gelbe Blättchen aus A., F. 184°. Die Reduktion wurde genau so ausgeführt, wie beim Amarin. — Dianisaldimethoxystilbendiamin, C3,H2,O4N2. Farblose Blättchen aus Bzl., F. 183°. — Dimethoxystilbendiamin, C16H20O2N2. Das vorstehende Prod. wird mit verd. H.SO, übergossen und Wasserdampf eingeleitet. Dann wird mit NaOH versetzt. Nadeln aus Lg., F. 151°, swl. in W. u. k. Lg., ll. in A., Bzl., A. C16H20O2N2, 2HCl. Farblose Nadeln aus A. Zers. sich bei ca. 260°, wl. in k. W. u. A. Pikrat, C₁₈H₂₀O₂N₂, 2C₆H₂(NO₂)₃OH + H₂O. Gelbe Säulen aus A., F. ca. 215° unter Zers., ll. in absol. A. — Diformyldimethoxystilbendiamin, C18 H20 O2 N2. Beim Kochen von Dimethoxystilbendiamin mit kryst. Ameisensäure. Blättehen aus Ameisensäure, F. gegen 290° unter Zers. — Diacetyldimethoxystilbendiamin, C20 H24 O2 N2. Beim Kochen mit 6 Tln. Essigsäureanhydrid. Säulchen aus Eg., F. ca. 330° unter Zersetzung, swl. in den meisten Lösungsmitteln. - Di-p-methoxystilbenoxyamin, C18H19O8N3 (V.). Diese Verb., nicht das entsprechende Glykol, entsteht aus 0,5 g

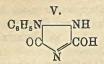
$$\text{IV.} \quad \begin{array}{lll} \text{C}_6\text{H}_6\text{CH} - \text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_6 & \text{V.} & \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHOH} \\ \text{C}_6\text{H}_6\text{CH} - \text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_6 & \text{CHOH} \\ \end{array} \\ \text{V.} \quad \begin{array}{lll} \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHOH} \\ \text{CH}_8\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHNH}_8 \\ \end{array}$$

des Diamins in verd. H₂SO₄ mit 0,4 g NaNO₅ in 15 ccm W. unter Eiskühlung. Farblose, zu Büscheln vereinigte Prismen aus Lg., F. 134°. — Dibenzaldi-p-methoxystilbendiamin, C₅₀H₁₈O₂N₃. Aus Dimethoxystilbendiamin mit 2 Mol. Benzaldehyd beim Erwärmen auf dem Wasserbad. Farblose Säulchen, F. 148°, ll. in Ä., zwl. in k. A. und Lg. Auch andere Aldehyde geben analoge Verbb. (Journ. f. prakt Ch. [2] 77. 125—34. 17/1. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

S. F. Acree u. G. H. Shadinger, Über die Affinitätskonstanten und die Konstitution einiger Urazole. 11. Mitteilung über Urazole. (Vgl. Amer. Chem. Journ. 38. 1; C. 1907. II. 1173.) Phenylurazol muß eine der folgenden fünf Konstitutionsformeln besitzen. Es ist nachgewiesen worden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3139; C. 1903. II. 1071), daß in Lsg. eine Verb. von der Formel V. nicht in merkbarer Menge enthalten ist, und daß Phenylurazol hauptsächlich als Formel I. im Gleichgewicht mit kleinen Mengen der Formeln II. u. III. und möglicherweise in be-

deutend geringerer Menge als Formel IV. reagiert. Da sowohl Phenylurazol, als

anch Phenyl-3-thiourazol mit Alkylhalogeniden und Alkylsulfaten hauptsächlich in der 2,3-Amidgruppe alkyliert werden, erschien es wahrscheinlich, daß diese Gruppe



stärker sauer ist, als die 4,5-Amidgruppe. Ebenso ist schon früher durch Titrationsverss. gezeigt worden, daß Phenyl-3-thiourazol bedeutend saurer ist, als Phenylurazol.

Vff. haben nun versucht, durch physikalische Methoden eine Bestätigung der früheren Befunde zu erhalten. Leit-

fähigkeitsbestst., die mit den genannten Urazolen und Derivaten derselben ausgeführt wurden, haben folgendes ergeben: Die Affinitätskonstante der 2,3-Amidgruppe des Phenylurazols und des 1-Phenyl-4-methylurazols ist 0,000011, während die des 1-Phenyl-3-thiourazols und des 1-Phenyl-4-methyl-3-thiourazols ca. 1500-mal so groß, nämlich 0,017, ist. Die Affinitätskonstante der 4,5-Amidgruppe der 2-Alkyl- und 3-Alkoxyderivate des Phenylurazols ist ca. 0,00000005, während die entsprechenden Derivate des 1-Phenyl-3-thiourazols mehrere Male so stark sind. Urazole, die nach ihrem Verhalten gegen organische Reagenzien Enolstruktur zu besitzen scheinen, haben demnach bedeutend größere Affinitätskonstanten, als Urazole, die als Ketoverbb. reagieren. Die vorliegenden Versuchsergebnisse bieten einen neuen Beweis dafür, daß Phenylurazol u. Phenyl-3-thiourazol tautomere Verbb. sind, die in Lsg. hauptsächlich in den beiden durch die Formel I. dargestellten Formen (beim Phenyl-3-thiourazol OH = SH) enthalten sind.

Experimentelles. Phenylurazol, Na-Salz, $C_8H_8O_2N_3Na\cdot 2H_2O$. 1-Phenyl-2-methylurazol, K = 0,000000065, Na-Salz, $C_9H_8O_4N_3Na\cdot 3H_4O$. - 1-Phenyl-3-äthoxyurazol, entsteht nur schwierig bei der Alkylierung von Phenylurazolsalzen, in bester Ausbeute beim Erhitzen des Ag-Salzes mit einer äth. Lsg. von 2 Mol. C_2H_5J im Rohr auf 75°, F. 152° (aus A.), K = 0,000000043, Na-Salz, $C_{10}H_{10}O_1N_8Na$. - 1-Phenyl-3-methylthiourazol, K = 0,0000002. - 1-Phenyl-3-äthylthiourazol, K = 0,00000075. (Amer. Chem. Journ. 39. 124—45. Januar 1908. [10/6. 1907.] JOHNS HOPKINS Univ.)

Alfred Senier und Percy Corlett Austin, Versuche zur Synthese von $[\beta,\beta-N-CH-\beta,\beta]$ -Dinaphthacridinen: Kondensation von Methylendichlorid und 1-substituierten-2-Naphthylaminen. Verss. zur Darst. von Derivaten des bisher unbekannten $[\beta,\beta-N-CH-\beta,\beta]$ -Dinaphthacridins (vgl. SENIER, AUSTIN, Journ. Chem. Soc. London 89. 1387; C. 1906. II. 1505) durch Kondensation von Methylendichlorid mit solchen Derivaten des β -Naphthylamins, welche in der der Aminogruppe benachbarten α -Stellung substituiert sind, um die Kondensation in die β,β -Stellung zu drängen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Denn steht in α Halogen, so wird dieses eliminiert unter B. der Reedschen Base oder eines meso-Substitutionsprod. derselben, während eine Nitrogruppe die Kondensation ganz verhindert.

Experimentelles. $[\beta,\beta\text{-}N\text{--}CH\text{-}\alpha,\alpha]$ -Dinaphthacridin (Reedsche Base) entsteht aus 5 g 1-Chlor-2-naphthylamin und 2,5 ccm Methylenchlorid bei 200°, Krystalle aus Bzl., F. 216°. — Erhitzt man 5 g 1-Brom-2-naphthylamin (Darstnach Morgan, Journ. Chem. Soc. London 77. 814; C. 1900. II. 481) mit 2 ccm 3 /₄ Stunden im Rohr auf 230—240°, so entsteht ein Monobromdinaphthacridin, $C_{21}H_{12}NBr$, Krystalle aus Bzl., F. 215,5° (korr.), das seiner B. nach entweder 7-Brom- $[\beta,\beta\cdot N\text{--}CH\text{-}\alpha,\alpha]$ -dinaphthacridin oder 1-Brom- $[\beta,\beta\cdot N\text{--}CH\text{-}\alpha,\beta]$ -dinaphthacridin sein kann. Aus der h. Lsg. in Eg. scheiden sich beim Abkühlen gelbe Krystalle, F. 273°, ab. Das Chlorhydrat ist gelb, aber nicht in reinem Zustand zu erhalten. Chloroaurat, $(C_{21}H_{12}NBr)_3\cdot (HAuCl_4)_3$, gelber, flockiger Nd. Chloroplatinat, $(C_{21}H_{12}NBr)_3\cdot H_2PtCl_6$, gelbes Pulver. — Bei der Reduktion des Monobromdinaphthacridins mit Zinnehlorür u. Salzsäure in A. bei mehrstündigem Kochen unter Rückfluß entsteht $[\beta,\beta\text{-}N\text{--}CH\text{-}\alpha,\alpha]$ -Dinaphthacridindihydrid (l. c.), womit bewiesen ist,

daß das Bromderivat von der REEDschen Base abzuleiten ist. — 1-Nitro-2-naphthylamin reagiert bei 210° noch nicht mit Methylendichlorid, bei 260° tritt aber eine völlige Verharzung ein, während Acridine bei dieser Temperatur noch beständig sind. (Proceedings Chem. Soc. 23. 300. 30/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 63—68. Januar 1908. Galway. Queens College.)

Paul Rabe, Zur Kenninis der Chinaalkaloide. VIII. Mitteilung. Über die Konstitution des Cinchonins. Das früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3655; C. 1907. II. 1749) beschriebene Oxydationsprod. des Cinchonins hat sich als ein Keton erwiesen; Vf. nennt es Cinchoninon; es besitzt den amphoteren Charakter einer Base und einer S. und zeigt Keto-Enoltautomerie. So bildet es ein Oxim und ein Benzoylderivat, in dem der Rest der Benzoesäure am O und nicht am N haftet, da bei der B. des Cinchoninons die beiden tertiären N-Atome des Cinchonins erhalten geblieben sind. Da es sich durch Reduktion wenigstens zum Teil in Cinchonin zurückverwandeln läßt, kann man die Ergebnisse seines Abbaues direkt auf das Cinchonin übertragen. Bei der Einw. von salpetriger S. zerfällt es nach der Gleichung C₁₉H₂₀ON₂ + HNO₂ = C₉H₆N·COOH + HO·N: C₉H₁₈N in Cinchoninsäure und ein Oxim. Daraus ist zu schließen, daß im Cinchoninon neben dem Carbonyl ein tertiäres H-Atom steht: -CO-CH< -> -COOH + >C: N.OH. Das bei der Spaltung entstandene Oxim enthält noch das tertiäre N-Atom der anderen Hälfte und liefert bei der Hydrolyse neben Hydroxylamin das bekannte, von Koenigs entdeckte Merochinen (I.) nach der Gleichung:

$$HON: C_9H_{13}N + 2H_2O = NH_2OH + C_9H_{15}O_2N.$$

Die Oximinoverbiudung stellt jedenfalls ein inneres Amidoxim der Formel II. dar und ist nach Koenigs (Ber. Disch. Chem. Ges. 37. 3244; C. 1904. II. 995) als

α'-Oximino-β-vinylchinuclidin zu bezeichnen. Es ist also die Herausschälung des in der "anderen Hälfte" angenommenen bicyclischen Systems mit sogenannter Brückenbindung gelungen. Auf Grund dieser Ergebnisse hält Vf. die früher (l. c.) angenommene Konstitution des Cinchoninons und Cinchonins für erwiesen. Die Cinchoninformel ist schon früher von ROHDE u. ANTONAZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2329; C. 1907. II. 469) und BERNHART u. IBELE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2873; C. 1907. II. 470) zur Diskussion gestellt worden, jedoch ohne Anführung neuer Tatsachen.

Experimentelles. Cinchoninonoxim, C₁₉H₁₁ON₃. B. aus Hydroxylamin und Cinchoninon in stark alkal. Lsg. Amorphes, schwach gelbliches Pulver; es schmilzt sehr unscharf gegen 105—110° zu einem zähflüssiges Öl, das sich beim weiteren Erhitzen allmählich unter Blasenwerfen zers. — Jodmethylat des Cinchoninonoxims, C₁₉H₂₁ON₂·CH₂J, wird aus methylalkoh. Lsg. durch Ä. als harziges, gelbliches Öl gefällt und durch Verreiben mit Ä. in ein amorphes, gelbes Pulver übergeführt; es fängt bei ca. 135° an zu erweichen, zers. sich von 145—150° ab u. beginnt bei ca. 200° sich stark zu schwärzen; ll. in verd. Alkalien, aus denen es durch CO₂ unverändert ausgefällt wird; beim weiteren Einleiten von CO₂ geht es wieder in Lsg. — Benzoylverbindung der Enolform des Cinchoninons, C₂₀H₂₄O₂N₂. B. aus Cinchoninon und Benzoylchlorid in Bzl.-Lsg. Aus Lg. umkrystallisiert, weiße Nädelchen, F. 131°. Es ist durch OH-haltige Lösungsmittel leicht verseifbar,

reagiert neutral auf Lackmus, sein mit der berechneten Menge äth. HCl hergestelltes Monochlorhydrat erleidet in wss. Lsg. weitgehende Hydrolyse. Der schwach basische Charakter des Benzoyleinchoninons zeigt sich auch in der geringen Neigung zur B. eines Jodmethylats. In indifferenten Lösungsmitteln resultieren harzige Prodd., in alkoh. Lsg. unter Abspaltung des Benzoylrestes das Cinchoninonjodmethylat. — Das Benzoyleinchoninonjodmethylat, C₁₆H₂₄O₂N₂·CH₃J, erhält man durch Benzoylierung des Cinchoninonjodmethylats (l. c.) nach SCHOTTEN-BAUMANN; das zuerst harzige Prod. bildet nach Verreiben mit Ä. ein rötlichgelbes Pulver, das sich beim Umkrystallisieren aus 96°/0 ig. A. unter B. von Benzoesäureäthylester und Cinchoninonjodmethylat zersetzt.

Das Cinchoninon wird von verschiedenen sauren und alkal. Reduktionsmitteln energisch angegriffen; geringe Mengen Cinchonin konnten bei der Reduktion mit A. und metallischem Na oder mit Eisenfeile und Essigsäure isoliert werden. - Bei der Spaltung des Cinchoninons durch Amylnitrit in einer Natriumäthylatisg. werden ca. 88% der Theorie Cinchoninsäure und in einer Ausbeute von ca. 75% «'-Oximino- β -vinglchinuclidin (Oxim des β -Vinyl- α '-chinuclidons), C9H14ON2, erhalten. Die rohe Oximinoverb. bildet nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von A. und Lg. weiße Nadeln oder aus Essigester farblose Prismen, F. 146-147°; sll. in W., A. und Bzl., zl. in A. und Essigester, wl. in Lg.; das Oxim ist mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimiert unterhalb seines F. und reduziert nicht Fehlingsche Lsg. Das Jodnethylat, CoH14ON. CH3J, bildet aus der konz. methylalkoh. Lsg. weiße, federförmig gruppierte Kryställchen, F. 224° unter heftiger Zers., l. in Alkalien, aus denen es durch CO, wieder unverändert abgeschieden wird. - Das Oxim wurde durch Kochen mit HCl und W., Zugabe von Natriumnitrit, Verdampfung der Reaktionsfl. zur Trockene u. Veresterung des entstandenen salzsauren Merochinens mittels alkoh. HCl in den salzsauren Merochinenäthylester (vgl. Koenigs, Liebigs Ann. 347. 202; C. 1906. II. 684) übergeführt. Es schmolz zuerst, aus wenig w. absol. A. und dem 6-fachen Vol. A. krystallisiert, bei 155 bis 156°; durch Abscheiden des Esters aus seinem Salze mittels Kaliumcarbonatlsg., Rückverwandlung in das salzsaure Salz und Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Bzl. und Aceton stieg der F. auf 165°, den von Koenigs angegebenen Wert. Der Ester wurde dann noch durch Verseifen etc. und Behandeln mit Bromwasser nach Koenigs (l. c.) in das bromwasserstoffsaure Brommerochinen, Prismen, F. 248 bis 250°, übergeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 62-70. 18/1. 1908. [27/12. 1907.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Ph. Barbier u. P. Sisley, Untersuchungen über die Safranine. (Ann. Chim. et Phys. [8] 13. 96-142. Januar. — C. 1905. II. 1187; 1906. I. 60; II. 1767; 1907. I. 741. 742; II. 257.)

Thomas B. Osborne u. S. H. Clapp, Die Chemie der Proteinkörper des Weizenkornes. III. Hydrolyse der Weizenproteine. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 81-105. — C. 1907. I. 485.)

BLOCH.

John Mellanby und George Henry Lewis, Die Fällung der Proteine des Pferdeserums (vgl. Journ. of Physiol. 33. 338; 35. 47; C. 1906. I. 372; 1907. II. 1432). Das Studium der quantitativen Verhältnisse zwischen Fällungsreagens und ausgefälltem Protein gab keinen Anhalt für die gebräuchliche Annahme, daß halbe Sättigung mit (NH₄)₂SO₄ oder vollständige Sättigung mit MgSO₄ zwei verschiedene Klassen von Proteinen charakterisiert. Die Fällung der Proteine durch verschiedene Elektrolyte (neutrale Alkali- und Schwermetallsalze, SS.) ist nach einer Hypothese der Vff. bedingt durch den Eintritt ihrer Bestandteile (Ionen) in den Proteinkomplex.

Die dadurch entstehenden Verbb. sind nur bei einem Überschuß der Salzmoleküle beständig u. werden bei den Alkalisalzen durch W. hydrolysiert, während die Schwermetallverbb. in wss. Lsg. nicht dissoziieren. Die Fällung mit A. läßt eine kritische Temperatur (14°) erkennen, unterhalb welcher die Verbältnisse analog sind wie bei den Salzen (B. von Alkoholproteinkomplexen), während oberhalb derselben eine tiefergehende chemische Einw. stattfinden soll. Die Fällungserscheinungen bei der Einw. von Schwermetallsalzen u. von A. lassen im Serum des Pferdes drei hauptsächliche Proteine unterscheiden: Globulin (3°/0), Albumin- α (85°/0) und Albumin- β (12°/0), wovon Albumin- β vermutlich das krystallisierbare Protein des Serums ist. (Journ. of Physiol. 36. 288—333. 31/12. 1907. Cambridge. Wellcomes Physiol. Research Lab. u. Physiol. Lab.)

Physiologische Chemie.

Von Dungern und Coca, Über Hämolyse durch Kombinationen von ölsauren Natrium, Ölsäure, Kieselsäure und Serum. Vff. sind zu den gleichen Ergebnissen wie Hecker (Arbb. a. d. Inst. f. experim. Therapie, Frankfurt a. M. 1907. 39; C. 1907. II. 2067; vgl. bezüglich der Arbeit von Liebermann u. Noguchi, Biochem. Ztschr. 4. 25; 6. 327; C. 1907. II. 1926) gelangt. Die Identität von Seife und Komplement ist vollkommen ausgeschlossen. Das von Noguchi beschriebene Phänomen ist unter gewissen Bedingungen wohl zu beobachten, muß aber anders erklärt werden, als dies der Genannte tut. — Ölsaures Natrium u. Ölsäure verstärken die Lecitbinhämolyse des Serums und auch des Schlangengiftes. Bei der Hämolyse des mit Kieselsäure vorbehandelten Blutes scheinen die gleichen labilen Substanzen des frischen Serums wirksam zu sein, wie bei der spezifischen Blutlsg. durch Immunkörper und Komplement. (Berl. klin. Wehschr. 45. 348—53. 17/2. Heidelberg. Inst. f. experim. Krebsforschung.)

W. M. Bayliss, Untersuchungen über die Natur der Fermentwirkung. I. Über die Ursachen der erhöhten elektrischen Leitfähigkeit unter der Wirkung des Trypsins. Da die elektrische Leitfähigkeit als Funktion des Ionentransportes sowohl von der Anzahl der Ionen als von ihrer Wanderungsgeschwindigkeit abhängt, kann die bei Fermentwrkg. auftretende Erhöhung der Leitfähigkeit durch zwei Ursachen bedingt sein, entweder durch Anderung des physikalischen Zustandes der Digestionsflüssigkeit oder durch B. neuer Elektrolyte. Vf. beweist, daß die Änderung der physikalischen Konsistenz des Verdauungsgemisches ("mechanische Viscosität") weder in zeitlichem, noch quantitativem Zusammenhang mit der Änderung der Ionenbeweglichkeit ("elektrische Viscosität") steht, und daß Änderung jener unter der Wrkg. des Trypsins den Zuwachs der elektrischen Leitfähigkeit nur in geringem Maße beeinflussen kann. Auch die Ionisation adsorpierter anorganischer Elektrolyte (beim Casein B. anorganischer Phosphate) kommt nur wenig in Betracht. Als Hauptursache der vergrößerten Leitfähigkeit ergibt sich die B. von "Peptonen" u. Aminosäuren. Um den Verlauf dieser Rk. zu verfolgen, ist demnach in den Leitfähigkeitsmessungen eine passende Methode gegeben. Um den Einfluß der verschiedenen Aminosäuren auf die Leitfähigkeit eines tryptischen Verdauungsgemisches kennen zu lernen, führt Vf. Leitfähigkeitsmessungen an verschiedenen Aminosäuren aus, die er aus den Äthylestern rein dargestellt hat. Hierbei ergab sich eine geringe Leitfähigkeit für die einbasischen Monoaminosäuren (Glykokoll, Alanin, Leucin), während die zweibasischen (Asparagin- und Glutaminsäure) und die Diaminosäuren (Lysin) bedeutend höhere Werte ergaben. Durch Messung der Leitfähigkeit suchte Vf. Aufschluß zu erhalten über eine wegen abnormer Löslichkeit vermutete Salzbildung

beim Lösen von Aminosäuren in der Lsg. anderer Aminosäuren. Eine solche Salzbildung konnte nicht nachgewiesen werden. Es zeigte sich, daß gegenüber schwachen Basen die einbasischen Monoaminosäuren wohl Säurecharakter besitzen, auf schwache SS. aber nicht als Basen wirken. Hingegen bestätigen die Messungen des Vfs. die von Siegfbied (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 410; C. 1906. I. 450) beobachtete B. von Carbaminoglycin, -alanin u. -leucin beim Durchleiten von CO₂ durch die Lsgg. der entsprechenden Aminosäuren. (Journ. of Physiol. 36. 221—52. 31/12. 1907. London. Physiol. Lab. d. Univ.)

E. Granström, Über die fermentative Veränderung der Glyoxylsäure durch Organbrei. (1. Mitteilung s. S. 747.) Nach vergeblichen Verss., das die Glyoxylsäure im Tierkörper zerstörende Ferment, die Glyoxylase, nach den von JACOBY (Ztschr. f. physiol. Ch. 30, 142) für die Aldehydase verwendeten Methoden (Fällung mit Aceton, Alkohol, (NH4) SO4 und Uranylacetat) zu reinigen und zu konz., verfolgte Vf. die Wrkg. und Eigenschaften der Glyoxylase an zerkleinerter, frischer Rindsleber. Diese zeigte dabei ein intensives Zerstörungsvermögen für die Glyoxylsäure (Indolprobe), dessen Temperaturoptimum bei 35-40° liegt. Gegen Säure- u. Alkaliwrkg. und gegen Antiseptica zeigt das Ferment eine relative Bestündigkeit, seine Wirksamkeit verschwindet aber in der Leber spontan nach 1-2 Tagen. Doch ist diese Zerstörung nicht an die Ggw. autolytischer Fermente gebunden. Nach Wiechowski (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 232; C. 1907. I. 1275) dargestellte Leberpulver zeigten gegen Glyoxylsäure fast gar keine Wrkg., während sie Harnsäure zerstörten. Auch spricht die Wirksamkeit der Glyoxylase bei Sauerstoffausschluß gegen einen Zusammenhang mit dem uricolytischen Ferment. Da auch die Glyoxylsäure im Leberbrei nicht nachweisbar zu Oxalsäure oxydiert wird, so handelt es sich bei der Glyoxylase vermutlich nicht um oxydierende Vorgänge, sondern vielleicht um synthetische Prozesse, worauf auch EPPINGERS Allantoinverss. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 472; C. 1905. II. 154) hinweisen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 214-23. Februar. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) ABDERHALDEN.

Thomas A. Rutherford u. P. B. Hawk, Vergleichende Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Haare von verschiedenen Rassen. Die Analysen erstreckten sich auf den Gehalt der Haare an C, O, H, N u. Schwefel. In Betracht kamen die Haare von Indianern, Negern, Japanern und von Menschen der kaukasischen Rasse. Es wurde dabei der Einfluß des Alters, Geschlechtes, der Reinheit der Rasse, der Farbe des Haares, sowie die Frage berücksichtigt, ob die untersuchten Haare von toten oder lebenden Individuen herstammen. Die Untersstellten fest, daß in der Tat die angeführten Faktoren von Einfluß auf die chem. Zus. der Haare sein können. (Journ. of Biol. Chem. 3. 459—89. Nov. [27/9.] 1907. Lab. f. physiol. Chem. der Univ. von Pennsylvania.)

A. E. Boycott u. G. C. Damant, Notiz über die im Verdauungskanal von Ziegen erzeugten Mengen von Sumpfgas (Methan), Wasserstoff und Kohlensäure. Die durch anaerobe Darmgärung gebildete CO, wird von den Vff. indirekt bestimmt, indem sie das Verhältnis der Gesamt-CO, zu den brennbaren Gasen (H u. CH, bestimmen. Sie finden letztere gleich ca. 5% der Gesamt-CO, u. nehmen für die zugehörige Gärungs-CO, im Durchschnitt das Doppelte = 10% der Gesamt-CO, an. Sie sind bei der Berechnung des Respirationsquotienten von dieser abzuziehen (Journ. of Physiol. 36. 283-87. 31/12. 1907. Lister Inst. of Preventive Med.)

Ulrich Friedemann u. S. Isaac, Weitere Untersuchungen über den parenteralen Eiweißstoffwechsel, Immunität und Überempfindlichkeit. Durch Untersuchung des

N-Stoffwechsels suchen Vff. im Anschluß an frühere Arbeiten (Ztschr. f. exper. Path. u. Therap. 1. 513-38; C. 1905. II. 153) Aufklärung zu erhalten über das Schicksal parenteral zugeführten Eiweißes im Organismus des Hundes und von großen Pflanzenfressern (Ziegen und Hammeln). Es ergibt sich, daß im Hungerzustande parenteral zugeführtes Eiweiß stets die Eiweißzersetzung in gleicher Weise steigert, wie enteral zugeführtes. Die Vermehrung der N-Ausscheidung erfolgt hierbei in gleicher Weise bei Injektion von körpereigenem oder artfremdem Serum, sowie bei Eiereiweiß. Wird die parenterale Eiweißinjektion bei Hunden vorgenommen, die sich im N-Gleichgewicht befinden, so findet bei kohlehydratfreier Nahrung eine vermehrte Eiweißzersetzung statt, während diese, durch Zusatz von Kohlehydraten verhindert werden kann. Dieser durchaus gleichartige Einfluß der verschiedenen Eiweißkörper auf die N-Ausscheidung steht im Widerspruch mit dem ungleichen Verhalten gegenüber den biologischen Methoden (Präcipitin- und Komplementablenkungsmethode). Während die Eiweißzers. (N-Ausscheidung) nach Injektion von Eiweiß ganz den bei der Ernährung gültigen Gesetzen unterworfen ist, zeigt sich das Verschwinden der präcipitablen Substanz, resp. der Komplementablenkung hiervon ganz unabhängig u. ist noch tagelang nach der völligen Ausscheidung des injizierten Eiweißstickstoffes im Blute nachweisbar. Dieser Widerspruch führt die Vff. zu dem Schluß, daß die im Serum kreisende pracipitable Substanz mit dem injizierten Eiweiß nicht identisch ist, sondern nur eine Begleiterscheinung des parenteralen Eiweißstoffwechsels repräsentiert.

Vff. konstatieren bei ihren Versuchen an Hunden die charakteristischen Erscheinungen der Überempfindlichkeit, indem, nach vorausgegangenen Eiweißinjektionen, Zufuhr derselben Eiweißmenge schwere Intoxikation mit tödlichem Ausgang bewirkt. Sie leiten diese Erscheinung von einer plötzlichen Überschwemmung des Organismus mit giftigen Stoffwechselprodd. ab u. bringen sie in Zusammenhang mit anderen pathologischen Stoffwechselkatastrophen (Coma diabeticum, Coma hepaticum, Urämie), sowie mit der von Finkelstein beobachteten alimentären Intoxikation bei Säuglingen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 830—66. 21/12. 1907. Berlin. II. Med. Klinik u. hygien. Inst.)

W. Falta u. James Lyman Whitney, Zur Kenntnis des Eiweiß- und Mineralstoffwechsels pankreasdiabetischer Hunde. Die Unters. bildet eine Ergänzung zu den
Verss. von Falta, Grote u. Stähelin (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10.
199; C. 1907. II. 1003). Die (l. c.) konstatierte, enorme Eiweißzers. nach der
Pankreasexstirpation wird, unter Ausschluß aller infektiösen Prozesse, auch in diesen
Verss. beobachtet. Gleichzeitig wird bewiesen, daß mit der Steigerung der Eiweißzers. auch eine Vermehrung in der Ausfuhr sämtlicher Mineralbestandteile u. der
endogenen Harnsäure stattfindet. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 224—28.
Februar. Wien. I. Med. Klinik.)

J. Barcroft u. G. R. Mines, Die Wirkung von Hirudin auf die Gase im arteriellen Blut. Bei intravenöser Injektion von Hirudin, zum Zwecke der Unters. der Blutgase, beobachteten die Vff. einen vermehrten O- und einen verminderten CO₂-Gehalt des arteriellen Blutes, herrührend von einer vermehrten Respiration, die ihrerseits durch eine Abnahme des arteriellen Druckes mit nachfolgender Gehirnanämie verursacht ist. Diese Wrkg. des Hirudins, die bei rascher Injektion tödlich werden kann, wird bei langsamer Injektion (auf 1 kg Körpergewicht ca. 0,2 ccm einer 1°/oig. Lsg. jede ¹/2 Minute) vermieden. (Journ. of Physiol. 36. 275—82. 31/12. 1907. Cambridge. Physiol. Lab.)

Mario Tonegutti, Wird das in den Tierorganismus eingeführte Arsenigsäureanhydrid unverändert ausgeschieden oder in Form von Arsensäure? Nach VITALI (Boll. Chim. Farm. 1893, 129; 1896, 33) wird Arsenigsäureanhydrid im Organismus oxydiert und erscheint im Harn als Arsensäure. SEVERI dagegen (Riforma Medica 1893. 386) behauptet, daß Arsenigsäureanhydrid als solches ausgeschieden wird. Zur Analyse der Harne benutzte Vf. die Methode von VITALI, sowie die von SEVERI. Die erstere besteht darin, daß der Harn mit dem dreifachen Reaktiv (NH3, NH4Cl, MgSO₄) gefällt (Nd. von Phosphaten und etwaigen Arseniaten), nach 24 Stunden abfiltriert, mit ammoniakal. W. gewaschen, mehrmals in Essigsäure gelöst und mit NH₃ wieder gefällt wird. Nach SEVERI wird mit der Magnesiamischung außer Arsensäure auch etwa vorhandenes Arsenigsäureanhydrid abgeschieden; nach seiner Methode wird der mit 2% Essigsäure versetzte Harn mit etwas überschüssiger Uranacetatlsg., die mit 2-3% Essigsäure angesäuert war, auf 70% erhitzt und das überschüssige Uran mit normalem Harn oder Natriumphosphat gefällt. Nach etwa einer Stunde filtriert man den Nd., der auch etwaiges Arseniat enthält, wäscht ihn mit essigsäurehaltigem W., löst 2-3 mal in HCl und fällt mit NH3. Im Filtrat des Harns wird dann das als Arsenit vorhandene Arsen bestimmt. Vf. konnte zeigen, daß bei diesem Verf. nicht die ganze Arsensäure vom Uran gefällt wird. Nach Verss. von Vf. erscheint nun die arsenige S. unverändert im Harn. Wenn der Harn mit Magnesiamixtur behandelt wird, so verwandelt sich die arsenige S. in Arsensäure, höchst wahrscheinlich infolge einer oxydierenden Wrkg. des Harns, die aber nur bei alkal. Rk. desselben auftritt. Dadurch erklären sich auch die Widersprüche in den Befunden von VITALI und SEVERI. (Boll. Chim. Farm. 46. 899-908. Dez. 1907. [1906.] Bologna. Chem.-pharmaz. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

E. Friedmann, Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper.

1. Mitteilung. Das Verhalten der normalen d-l-α-Aminosäuren der Fettreihe im Organismus des Hundes. Nach Verfütterung von Glykokoll, d-l-Alanin, d-l-Aminon-Buttersäure, d-l-Aminon-valeriansäure in Dosen zu 5 g an einen Hund war vollständige Ausnutzung (Resorption) dieser Substanzen zu konstatieren, während der C der α-l-Amino-n-capronsäure nach Verfütterung von 5 g zu 13,52% im Harn ausgeschieden wurde. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 151—57. Feb. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)

Abderhalden.

E. Friedmann, Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper.

2. Mitteilung. Das Verhalten der normalen methylierten d-l-α-Aminosäuren im Organismus des Hundes. Während die nichtmethylierten normalen α-Aminosäuren von C₂ bis C₅ vollständig ausgenutzt werden (cf. vorsteh. Ref.) zeigen die N-monomethylierten Aminosäuren (Sarkosin, d-l-α-Methylaminopropionsäure, d-l-α-Methylamino-n-buttersäure, d-l-α-Methylamino-n-valeriansäure, d-l-α-Methylamino-n-capronsäure) für die Glieder C₂, C₃, C₄ eine erhebliche Erschwerung und für die Glieder C₅ u. C₆ nahezu eine Aufhebung des Abbaues. Zur Isolierung der nicht resorbierten Aminosäuren aus dem Harn wurden die β-Naphthalinsulfoverbb. u. Phenylcyanate dargestellt. Zur Charakterisierung verglich Vf. diese Derivate mit den entsprechenden aus reinen Aminosäuren dargestellten Derivaten.

Lsg. von Sarkosin mit Phenylcyanat. Aus der angesäuerten Fl. scheidet sich das krystallinische Rk.-Prod., das aus h. A. und h. W. umkrystallisiert, in Ä. l. Nadeln vom F. 106° erhalten wird. — β -Naphthalinsulfosarkosin, $C_{13}H_{13}NSO_4$. B. durch

4-stund. Schutteln einer alkal sarkosinlsg, mit äther. Lsg. von & Naphthalinsulfochlorid unter wiederholtem Alkalizusatz. Nach dem Ansäuern mit konz. HCl krystallinisches Prod., umkrystallisiert aus W. + A.; F. 172-173°. Nadeln u. Plättchen. Ammoniakalische Lsg. gibt mit BaCl, + CaCl, langsam entstehende krystallinische Fällungen. - Anhydrid des Phenylcyanats der d-l-a-Methylaminopropionsäure, C₁₁H₁₂N₂O₂. Darst. 2 g α-Methylaminopropionsäure gel. in 20 ccm ¹/₁₀-n. NaOH und unter starker Kühlung allmählich 2,5 g Phenylcyanat zugesetzt, mit W. versetzt, filtriert und mit konz. HCl angesäuert. Dünne Plättchen; l. in A. + A.; F. 145-146°. - Anhydrid des Phenylcyanats der d-l-α-Methylamino-n-buttersäure, C12H14N2O2. Darst. analog wie bei der vorherigen Verb. Nadeln; F. 104°; ll. in A., l. in w. NaOH-Lsg. u. in h. W., unl. in Soda. Na-Salz, Nadeln, ll. in W. -Anhydrid des Phenylcyanats der d-l-α-Methylamino-n-valeriansäure, C₁₈H₁₆N₂O₂. Dünne, sechsseitige Plättchen; F. 84-85°; l. in h. W. + A., ll. in Ä., in Soda unl. Na-Salz sl. — Anhydrid des Naphthyloyanats der d-l-a-Methylamino n-valeriansäure, C17H18N2O2. B. analog wie beim Phenylcyanat. In A. Il., in W. sl., feine Nadeln; F. 152-153°. - Anhydrid des Phenylcyanats der d-l-α-Methylamino-ncapronsäure, C14H18N2O2. Darst. analog wie bei den niederen Homologen. Große Blättchen aus wss. A.; F. 52-53°. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 158 bis 176. Februar. Straßburg. Phys.-chem. Inst.) ABDERHALDEN.

E. Friedmann, Zur Kenntnis der Carbonsäuren im Tierkörper. 3. Mitteilung. Das Verhalten der verzweigten, methylierten d-l-α-Aminosäuren im Organismus des Hundes. Die Erfahrungen auf physiologischem Gebiet (EMBDEN, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 129; C. 1906. I. 1671; BAER u. BLUM, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 55. 94; C. 1906. II. 698) und die chemischen Tatsachen (R. MEYER, LIEBIGS Ann. 219. 234; 220. 59; J. BREDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 1780), die eine leichte Angreifbarkeit der C-Verbb. mit tertiärem H-Atom beweisen, veranlaßten den Vf., das Verhalten von solchen Substanzen im Tierkörper zu prüfen. Dabei ergab sich beim Vergleich der α-Methylamino-n-buttersäure, CH₃·CH₂·CH₄· NH·CH₈·CO₃H, mit der α-Methylaminoisobuttersäure, (CH₈)₂·C(NH·CH₈)CO₃H, daß der Ersatz des α-ständigen, tertiären Wasserstoffs durch den CH.-Rest die Angreifbarkeit der Substanz für den Organismus beinahe völlig aufbebt. Im Gegensatz hierzu erhöht die Auwesenheit eines 2. tertiären H-Atoms in den monomethylierten a-Aminosauren (a-Methylaminoisovaleriansaure, (CH3)2 · CH · CH · NH · CH3 · CO_2H , u. α -Methylamino- β -methylvaleriansäure, $C_2H_6 \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot CH \cdot NH \cdot CH_8 \cdot CO_2H$, die Angreifbarkeit, u. zwar zeigt sich beim Vergleich mit a-Methylaminoisobutylessigsäure, bei der das 2. tertiäre H-Atom in \(\gamma\)-Stellung zur Carboxylgruppe steht, daß, wenn das tertiäre H-Atom in β -Stellung zur Carboxylgruppe steht, die günstigste Bedingung für den Abbau im Tierkörper vorhanden ist. Hingegen widerlegte Vf. die beim Abbau der aromatischen, normalen Fettsäuren gefundene Knoopsche Regel (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 150; C. 1905. I. 275-76) wonach bei normalen Fettsäuren der sekundäre H in β -Stellung zur Carboxylgruppe als Angriffspunkt der Oxydation angenommen wird.

Für obige Verss. stellte Vf. folgende Aminosäuren dar. Methylaminoisobuttersäure, CH₈NH·C(CH₃)₂·CO₂H, aus α-Bromisobuttersäure u. 33% jegem wss. Methylamin, während 2 Monaten bei Zimmertemperatur. Aus A. Nadeln vom F. 272°. — Phenylcyanat, in Plättchen krystallisierend. F. 98—99°. — α-Methylaminoisovaleriansäure, (CH₈)₂·CH·CH·NH·CH₂·CO₂H, nach der Methode von DUVILLIER (Ann. Chim. et Phys. [5] 21. 434) durch Einw. von Methylamin auf α-Bromisovaleriansäure in der Wärme (Modifikation des Vf. — Digestion der Komponenten während 4 Wochen bei Zimmertemperatur). — Phenylcyanat. Krystalle aus wss.

A. F. 75-77°; unl. in Na₂CO₃, l. in Å.

α-Methylamino-β-methylvaleriansäure, C₂H₅·CH(CH₃)·CH(NHCH₃)·CO₂H, aus Bromisobutylessigsäure u. Dimethylanilin. Nach 14-tägigem Stehen bei 40° reichliche Krystallisation des Rk.-Prod. Aus 50°/₀igem A. in farblosen, garbenförmig angeordneten Nadeln. Sublimation bei 280°. — Bromisobutylessigsäure, C₂H₅·CH(CH₃)·CHBr·CO₂H, aus Brombutylmalonsäure durch Erhitzen auf 135—145° bis zum Aufhören der CO₂-Entw. Rk.-Prod. mit Ä. aufgenommen, Rückstand unreine, ölige Bromisobutylessigsäure. — Brombutylmalonsäure, C₂H₅·CH(CH₃)·CBr(CO₂H)₃. aus sekundärer Butylmalonsäure und Brom in äth. Lösung. Dicker Sirup. — α-Methylaminoisobutylessigsäure, (CH₃)₃·CH·CH(NH·CH₃)·CO₂H. Darst. aus α-Bromisocapronsäure, wss. 33°/₀igem Methylamin während 8-tägiger Digestion bei Zimmertemperatur. Platte Nadeln aus wss. A., sublimieren, ohne zu schmelzen. — Phenylcyanat. Irisierende, langgezogene Blättchen (aus A. + W.). F. 60—61°. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 177—93. Februar. Straßburg. Physiol. Chem. Inst.)

E. Friedmann, Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper. 4. Mitteilung. Das Verhalten der normalen dimethylierten d-l-α-Aminosäuren im Tierkörper. Die im Anschluß an die 2. Mitteilung (siehe oben) unternommenen Tierverss. mit dimethylierten d-l-α-Aminosäuren zeigten, daß beim Ersatz beider H-Atome der Aminogruppe durch Methylreste eine weitere Erschwerung gegenüber der einmaligen Substitution nicht stattfindet. Bei dieser Unters. wurden folgende Aminosäuren geprüft und zum Teil neu dargestellt. Dimethylaminoessigsäure, COOH. CH₂·N(CH₈)₂, aus Monochloressigsäure und wss. 33% igem Dimethylanilin. — Dimethylaminopropionsäure, CH3 · CH · CO2 H · N(CH3)2, dargestellt nach der Methode von DUVILLIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 7. 99). - Dimethylaminobuttersäure, CH3. CH. CH. N(CH.) CO. H (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 156), von der ein krystallwasserfreies Cu-Salz aus Aceton zur Charakterisierung mit der im Harne ausgeschiedenen S. diente. — Dimethylaminovaleriansäure, CH3 · CH4 · CH4 · CH4 · CH3). CO.H. aus α-Brom-n-valeriansäure und 33% eigem Dimethylanilin bei 20-tägiger Digestion bei 40°. Nach Entfernung des unverbrauchten Dimethylanilins mit Ba(OH), aq. und Ausfällung der Ba mit H, SO, wird ausgeäthert, HBr durch Ag.O. Ag durch H,S entfernt. Nach dem Eindampfen wird der krystallinische Rückstand aus A. + Ä. gereinigt u. aus Essigäther krystallisiert. Farblose, hygroskopische, Nädelchen. F. 182°; ll. in W. und A., sl. in Essigäther und unl. in Ä. und PAe. Cu-Salz + 2 Mol. H.O in breiten Plättchen; Il. in W. und A. - Dimethylaminocapronsäure, CH₃·CH₃·CH₃·CH₄·CH₄·CH₄·CH₅·CO₂H, aus 40 g α-Brom-n-capronsäure und 70 ocm wss. Dimethylanilin bei 20-tägiger Einw. bei 40°. Aufarbeitung des Rk.-Prod. wie bei der Dimethylaminovaleriansäure. Reinigung über das Cu-Salz in wss. Lsg. u. nachherige Zers. mit H.S. Fein verfilzte Nadeln aus Essigäther. F. 161 bis 162°, bei höherem Erhitzon Sublimation; unl. in A. und PAe., sl. in k., l. in h. Essigäther, sll. in W., A. u. Chlf. Cu-Salz + H2O, grünblau, in A. leichter l. als in W., krystallisiert in sternförmig angeordneten Blättchen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 194-201. Febr. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.) ABDERHALDEN.

E. Friedmann, Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper. 5. Mitteilung. Über eine Synthese der Acetessigsäure bei Leberdurchblutung. Die B. von β -Oxybuttersäure aus Buttersäure beim schweren Diabetes (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 76. 233; Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 55. 94; C. 1906. II. 698) kann nach des Vf. Ansicht nicht durch direkte β -Oxydation der Buttersäure erfolgen, da eine direkte Hydroxylierung eines in β Stellung zur Carboxylgruppe stehenden H-Atoms im Widerspruch zu dem chemischen Verhalten normaler Fettsäuren steht. Vf. vermutet vielmehr einen Abbau der Buttersäure zu 2-gliedrigen C-Verbb., aus denen dann sekundär die β -Oxybuttersäure gebildet würde. Auf

Grund der von EMBDEN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 129; C. 1906. I. 1671) konstatierten B. von Aceton u. Acetessigsäure bei Durchblutungsverss. an der normalen überlebenden Leber prüft Vf. mit derselben Methode das Verhalten bei Zusatz von Äthylalkohol, Essigsäure, Äthylenglykol, Acetaldehyd u. Acetaldehydammoniak. Es zeigte sich dabei, daß Acetaldehyd, namentlich aber Acetaldehydammoniak in beträchtlicher Menge in Aceton und Acetessigsäure übergehen. Da auch Aldol bei Leberdurchblutung als Bildner von Aceton und Acetessigsäure fungieren kann, glaubt Vf., daß bei der Acetonbildung in der Leber folgende Stufen durchlaufen werden: Acetaldehyd — Aldol — Acetessigsäure — Aceton. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 202—13. Feb. Straßburg. Physiol.-chem. Lab.)

Gärungschemie und Bakteriologie.

Mary F. Leach, Über die Chemie des Bacillus coli communis. II. Der nichtgiftige Anteil (vgl. Journ. of Biol. Chem. 1. 463; C. 1906. II. 448). Durch Behandlung der Colibakterien mit NaOH u. A. geht ein Teil der Proteide der Bakterienzelle in Lsg. Der gel. Anteil enthält das Gift der Zellen, wogegen im ungel. Teil Kohlehydrate, Nucleoverbb. u. die immunisierende Substanz enthalten ist. Bei allmählicher Einw. von verd. wss. S. u. Alkali kann die Keimsubstanz gel. werden; etwa 10% von der in alkoh. Lauge unl. Substanz ist in angesäuertem A. l. Dieser Teil besteht aus anorganischen Salzen mit beträchtlichen Mengen von Phosphor, der von den Nucleoverbb. herrührt. In der wss. Lsg. der immunisierenden Substanz war Mucin nicht aufzufinden; hier scheint Guanylsaure vorhanden zu sein. Durch Fällung der wss. Lsg. des in alkal. A. unl. Anteiles mittels S. u. A. erhält man den Nucleinsäuren ähnliche Stoffe. Ihr Gehalt an N und Phosphor ist sehr gering, aber das Verhältnis dieser Elemente zueinander stimmt mit denjenigen überein, das bei Nucleinsäuren anderer Herkunft gefunden wurde. Das Fehlen der Biuretrk, zeigt, daß das Proteid teilweise abgebaut war, u. es scheint, daß die angewandte S. nach u. nach die Nucleinsäure zersetzt hat, da in der sauren alkoh. Ligg, der Phosphor in Form von Phosphaten vorhanden war, während die mit A. erhaltenen Ndd. den Phosphor nur in organischer Bindung enthielten. Die Kohlehydrate spricht Vf. als Xylose an. (Journ. of Biol. Chem. 3. 443-57. November. [22/7.] 1907. Hyg. Lab. d. Univ. von Michigan. Ann. Arbor.) PROSKAUER.

Hans Pringsheim, Über die Verwendbarkeit verschiedener Energiequellen zur Assimilation des Luftstickstoffes und die Verbreitung stickstoffbindender Bakterien auf der Erde. 2. Mitteilung über N-assimilierende Clostridien (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 795; C. 1906. II. 1657). Die N-assimilierenden Bakterien finden nur selten im Boden die ihnen im Laboratorium gebotenen C-Energiequellen. Vf. suchte daher zu ermitteln, ob Pflanzenreste, die wie Wurzeln, Stengeln, Blätter und Stroh, in die tieferen Bodenschichten gelangen, diesem Zwecke dienen können. Vf. weist zuerst nach, daß Clostridium Americanum durch die Ggw. von Eisensalzen in seiner Intensität der N-Bindung keine Begünstigung, sondern eher eine Abschwächung erfährt, daß ferner außer dem Traubenzucker auch Rohrzucker, Stärke, Milchzucker und Mannit zur Bindung des Luft-N durch das Clostridium als Energiequelle geeignet sind. Bei geringerer Konzentration war die Ausnutzung des Energiematerials eine bessere, als bei höherer. Die durch das Clostridium Americanum herbeigeführte Vergasung des Energiematerials ist eine größere, als die durch das Clostridium Pasteurianum, und damit erklärt sich auch die bessere Ausnutzung des Energiomaterials durch das erstere.

N-bindende Clostridien lassen sich nach der vom Vf. angegebenen elektiven Methode, nämlich Impfen steriler Kartoffeln, die mit W. bedeckt sind, aus Boden, vor allem aber aus Samen gewinnen. Es konnten bis jetzt 3 Clostridienkulturen isoliert, durch 10 Minuten lauges Erhitzen auf 80° von vegetativen Zellen befreit und nach dem Auskeimen der überlebenden Sporen durch langsamen Entzug des gebundenen N zur Assimilation des Luft-N gezwungen werden. Die Kulturen stammten aus Lupinen, aus Datteln (sind also subtropischen Ursprungs), aus einer Erde der hohen Dolomitenregionen und aus Erde von Alaska. Damit ist schon die weite Verbreitung der Clostridien aus der hier in Rede stehenden Gruppe dargetan. Bis jetzt ist noch keine Buttersäurebakterienkultur isoliert, der Vf. die Fähigkeit zur N-Bindung nicht wieder anerziehen konnte. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 248—56. 10/1. 1908. [9/11. 1907.] Berlin. Landw.-bakter. Inst. Univ. Göttingen.)

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

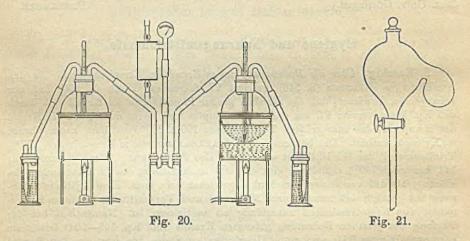
- F. Raschig, Über die Bestimmung des m-Kresols in Kresolgemischen. Zu den Ausführungen HERZOGS (S. 546) erwidert Vf. folgendes: EGEB (S. 405) hat nur behauptet u. bewiesen, daß ein ziemlich großer Phenolgehalt im Kresol sich durch den Kp. kaum verrät; Vf. hat dagegen behauptet und bleibt dabei, daß ein Kresol des Handels, das zum größten Teil zwischen 190 u. 200° destilliert, kaum Phenol u. Xylenole enthält. Die Nitrierung von KAHLBAUMschem m-Kresol ergab 170 % Trinitrokresol, das bei 10,4° fest wurde und also 98°/0 ig war. Wenn HERZOG nur 144, bezüglich 149% erhielt, so gibt es dafür nach Ansicht des Vf. keine andere Erklärung, als daß von seiner Vorschrift abgewichen sein muß. Eine 10 jährige Erfahrung hat gezeigt, daß immer durch Nitrierung nach Vorschrift des Vf. der m-Kresolgehalt von Kresolgemischen zuverlässig zu bestimmen ist. Namentlich bei der Prüfung des jetzt zu Bedeutung gelangten Kresols vom Kp. 199-204° leistet sie sehr gute Dienste. Da nun unter Umständen an Stelle des jetzt in den Handel kommenden m-kresolreichen auch einmal ein p-kresolreiches Gemisch auftauchen kann, und die Angabe des Kp. in diesem Falle keinen Schutz gewährt, so könnte es sich wohl empfehlen, bei einer künftigen Neubearbeitung des Arzneibuches die Bestimmung des m-Kresolgehaltes obligatorisch zu machen. (Pharmaz. Ztg. 53. 99-100. 1/2. Ludwigshafen a. Rh.) HEIDUSCHKA.
- S. Jellinek, Die Gefahren des elektrischen Betriebes und Hilfe bei Unglücksfällen durch Starkstrom. Schon Ströme von 50 Volt u. 0,01 Amp. können gefährlich sein, doch spielen zahlreiche äußere u. individuelle Faktoren mit. Gleichstrom ist gefährlicher als Wechselstrom. Die in den Sicherheitsvorschriften angenommene Gefährlichkeitsgrenze für Gleichstrom sollte auf 300 Volt herabgesetzt werden. Hygienische Starkstrominspektorate sollten errichtet werden. (Elektrochem. Ztschr. 14. 201—3. Januar. Wien.)

Grimmer, Milchchemie und Molkereiwesen. Bericht über die Arbeiten auf diesen Gebieten im zweiten Halbjahre 1907. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 57 bis 74. Februar.)

RÜHLE.

R. Salvadori und A. Mazzaron, Über das Studium einiger echter Weine aus der Provinz Florenz. In dieser Vorarbeit haben Vff. zunächst bei 18 notorisch reinen Weinen (15 Rot- und 3 Weißweinen) aus der Provinz Florenz, und zwar bei typischen Weinen wie Chianti, Pontassieve, Ripoli u. a. D¹⁵. pyknometrisch, Ge-

halt an A. durch Dest., Trockenextrakt durch 21/3-stdg. Trocknen bei 100°, Glycerin nach der offiziellen italienischen Methode, die flüchtigen SS. durch Dest. im H₂O-Dampfstrom (ber. als Weinsäure), die Gesamtacidität (ebenfalls als Weinsäure ber.), das Tannin, die Asche, Alkalinität derselben, Gesamt-P₂O₆, sowie das organisch gebundene P₂O₆ (l. in absol. A.) bestimmt. Letzteres ermittelten Vff. nach dem neuerdings zur Best. des Lecithins im Wein benutzten Verf., das darin besteht, den Wein unter 60° zu verdampfen, gegen das Ende der Verdampfung Quarzsand zuzufügen, den Rückstand völlig zu trocknen, dann mehrmals mit etwas w. absolutem A. zu behandeln, zu filtrieren und im A.-Rückstand das P₂O₆ zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde der Rückstand entweder mit HNO₃ oder mit Salpeter und Na₂CO₃ oxydiert, mit Ammoniummolybdat gefällt, in NH₃ gel. und schließlich als Mg₃P₂O₇ gewogen. Vff. benutzten zu diesen Bestst. den in Figur 20 abgebildeten



App., der zu 2 gleichzeitigen Bestst. dienen kann. Die Verdampfung geschah auf dem Wasserbade, in einem gewöhnlichen App. zur Vakuumdest., das Saugen mit einer Wasserluftpumpe; die eintretende Luft durchstrich zunächst durch ein Capillarrohr ein H2SO4-Gefäß. Der Druck betrug 15-20 cm, die Temperatur stieg nicht über 55°. Unter diesen Bedingungen ging die Verdampfung ziemlich rasch vor sich, das verdampfende W. sammelte sich in der gemeinsamen Wulffschen Flasche. Trat keine Kondensation von H.O.Dampf mehr ein, so mischte man den Rückstand mit Quarzsand u. ließ 4 oder mehr Stunden einen trockenen Luftstrom durchstreichen. Zur Extraktion mit A. benutzten Vff. den in Fig. 21 abgebildeten App., in dessen seitlichem Ansatz die feste Substanz nach dem Durchschütteln mit A. gesammelt werden kann, um dann z. B. auf dem Wasserbade erwärmt zu werden. Vff. haben das gefundene organische P2O6 nicht auf Lecithin, Phosphorglycerinsäure oder dgl. umgerechnet, da die Art der Bindung des organischen P,O, noch nicht sichergestellt ist. Während die Gesamtmenge des P2O5 nur geringe Schwankungen (0,154-0,648 g pro l) aufwies, sind diese weit größer bei dem organisch gebundenen P₄O₅ (0,0114-0,1098 g pro 1). Auffallend war, daß durchweg für die Weine von 1905 die Zahlen für das gesamte SO, höher waren als für die Weine von 1906. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Gaz. chim. ital. 38. I. 54-63, 6/2, 1908. [29/10. 1907.] Florenz. R. Scuola di Pomologia e Orticoltura.) ROTH-Cöthen.

L. Guignard, Über die angebliche Giftigkeit der ungarischen Bohnen. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. S. 480.) Nachzutragen ist folgendes:

Das zum qualitativen Nachweis der Cyanwasserstoffsäure dienende Natriumpikratpapier wird durch Tränken von Filtrierpapier mit einer h. Lsg. von 1 g Pikrinsäure und 10 g krystallisierter Soda in 100 ccm W. hergestellt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 689-94. Dezember 1907.)

Heinrich Ziegler, Zichorie. Vf. gibt einige historische Daten über Zichorie, schildert ihre Fabrikation u. chemische Zus. Er bestätigt die vielfachen Angaben, die sich in der Literatur über ihre Zus. vorfinden, mit Ausnahme des beim Röstprozesse entstehenden empyreumatischen Öles. Darüber will Vf. später ausführliche Mitteilungen machen. — Der mittlere Aschengehalt der Zichoriensorten, die vom Vf. untersucht wurden, schwankte sehr erheblich — er betrug im Mittel 7,2°/0, der Sandgehalt 0,82°/0 —, dasselbe gilt für Rohfaser, Eiweiß u. Feuchtigkeit. Als Mittel der Bestandteile wurde gefunden:

Wasser Eiweiß Fette u. Harze Rohfaser Asche N-freie Extraktivstoffe 12,84 6,33 3,74 11,13 7,20 58,76 % (in den Extraktivstoffen 7,93 % reduzierender Zucker).

Das folgende Kapitel behandelt die Wirkung der Zichorie auf den Organismus und Volkwirtschaftliches. Vf. hält den Zichoriengenuß für ein "nationalökonomisches Unglück". Fast alle im Handel befindlichen Ersatzmittel des Kaffees sind in jeder Hinsicht besser, als die Zichorie, besonders verdienen vor ihr den Vorzug die im Handel befindlichen, gebrannten Zerealien. (Zentralblatt f. allgem. Gesundheitspflege 27. 32—40. Februar. Berlin-Wilmersdorf.)

H. Langbein, Calorimetrisch-analytische Untersuchung von Kakao. Bei calorimetrischen Vergleichen von gleichartigen Nahrungsmitteln ist es am richtigsten, die absolut direkt festgestellten Calorien einzusetzen. Vf. hat nun einige Kakaosorten auf diese Weise calorimetrisch verglichen. Hierzu waren erforderlich die Best. von W., Asche, Fettgehalt, N und der Verbrennungswärme von Rohkakao, von entfettetem Kakao und von Kakaofett. Die Resultate dieser Bestst. sind folgende:

	Monarch (REICHARDT)	Vero (HARTWICH und VOGEL)	VAN HOUTEN					
Wasser	7,90°/ ₀	6,78%,	5,66°/ ₀					
	8,10 ,,	6.77 ,,	7,75 ,,					
	13,19 ,,	27,02 ,,	29,25 ,,					
	27,44 ,,	23,19 ,,	21,63 ,,					
	43,37 ,,	36,24 ,,	35,71 ,,					
Verbrennungswärme für Grammcalorien:								
Rohkakao	4714,6	5464,5	5616,0					
	5613	6321	6486					
	4894	4898	4967					
	9469	9456	9460					

Die calorimetrische Zerlegung des Reinkakaos in Eiweiß und Kohlehydrate ergibt bei den drei Sorten für 100 Teile folgende Werte:

Monarch	Eiweiß 38,75	Kohlehydrate 61,25,	Verbrennungswärme 489	14
Vero	,, 39,02	,, 60,98,	,, 489	8
VAN HOUTEN	,, 37,72	,, 62,28,	,, 496	57.

Bei der Preisbewertung nach den Calorien darf man nicht die Summe der

letzteren bei den einzelnen Sorten einsetzen, es muß vielmehr der Ursprung der Calorien in Betracht gezogen werden. So stammen von 100 cal. bei:

Monarch	aus	Eiweiß	35,	aus	Fett	26,	aus	Kohlehydraten	39
Vero	:7	"	25,	"	23	47,	"	12	28
VAN HOUTEN .	"	1)	23,	"	"	49,	12	37	28.

Vf. kommt nun beim Vergleich zu dem Schluß, daß bei den von ihm angenommenen Preisverhältnissen der Wärmepreis des Eiweißes bei Monarch um 13% billiger, als bei Vero, um 47% billiger, als bei VAN HOUTEN ist. Der stärker entfettete Kakao Monarch ist also nach der Herstammung der Calorien als der eiweißreichste der preiswürdigste dieser drei Sorten, da in ihm das Eiweiß am billigsten ist. Bei dieser Berechnung hat Vf. die Kohlehydrate unberücksichtigt gelassen u. als Fett zum Vergleich Cocosfett (Palmin von H. Schlinck & Co.) herangezogen. Die Best. der Verbrennungswärme von diesem Rohpslmin ergab im Mittel pro g 9005 cal. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 241—49. 7/2. [9/1.] Niederlößnitz-Dresden.)

F. J. Alway u. R. M. Pinkney, Der Einfluß des Stickstoffperoxyds auf Weizenmehl. Alle Autoren, welche Unterss. über das Bleichen von Mehl mittels Stickstoffperoxyd ausgeführt haben, stimmen darin überein, daß das Bleichen keine merkbaren Veränderungen in der chemischen Zus. des Mehls hervorruft. Dagegen gehen die Ansichten über den Einfluß des Stickstoffperoxyds auf Acidität, Färbung, Absorptionsvermögen, Geschmack, Geruch u. Backfähigkeit stark auseinander. Nach Verss. der Vff. wird die gelbe Färbung von Mehlen durch eine sehr kleine Menge eines im Fett enthaltenen Farbstoffes hervorgerufen. Wenn das Fett entfernt wird, werden die betreffenden Mehlsorten weiß. Durch das Sonnenlicht oder bei der Einw. von Stickstoffperoxyd geht die gefärbte Verb. in eine oder mehrere farblose Verbb. über. Das Fett u. Lsgg. des Fettes gebleichter Mehle sind praktisch farblos. Zu stark behandelte, sogenannte "überbleichte" Mehle sind gelb bis bräunlichgelb gefärbt, u. ebenso sind das Fett oder Lsgg. des Fettes solcher Mehle gefärbt. Beim Bleichen der Mehle mit Stickstoffperoxyd wird die Acidität der Mehle nicht erhöht, wohl aber bei zu starker Behandlung mit dem Agenz. Weder das Absorptionsvermögen eines Mehles, noch dessen Glutengehalt wird durch das Bleichen beeinflußt.

Aus gebleichten Mehlen gebackenes Brot unterscheidet sich weder im Gewicht, noch in Feinheit, Gefüge, Geruch oder Geschmack von dem aus ungebleichten Mehlen hergestellten Brod; es ist aber in jedem Falle weißer, als wenn ungebleichte hochwertige Mehle verwendet werden. Minderwertige gebleichte Mehle geben Brot von unansehnlicher Färbung. Gebleichte Mehle geben zuweilen nitrithaltiges, andere male nitritfreies Brot. In jedem Falle ist aber der Nitritgehalt des Brotes geringer, als der des Mehles. Es ist möglich, daß durch eine Steigerung der Peroxydmenge die Qualität des Mehles ernstlich beeinträchtigt wird, eine große Menge des Peroxyds beeinflußt aber gleichzeitig die Färbung in ungünstiger Weise. Gebleichte minderwertige Mehle sehen nicht wie Patentmehle aus. Die einander widersprechenden Auschauungen verschiedener Autoren über den Einfluß von Stickstoffperoxyd auf Weizenmehl sind zum Teil darauf zurückzuführen, daß "überbleichte" Mehle zur Unters. gelangten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 81—85. Jan. Lincoln. Univ. of Nebraska. Lab. of Agr. Chem.)

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. Somagen ist ein leicht verdauliches, aufgeschlossenes Fleischpräparat, welches alle Salze u. Nährstoffe des Fleisches enthält, Caropan eine pulverförmige Mischung aus gleichen Teilen Malzextrakt u. Somagen. - Spasmosit wird ein Zwieback genannt, welcher an Stelle des NaCl Bromsalze enthält. — Tannismut ist eine Bezeichnung für das Bismutum bitannicum. - Tuberkulin-Test ist ein diagnostischen Zwecken dienendes Tuberkulinpräparat; bei bestehender Tuberkulose ruft es, ins Auge geträufelt, eine deutliche Rk. am unteren Augenlid hervor. - Athrin wird die bisher mit Rhisan bezeichnete Dericinsalbe genannt, welche 5% Menthol-Athrol, eine in W. l. Mentholdericinseife enthält u. als Schnupfenmittel Anwendung findet. - Caprina ist ein für Schafe bestimmtes Schutzmittel gegen die Schafpocken, welches von Ziegen gewonnen wird, die vorher künstlich mit Schafpockenvirus infiziert waren. - Eucerinum anhydricum ist eine Mischung aus 95% Paraffinsalbe und 5 % der aus dem Wollfett abgeschiedenen Oxycholesterinkörper, die, mit der gleichen Menge W. gemischt, eine Eucerin genannte, weiche, geruchlose Salbengrundlage liefert. - Jod-Benzinoform ist eine Lsg. von 0,1% Jod in CCl4. — Neocithin ist ein Lecithineisenpräparat. — Egmol ist eine 40% Olivenöl enthaltende, mit Eiweiß hergestellte Emulsion.

Tuberkulose-Diagnostikum wird durch Ausfällen des Tuberkulinum Kochi mit 95% ig. A. u. vorsichtiges Trocknen des Nd. erhalten u. dient zur Anstellung der Ophthalmork. — Eunan ist ein im wesentlichen aus Kresol, stearinsaurem Na und etwas freiem Alkali bestehendes Kresolseifenpräparat in Tablettenform. — Guajacose wird die 5% guajacolsulfosaures Ca enthaltende fl. Guajacol-Somatose genannt. -Guojadol ist das p-Jodguajacol von MAMELI u. PINNA. - Protoferrin ist paranucleinsaures Fe. — Alexipon ist Acetylsalicylsäureäthylester. — Hydropyrin ist acetylsalicylsaures Na. - Natrium thymico-oxybenzoicum, als Ersatzpräparat für Pyrenol empfohlen, ist nach ZERNIK ein mit 0,1% Thymol versetztes Gemisch aus 1 Tl. benzoesaurem u. 2 Tln. salicylsaurem Na. — Pyrenol ist nach ZERNIK kein einheitlicher chemischer Körper, sondern ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen benzoesaurem u. salicylsaurem Na mit 0,2% Thymol. - Argoferment ist ein angeblich aus auf elektrischem Wege hergestelltem kolloidalem Ag bestehendes Präparat. — Ostauxin ist eine Bezeichnung für paranucleinsaures Ca. — Ozonal sind Badetabletten für Sauerstoffbäder. — Parabismut ist paranucleinsaures Bi. — Varicin wird eine Wismutbinde genannt. - Velledol ist der wirksame Bestandteil von Viscum album, der gegen Menstruationsstörungen, Arteriosklerose etc. Anwendung finden soll. — Antirheumol ist eine neutrale, 20% ig. Lsg. von Salicylsäureglycerinester in Glycerin u. verd. A. - Aphrodine wird in England das Yohimbin-Spiegel genannt. - Biocitin besteht im wesentlichen aus reinem Lecithin und den Nährstoffen des Eies und der Milch und bildet ein geruchloses, in W. l. Pulver. - Cinerol ist eine Emulsion aus 4 g Hg und je 20 ccm sterilem Palm- und Sesamöl.

Paratoxin, ein sogenanntes Leberantitoxin, haben GÉRARD und LEMOINE aus Galle durch Einw. verschiedener chemischer Mittel gewonnen u. sowohl subcutan, als auch innerlich gegen die Tuberkulose des Menschen angewandt. — Tuberkel-Sozin wird nach KLEBS durch Ausziehen trockner, 4—6 Wochen autolysierter, entfetteter Tuberkelbazillen mit Glycerin bei 37° u. Fällen des Glycerinauszuges mit Natriumwismutjodid erhalten. — Husinol ist eine neue Bezeichnung für das Eunan. — Antiperiostin ist eine 30°/0 ig. Lsg. des KLEINschen Mercurijodcantharidinats

XII. 1. 66

(DRP. Nr. 193219.) — Carboterpin ist eine ca. 20% ig. Lsg. von Steinkohlenteer in technischem Terpinol, tiefbraunrote Fl. von nicht unangenehmem Geruch, D. 0,91. — Carboneol wird durch Auflösen von Steinkohlenteer in CCl. u. Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen; tiefschwarze, dünne Fl. von nicht unangenehmem Geruch, D. 1,328. — Succinol ist gereinigtes Bernsteinteeröl. — Allergin ist Alttuberkulin von bestimmtem Wirkungswert u. soll zur Vornahme der Ophthalmoreaktion dienen. — Arsenogen heißt das nach dem Verf. des DRP. Nr. 192473 dargestellte Präparat, welches ca. 16,4% Fe, 2% P und 14% As in lockerer Verb. mit Paranucleinsäure enthält. — Arsentriferrol ist eine schwach alkal., aromatisierte Lsg. von Triferrin u. Arsenogen. — Decilan ist eine "Formaldehydkaliumoleinatlsg.", eine klare, alkal. reagierende, mit W., A. u. Glycerin mischbare Fl. von angenehmem Geruch u. ca. 6% Formaldehydgehalt. (Pharmaz. Ztg. 52. 935. 6/11; 972. 20/11; 994. 27/11; 1023. 7/12; 1032. 11/12; 1050—51. 18/12. 1907; 53. 26. 8/1; 50. 15/1; 70. 22/1; 79. 25/1; 88. 29/1; 111—12. 5/2. 1908.)

E. Salkowski, Über eine neue Arsen und Phosphor enthaltende Eisenverbindung. Die Darst. geschah aus der bei Verdauung des Caseins entstehenden Paranucleinsäure und Arsensäure, die beide eine Verb. liefern, welche aus ihrer Lsg. mit Ferroammoniumsulfatlsg. gefällt wurde. Die neue As und P enthaltende Substanz ist kein Gemisch von arsensaurem Eisen mit paranucleinsaurem Eisen, sondern eine chemische Verb., da sie 1. l. ist in ganz schwacher Sodalsg., u. da 2. beim Dialysieren ihrer schwach alkal. Lsg. sich kein Arsenat im Dialysat nachweisen läßt. Die Verb. ist aber eine sehr lockere; so scheidet sich beim Einleiten von H₂S in in die h., salzsaure Lsg. As₂S₃ aus. Im Mittel enthält die Verb. 16,38% Fe, 1,96% P, 14,11% As und 6,6% N. Wird die Verb. mit 0,2% Sodalsg. geschüttelt, so findet man sie am nächsten Tage zu einer klaren, dunkelgoldgelben Lsg. gel. Die schwach alkal. Lsg. bleibt beim Stehenlassen zunächst unverändert, nach einigen bis 8 Tagen trübt sie sich jedoch unter Bakterienentw. und Auftreten fauligen Geruches; sie läßt sich ohne Zers. zum Sieden erhitzen und sterilisieren und ist in diesem Zustande haltbar. Natronlauge zers. die Lsg. des Körpers in Na₂CO₈.

Nach den an Kaninchen angestellten Verss. wird die Verb., in alkal. Lsg. in den Magen gebracht, leicht resorbiert. Der Harn enthält noch nach 12 Tagen As; in den Darmentleerungen war äußerst wenig As nachweisbar. Über die Giftigkeit der Verb., welcher die Firma Knoll & Co. den Namen Arsenogen gegeben hat, will sich Vf. noch eines bestimmten Urteils enthalten. — Eine Mischung des Arsenogens mit dem sogenannten Triferrin (paranucleinsaures Eisen), dem "Arsentriferrol", wird noch auf ihren therapeutischen Wert geprüft. (Berl. klin. Wchschr. 45. 142—44. 27/1. Berlin. Chem. Abt. Patholog. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

L. Rosenthaler und A. Siebeck, Einiges über Extractum ferri pomati. Gelegentlich der Unters. einiger organischer Eisensalze haben sich Vff. auch mit dem Extractum ferri pomati beschäftigt und nach brauchbaren Identitätsrkk. und quantitativen Äpfelsäurebestst. gesucht. — Zur Prüfung auf Äpfelsäure kann man wie folgt verfahren. Man erhitzt eine Lsg. von 1 g Extrakt in 20 g W. einige Minuten mit einem Überschuß von 5% ig., mit einigen Tropfen Essigsäure versetzter Mercuriacetatlsg. (Denigessches Reagens), bis eine abfiltrierte Probe beim Erhitzen mit dem Reagens keinen Nd. mehr gibt. Das Filtrat bringt man nunmehr von neuem zum Sieden, entfernt die Flamme, versetzt die Fl. mit KMnO4-Lsg. bis zur bleibenden Rotfärbung, entfärbt sie durch H₂O₂ und bringt den Manganschlamm in Lsg. Es bleibt alsdann ein weißlicher Nd. von oxalessigsaurem Quecksilberoxyd ungel. zurück. — Zu einer quantitativen Apfelsäurebest. läßt sich die Denigessche Rk. nicht gut verwenden.

Um über die im Extractum ferri pomati enthaltenen Eisenverbb. Aufschluß zu erhalten, haben Vff. 12 g Eisenpulver mit einer Lsg. von 25 g Äpfelsäure in 150 ccm W. so lange auf dem Wasserbade behandelt, bis die Gasentw. aufhörte, das überschüssige Fe darauf abfiltriert und das Filtrat zur Trockne gedämpft. Der grünschwarze, amorphe Rückstand (45,75 g) bestand aus einem Gemisch von Ferri- und Ferrosalz, enthielt 26,67% Fe und 11,32% Ferrieisen. Ein Teil der Äpfelsäure war spontan zu Oxalessigsäure oxydiert worden. Auch im Extractum ferri pomati ließ sich durch das Denigessche Reagens die Ggw. von Oxalessigsäure nachweisen. (Pharmaz. Ztg. 53. 78. 25/1. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.)

W. L. Yakimoff, Zur Frage über die Zersetzung des Atoxyls. Schwache Atoxyllsgg. (1—2%) können sich im Dunkeln ziemlich lange unverändert erhalten; dies gilt auch für stärkere Lsgg. (10%) ig.), nur verlangen letztere häufigere Erneuerung. Frische Lsgg. sind vorzuziehen. Die Vorratslegg. soll man mit k. abgekochtem W. bereiten, unsterilisiert auf bewahren, und zwar vor Licht geschützt. Vor dem Gebrauch muß man die Vorratsleg. auf offenem Feuer 1—2 Min. kochen lassen. Die Alkalisierung der Lsgg. ist zu vermeiden. (Dtsch. med. Wochenschr. 34. 200—2. 30/1. St. Petersburg. Kais. Inst. f. experim. Med.)

A. Goris u. L. Crété, Über den Wert des Polygonum cuspidatum Sieb et Zucc. als Abführmittel. Nach PERKIN enthält die Wurzel dieser Polygonumart 2 Glucoside, von denen das eine, das Polygonin, sich in Emodin und einen Zucker, das andere in Emodin und Emodinmonomethyläther (?) spalten läßt. Lokalisiert sind die Glucoside im Rinden- und Bastparenchym, in den Markstrahlen und im Mark. Das TSCHIRCHsche Verf. zur Emodinbest. ließ sich wegen der gleichzeitigen Ggw. eines in Alkalien mit brauner Farbe l. Körpers nicht ohne weiteres anwenden. Es erwies sich als notwendig, die M. nach erfolgter Hydrolyse mit sd. Chlf. auszuziehen und erst den Rückstand des Chloroformauszuges zur Best. zu benutzen. Es ergab sich, daß die frische Rinde 0,556%, die getrocknete Rinde 1,200%, das frische Mark 0,629%, das getrocknete Mark 1,40%, das ganze Rhizom, frisch 0,353%, getrocknet 0,676% Emodin enthält. - Die genannte Polygonumart gedeiht im kalten und gemäßigten Klima sehr gut, auch dürfte es durch Kulturen unter gewissen Bedingungen gelingen, die Rinden- und Markschicht auf Kosten des Holzteiles zu verstärken und dadurch den Emodingehalt zu vergrößern. Zu verwenden ist das junge, ganze Rhizom, solange es Bleistiftdicke nicht überschreitet, andernfalls nur die Rinde dieser Rhizome. Die Dosis ist etwa doppelt so groß zu nehmen, als vom chinesischen Rhabarber. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 698-703. Dezember 1907. Paris. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

0. Tunmann, Über eine Beimengung der Senegawurzel. Vf. fand in 2 Fällen in fein geschnittener Senegawurzel als Verunreinigung ca. 20% zerschnittene Stengelbasen von Polygala Senega. Die Wrkg. der Senega wird hauptsächlich auf die Saponine zurückgeführt. Zum mikrochemischen Nachweis derselben sind nur 2 Methoden bekannt geworden. Erwärmt man in einer Mischung gleiche Teile konz. H₂SO₄ und A., so entsteht eine rote Färbung, welche nach Zusatz von FeCl₈ in Blaugrün übergeht; schließlich entsteht ein Nd., der um so blauer, je mehr Saponin vorhanden ist. Ohne ersichtlichen Grund war der Erfolg dieser Rk. bisweilen negativ. Ferner färbt konz. H₂SO₄ saponinhaltige Gewebe violettrot; hierzu ist zu bemerken, daß diese Rk. erst allmählich eintritt und verschiedene Phasen durchmacht. Erwärmt man das Präparat, so findet eine Rotfärbung gleich statt. Diese beiden Rkk. zeigen, daß die Saponine im Inhalte der Zellen vorkommen, und zwar nicht nur in der Rinde, sondern auch im anormalen Holz und den Mark-

strahlen. Die vorliegenden Stengelteile enthielten nur geringe Spuren von Saponin im Siebteil. Dieser Befund steht gut im Einklang mit der Annahme, daß die Saponine sich in den Blättern bilden und beim Absterben der oberirdischen Teile in die ausdauernde Wurzel wandern. (Pharm. Zentralhalle 49. 61-64. 23/1.)

HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

Kurt Störmer, Über die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs und ähnlicher Stoffe auf den Boden. Vf. hatte schon früher dargetan, daß Giftstoffe in letzter Linie eine ertragsteigernde Wrkg. auf den Boden ausüben, wenn man sie einige Monate vor dem Anbau von Kulturpflanzen dem Boden einverleibt. Die Erntesteigerung ist bewiesen für CS, Chlf., A., Bzl., H,O,, As,O, u. einige metallische Gifte, vom Vf. durch Verss. mit CCl4, Toluol, Xylol, Phenol, o- u. m-Kresol. Da diese Stoffe schon in sehr geringer Konzentration höhere Pflanzen abtöten, so ist nach ihrer Anwendung im Boden Pflanzenwachstum nur möglich, wenn sie in irgend einer Weise wieder aus dem Boden verschwinden. Dies geschieht bei den flüchtigen Giften durch Verdunstung, bei den Metalloxyden durch Festlegung und bei solchen Stoffen, wie Carbolsäure und Kresole, durch Zers. durch solche Bakterien, die diese Stoffe bei Ggw. von CaO oder Na CO, als C-Quelle zu benutzen vermögen. Der Benzolring kann dann von einer Reihe von Bakterien in gleicher Weise, wie Traubenzucker, als alleinige C-Quelle benutzt werden, wenn er mit ein oder mehreren CH₈- oder OH-Gruppen "belastet" ist. Seine Aufspaltung u. Oxydation erfolgt anscheinend mit größter Leichtigkeit. Rohkulturen mit Toluol, Xylol, Phenol, o- oder m-Kresol, auch Leuchtgas, als alleiniger C-Quelle bei ausschließlicher Ggw. von Mineralstoffen - N als Ammoniumsalz - sind bei Beimpfung mit Boden in geeigneten Nährlagg. daher äußerst leicht zu erhalten, wenn die Konzentration des Giftes anfänglich möglichst niedrig, 1:10 000 etwa, gewählt wird.

Für die Oxydation des A. in Berührung mit dem Boden spricht die bedeutende Steigerung der CO3-Produktion. Die bei Anwendung von CS, eintretende, übrigens sehr geringfügige Oxydation des Schwefels zu SO₃ (Mineralisierungstheorie) ist, wie die Verss, mit schwefelfreien Mitteln schließen lassen, nicht die hauptsächlichste Ursache jener Erntesteigerung. Diese ist auf eine N-Wrkg. zurückzuführen, bedingt durch die Abtötung lebenden Plasmas durch die genannten Stoffe. Das Plasma kommt "erst aus dem Stadium des toten N-Kapitals heraus, wenn es zers. werden kann u. dadurch den Pflanzen zugänglich wird". Je nach der Menge des angewandten Giftes, namentlich jener, die leicht flüchtig sind, wird auch die Abtötung der Organismen eine verschiedene sein, u. dies erklärt z. B. die von MORITZ und Scherpe nachgewiesenen Parallelen zwischen CS3-Menge u. Ernteertrag. Die Dauer der Wrkg. ist auf die Kompliziertheit der Zersetzungsvorgänge zurückzuführen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 282-86. 10/1. 1908. [10/9.* 1907.] Halle a/S. Botan. Abtlg. u. Vers.-Stat. f. Pflanzenkrankh. in d. agrikulturchem. Kontrollstat.) PROSKAUER.

Hugo Kühl, Beitrag zur Kenntnis des Denitrifikationsprozesses. Vf. legte sich die Fragen vor, welchen Einfluß das anaerobe Wachstum der Denitrifikationsbakterien auf den Verlauf der Denitrifikation hat, und wie sich die außerordentlich denitrifizierende Wrkg. des Meeresschlammes erklärt. Nach den vorliegenden Verss. begünstigen anaerobe Verhältnisse die Denitrifikation; das gleiche gilt für die Ggw. gewisser Stoffe, wie Abkochungen von Stroh und von Jauche. Bac. liquefaciens verzögert den Vorgang. Watterde (Meeresschlamm) wirkt stark denitrifizierend, was darauf beruht, daß die Wattbakterien infolge ihrer natürlichen Anaerobiose weniger

degeneriert, in ihrer Wrkg. geschwächt sind. Die Wattproben stammten aus dem Dollartschlick und waren in einer Tiefe bis zu 20 cm unter der Oberfläche entnommen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 258+61. 10/1. Magdeburg.)

PROSKAUER.

Hugo Fischer, Ein Denitrifikationsversuch. Die Ansicht, daß der Denitrifikationsvorgang, wenn er sich stets in dem gleichen, durch Nahrungszufuhr immer wieder ergänzten Medium abspielt, bald zum Stilllstand kommt, ist nicht unbedingt richtig. - Die Methode anlangend wird bemerkt, daß für solche Verss. sich die Verwendung von eitronensaurem Natrium empfiehlt; erforderlich ist die Ggw. von Asparagin nur bei denitrifizierenden Bakterien, die in Reinkultur mit Nitrat-N allein nicht gedeihen, vielmehr organischer N-Nahrung bedürfen und deshalb nur in der amidhaltigen Lsg. KNO, zerstören. - Von einer Erzeugung von spezifischen Antikörpern, d. h. von autantagonistischen Stoffen, die man in der Praxis zur Verhinderung von N-Verlusten, sofern solche durch denitrifizierende Bakterien zu befürchten wären, verwerten könnte, kann nach den vom Vf. mitgeteilten Verss. keine Rede sein. Die erzeugte Buttersäure ist der Tätigkeit von anaeroben, nicht der von denitrifizierenden Bakterien zuzuschreiben, und der hier einige Wochen nach Beginn des Vers, beobachtete Stillstand in der Denitrifikation war lediglich durch die gebildete freie S. verursacht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasiteuk. II. Abt. 20. 256-57. 10/1. Charlottenburg. Agrik.-chem. Vers.-Stat. Berlin.) PROSKAUER.

Oswald Schreiner u. Howard S. Reed, Die Fähigkeit von Natriumnitrat und Calciumcarbonat, die Toxizität organischer Verbindungen in Gemeinschaft mit in Kulturlösungen wachsenden Pflanzen herabzusetzen. Vff. berichten über Verss., die mit in Kulturlegg, gezogenen Weizenkeimlingen u. Vanillin, Cumarin und Arbutin als toxischen Substanzen ausgeführt wurden. Nach den Ergebnissen dieser Verss. wird die Toxizität organischer Verbb. durch die Lebenstätigkeit der Pflanzenwurzeln bis zu einem gewissen Grade herabgesetzt, vorausgesetzt, daß die ursprüngliche Konzentration der Lsg. nicht so stark ist, daß sie den Tod der Pflanzen herbeiführt. Bei diesem Ameliorationsprozesse spielt das Oxydationsvermögen der Pflanzenwurzeln eine mehr oder weniger große Rolle. Dies geht u. a. auch daraus hervor, daß manche Stoffe, wie z. B. Vanillin, in Farbstoffe übergeführt werden. Ein Zusatz von gewissen anorganischen Salzen, wie NaNO, u. CaCO, zu Lsgg. toxischer organischer Verbb. hat einen deutlich günstigen Einfluß auf das Pflanzenwachstum. Daß unter diesen Umständen die Zerstörung der toxischen Substanzen durch ein Zusammenwirken der anorganischen Salze mit der Lebenstätigkeit der Pflanze herbeigeführt wird, wurde sowohl durch Kultur-, als auch durch chemische Verss. nachgewiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 85-97. Jan. Washington. U.S. Dep. of Agr., Bureau of Soils.) ALEXANDER.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, Über die Dissoziation der Silicatschmelzen. (Vgl. Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 114. 529—88; C. 1908. I. 289.) Die Gewinnung von Klarheit über die elektrolytische Dissoziation der Silicatschmelzen setzt die Best. des Leitvermögens der Silicate voraus. Für letzteren Zweck benutzte Vf. sowohl horizontale kreisrunde Arrhenus- wie gewöhnliche vertikale Tauchelektroden. Trotz Beobachtung größter Vorsicht bezeichnet Vf. seine Bestst. beim Labradorit, Orthoklas, Augit, der Hornblende, dem Orthoklas- und Hornblendeglas als provisorische, da zunächst bei der Ermittlung der spezifischen Leitfähigkeiten zu viele Fehlerquellen

vorhanden seien. Was die Resultate anlangt, so zeigt sich, daß die Leitfähigkeit der Silicate vorwiegend von der Temperatur abhängig ist, bei genügender Hitze werden sie fast ebenso leitend wie verd. Salzlsgg. Der Widerstand der Silicate ist bei hohen, allerdings sehr verschiedenen Temperaturen klein und für alle nahezu gleich. Für einen richtigen Vergleich müssen die Widerstände untereinander bei bestimmten Temperaturen unter oder über dem F. verglichen werden. Auf den Abkühlungskurven ist beim E. entweder ein Knick (Krystallbildung) oder eine um so sanftere Einbiegung vorhanden, je mehr amorph die Schmelze erstarrt, gleiches gilt für das Leitvermögen. Die Erhöhung der Leitfähigkeit bei Temperatursteigerung kann von der Erhöhung des Dissoziationsgrades oder der Ionenbeweglichkeit, also der Bewegungsgeschwindigkeit abhängen; welcher Faktor wirksam ist, läßt sich bei Silicaten nicht feststellen. Erstarren die Körper amorph, so ändert sich die Leitfähigkeit wenig (geringe Abnahme des Dissoziationsgrades), tritt dagegen rasch krystalline Erstarrung ein, so ist die Abnahme der Leitfähigkeit eine scharfe, hier ist wohl die Ionenbeweglichkeit maßgebend, im krystallinen Zustand sind die Ionen weit weniger beweglich als im amorphen. Alle Betrachtungen führen zu der Annahme, daß die Silicate bei hohen Temperaturen elektrolytisch dissoziiert sind. Bei mittlerer Temperatur scheint Orthoklas mehr, Labradorit weniger dissoziiert zu sein als Augit und Hornblende. Bei einer bestimmten nicht zu hohen Vergleichstemperatur scheinen die Silicate um so weniger dissoziiert zu sein, je höher ihr F. ist. (Monatshefte f. Chemie 28. 1313-79. [4/7. 1907.*].)

0. Mügge, Über die Zustandsänderung des Quarses bei 570°. H. LE CHATELIEB beobachtete (C. r. d. l'Acad. des sciences 108. 1046; Bull. Soc. franç. Minéral. 13. 112) am Quarz bei 570° eine Zustandsänderung. Er wies dieselbe auch in der Zunahme der Zirkularpolarisation (C. r. d. l'Acad. des sciences 109. 264) u. zusammen mit Mallard (C. r. d. l'Acad. des sciences 110. 339; Bull. Soc. franç. Minéral. 13. 123) in der Änderung der Doppelbrechung nach. Da beide Modifikationen optisch einachsig und gleich orientiert sind, war anzunehmen, daß sie sich geometrisch nahestehen, doch war die Symmetrieklasse für den β -Quarz (über 570°) unbekannt. Friedels Ätzverss. waren (Bull. Soc. franç. Minéral. 25. 112) der Entscheidung dieser Frage nicht günstig, die Unterss. des Vf. (siehe das Original) weisen den β -Quarz entweder der trapezoedrischen Hemiedrie oder der 1. hemimorphen Tetartoedrie zu, von denen die erste wahrscheinlicher ist. (N. Jahrb. f. Mineral. Festband 1907. 181–96. Königsberg.)

K. Busz, Über Kainit von Staßfurt und Carnallit von Beienrode. Aus der genauen, auch neue Formen anführenden krystallographischen Beschreibung'sei das an guten natürlichen Carnallitkrystallen ermittelte Achsenverhältnis 0,593 04:1:0,697 58 wiedergegeben. (N. Jahrb. f. Mineral. Festband 1907. 115—28. Münster.) HAZARD.

Max Bauer, Beitrag zur Kenntnis des Laterits, insbesondere dessen von Madagaskar. Die vom Vf. (N. Jahrb. f. Mineral. 1898. II. 192; C. 99. I. 144) veröffentlichten Resultate der Unters. des Seyschellenlaterits sind fast allgemein bestätigt worden (vgl. VAN BEMMELEN, Ztschr. f. anorg. Ch. 42. 265; C. 1905. I. 285). Jetzt konnte Vf. durch von VOELTZKOW in Madagaskar gesammelte Proben seine Anschauungen selbst verallgemeinern und auf ähnliche Vorkommnisse in Indien, Ceylon, Surinam, Australien, den Karolinen ausdehnen. Die chemische Unters. wurde wiederum von Busz vorgenommen. Notwendig ist für die Klarlegung der Entstehung des Laterites, daß nicht umgelagertes Material untersucht wird, am besten solches, das noch einen frischen Kern des lateritisch verwitternden Tonerdesilicatgesteines enthält. Es zeigt sich dann stets, daß Hydrargillit und wohl auch

Diaspor eine große Rolle zpielen, doch müssen in den Tropen durchaus nicht immer diese Mineralien entstehen, vielmehr ist ihre B. an noch nicht genauer erforschte Bedingungen geknüpft (höherer Grad von Feuchtigkeit). Ton begleitet den Laterit an vielen Stellen. So führt Meigens Analyse der eßbaren Erde von Deutsch-Neuguinea (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. Monatsber. 1905. 557; C. 1906. II. 350) auf ein Gemenge aus Kaolin, Hydrargillit u. Eisenoxyd. Die Frage, was man eigentlich mit dem Namen Laterit zu bezeichnen habe, hält Vf. noch nicht für spruchreif, er schließt sich zunächst der Definition von WARTH an, "Laterit ist verschieden reiner Bauxit, vom reichsten Wocheinit bis herunter zu Arten, aus denen die freie Tonerde vollständig verschwunden ist". Genetische Erörterungen hat in neuerer Zeit HOLLAND veröffentlicht (Geological Magazine [4] 10. 59; C. 1905. II. 696). (N. Jahrb. f. Mineral. Festband 1907. 33—90. Marburg.) HAZARD.

L. Milch, Über Glaukophan und Glaukophangesteine vom Elek-Dagh (nördliches Kleinasien) mit Beiträgen zur Kenntnis der chemischen Beziehungen der Glaukophangesteine. Aus dem Gestein wurde mittels Kleinscher Leg. für die Analyse hinreichendes Material mit nur ganz geringen Verunreinigungen von Epidot und feinsten Eisenhydroxydhäutchen gewonnen. Nach Herz hat dieser Glaukophan folgende Zus.:

Gegenüber anderen Analysen fällt der hohe Al O. Gehalt auf, dem man nur hei dem von Koto beschriebenen Vorkommen von Shikoku und beim Gastaldit STRÜVERS wieder begegnet. Aus der Interpretation der verschiedenen Analysen ergibt sich folgendes: Wenn man unter der Glaukophanreihe die Natronamphibole versteht, bei denen der Vertikalen die Achse kleinster Elastizität zunächst liegt, u. die sich durch den charakteristischen Pleochroismus in lichten, violetten u. blauen Tönen auszeichnen, so ist allen hierher gehörigen Mineralien die Mol. Na. Al. Si. O. 12 als charakteristischer Bestandteil, sowie eine Beimischung der Aktinolithmolekel in wechselnder Menge gemeinsam; diese beiden Molekel herrschen im Glaukophan s. str. (Syra). Wird ein erheblicher Teil des Al, O, durch Fe, O, vertreten, so ist das Mineral ein Eisenglaukophan (Lavintzie). Durch reichliches RuAl, Si, O12 neben den genannten ist der Gastaldit charakterisiert (St. Marcel), zu dem wieder ein Eisengastaldit gehört (Shikoku). Ferner kann sich die Sesquioxydmolekel der Hornblende s. str. R, "R4" Si4O12 reichlich am Aufbau beteiligen (Elek-Dagh). Diese letztere Untergruppe hat in dem in Geschieben am Neuenburger See gefundenen Jadeit ein vollständiges Analogon. Der Glaukophan von Elek-Dagh ist in einem Glaukophaneklogit u. Glaukophanschiefer enthalten, zu denen sich noch ein Chloritalbitschiefer gesellt. Von diesen Gesteinen werden durch LINDNER ausgeführte Analysen mitgeteilt, aus denen sich die chemische Verwandtschaft dieser drei Felsarten miteinander und mit den Magmen basischer Ganggesteine ergibt. Ein allgemeiner Überblick läßt schließlich nachweisen, daß die chemische Zus. der basischen Glaukophangesteine neben Gesteinen, die sich von gabbroiden MM. herleiten, auch Umwandlungsprodd. basischer Glieder der foyaitisch-theralithischen Reihe u. basischer Ganggesteine, speziell der Lamprophyre erkennen läßt. (N. Jahrb. f. Mineral. Festband 1907. 348-96. Greifswald.)

E. Philippi, Über Dolomitbildung und chemische Abscheidung von Kalk in heutigen Meeren. PFAFF hat, gestützt auf Laboratoriumsverss., behauptet (N. Jahrb. f. Mineral. Beilage-Bd. 23. 529), daß in Meerestiefen, die einem Drucke von 40 bis 200 Atmosphären entsprechen, ganz allgemein Dolomitbildung stattgefunden habe u.

noch stattfinde. Vf. findet diese Behauptung in den von PFAFF angeführten Fällen nicht bestätigt, wagt aber nicht, zu entscheiden, weswegen die im Laboratorium stattfindende Rk. im Meere nicht vor sich geht. Auf Grund der in der Literatur enthaltenen Beobachtungen an Riffkalken, Bohrproben u. Untergrundproben von seichteren Stellen. sowie der eigenen, mit Analysen von PILLOW u. GREINER ausgestatteten Unterss. des durch die Valdivia von der Seinebank heimgebrachten Dretschmateriales gelangt Vf. zu der Überzeugung, daß sich in den heutigen Meeren auf chemischem Wege Kalk abscheidet und Steinkrusten, Konkretionen, sowie das Zement benthogener Kalke bildet. Daneben mögen lokal auch pulverförmige Ausfällungen erfolgen. Fast alle diese Erscheinungen gehen in wärmeren Meeren mit reichem, benthonischem Organismenleben und intensiver Fäulnis vor sich. Die gleichen Prozesse scheinen auch früher hoch über dem Schlammgrunde stattgefunden zu haben, so daß der ungeschichtete Riffkalk, aber auch wohlgeschichtete Kalkbänke, sowie lockeres Pulver in der Schreibkreide auf chemische Sedimentation u. Verfestigung zurückzuführen sein dürften. Im Zusammenhang mit der raschen Verfestigung durch chemische Kalkabscheidung scheint lokal u. vielleicht stets in der Nähe der Oberfläche Dolomitbildung stattzufinden. (N. Jahrb. f. Mineral. Festband 1907. 397-445. Jena.) HAZARD.

Ossian Aschan, Die wasserlöslichen Humusstoffe (Humussole) der nordischen Süßgewässer. Ein etwas ausführlicherer Auszug aus der schwedisch geschriebenen Hauptarbeit des Vf. (Finsk. Vetensk. Soc. Bidrag 1906. Sept. 1—176) als der hier bereits referierte (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 56; C. 1907. I. 1146). (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 172—88. 6/2.)

Ed. Sarasin, C. E. Guye und J. Micheli, Über die Radioaktivität der Quelle von Lavey-les-bains. Es wird die Radioaktivität des Quellwassers nach der von Sury modifizierten Elster und Geitelschen Methode bestimmt. Die ursprüngliche Radioaktivität (extrapoliert auf den Moment der Probenahme) wird im Mittel mehrerer Verss. zu 11,0 Machschen Einheiten gefunden. Demnach gehört die Quelle zu den am stärksten radioaktiven Quellen der Schweiz. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 25. 36—44. 15/1. 1908. [15/10. 1907.] Genf. Physik. Univ.-Lab.)

F. Rinne und H. E. Boeke, El Inca, ein neues Meteoreisen. Das im Hinterlande von Iquique gefundene, von KRANTZ (Bonn) erworbene und bei KRUPP in Platten geschnittene, anfänglich 320 kg wiegende Eisen ist ein nach dem Oktaeder schaliges Eisenkorn mit Kamazit, Taenit und Plessit (unigranes hypeutrop lakunitisches Meteoreisen des einen Vf. [N. Jahrb. f. Mineral. 1905. I. 122; C. 1905. II. 649]). HALBACH fand 90,734 Fe, 8,200 Ni, 0,220 Ce, 0,234 P, 0,001 S, 0,243 C, 0,345 Cr. D20,5, 7,64. Bezüglich der strukturellen Verhältnisse siehe das Original. In einem experimentellen Teil wird zunächst mit Hilfe eines sich aus den Unterss. TREITSCHKES und TAMMANNS (Zischr, f. auorg. Ch. 49, 320; C. 1906. II. 211) ergebenden Diagramms die Entstehungs- und Umwandlungsgeschichte des Troilits in den Meteoreisen verfolgt. Danach scheiden sich aus einer Ni-haltigen, Fe-reichen Eisen-Eisensulfidschmelze, wenn der Sulfidgehalt ein gewisses geringes Maß überschreitet, zunächst Eisenkrystalle mit etwas Sulfidbeimischung aus, dann sondern sich in der Restschmelze fl., an Sulfid reiche Tropfen emulsionsartig aus, die als Troilitkugeln bei Erreichung der eutektischen Zus. erstarren. Inwieweit die Troilitsphäroide dem Eutektikum Ni-haltiger Eisen-Eisensulfidschmelzen entsprechen, ist zunächst nicht zu sagen, da sehr wohl das Fe teilweise gewandert sein kann. Wenn nach RINNE (l. c.) der Troilit die jüngste B. aus dem Schmelzfluß darstellt, aber doch älter ist als das Kamazit-Taenit-Plessitgefüge, so erklärt sich das aus einer

später erfolgten Umkrystallisierung, an der der Troilit nicht teilnahm. Käufliches Schwefeleisen erleidet in festem Zustande bei ca. 130° eine sich in deutlicher Wärmetönung und Volumenänderung kundgebende Zustandsänderung, und auch Troilit liegt bei niedriger Temperatur in einem α-, bei höherer als ca. 140° in einem \(\theta\)-Zustande vor. An rein dargestelltem Schwefeleisen lie\(\theta\) sich jene Zustandsänderung nicht nachweisen. Als Grund dieses scheinbaren Widerspruchs ergab sich die Eisenbeimengung im käuflichen Schwefeleisen. Es stellte sich durch zweckentsprechende Verss. heraus, daß Eisensulfid u. Eisen bei 1380 Mischkrystalle mit maximal 7% Eisengehalt bilden, die ohne Temperaturintervall, also ohne Konzentrationsänderung, bei 138° einen Modifikationsumschlag erleiden. Durch geringeren Eisengehalt erniedrigt sich die Umschlagstemperatur, es tritt ein Umwandlungsintervall auf, die Modifikationsänderung wird mehr und mehr verzögert und bleibt schließlich aus. Wenn also reines Eisensulfid die Umwandlung nicht zeigt, so war dieselbe für den Troilit mit 96,33%, FeS, also weniger als 7%, Fe, noch zu erklären. Experimentell wurde ausgeschlossen, daß hierfür an Ni-Beimengung gedacht werden könnte, dagegen ergab sich, daß C dem Fe entsprechend, aber wesentlich energischer wirkt, u. daß mit seiner durch Umschmelzen abnehmenden Menge das Schwanken der Umwandlungstemperatur zu erklären ist. Um die von BERWERTH (S. 164) beobachtete Metabolisierung zu studieren, wurde das Incaeisen 4-14 Stdn. bis 1300° erhitzt, dann batte der Kamazit der Balken die von BERWERTH beobachtete Fetzenstruktur angenommen, der vorher schwach entwickelte Taenit hatte sich vermehrt, war aber aus dem Kamazit-Taenitgemisch des Plessits ausgewandert. Die früheren Plessitfelder bestehen wesentlich aus Kamazit vom Aussehen des Fetzenkamazits der Balken. Nickelreicher Nickelferrit kann also in wenigen Stunden um mehrere Millimeter wandern, u. die Struktur plessitführender Meteoreisen ist nach alledem durch Umkrystallisieren im festen Zustande des Materials zustande gekommen, weil Plessit unter dem Schmelzbereich bereits verschwindet. Da sich nun auch für den Kamazit und Taenit aus dem Altersverhältnis zu den SCHREIBERS-REICHENBACHschen Lamellen dasselbe ergibt, verdanken die lakunitischen, durch Kamazit, Taenit und Plessit gekennzeichneten Meteoreisen ihr Gefüge einem Umstehen, wie sich denn auch bei technischen Eisen ein Umkrystallisieren im festen Zustande sowohl vorwärts wie rückwärts leicht bewerkstelligen läßt. (N. Jahrb. f. Mineral, Festband 1907, 227-55. Hannover.)

Analytische Chemie.

William A. Bone und Richard V. Wheeler, Eine richtige Form eines gasanalytischen Apparates für gewerbliche und andere Zwecke. Vff. besprechen eingehend an der Haud einer Skizze den schon von Bone (Proceedings Chem. Soc. 97/98. Nr. 197. 154; C. 99. I. 84) beschriebenen, neuerdings mit einigen kleinen Modifikationen versehenen App. Sie stellen folgende Anforderungen an einen für gewerbliche Zwecke verwendbaren gasanalytischen App.: 1. Genauigkeit der Messung bei konstanter Temperatur im Eudiometer. — 2. Die Möglichkeit zur Ausführung einer Explosionsanalyse von Gasgemischen mit einem Überschuß von Luft oder O. — 3. Absorptionsgefäße, welche die Verwendung von kleinen Mengen frischer Reagenzien gestattet. — 4. Schnelle Ausführbarkeit der Operationen. — 5. Verwendbarkeit bei den verschiedensten Gasen. — 6. Einfachheit und Bequemlichkeit der Handhabung. Vff. sind der Ansicht, daß ihr App. vollständig diesen Anforderungen genügt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 10—12. 15/1. 1908. [9/12. 1907.] Leeds.)

M. Barberio, Über den Wert der Leoschen Methode für die Bestimmung der Acidität der monometallischen Phosphate im Mageninhalte. Die LEosche Methode (Zentralblatt f. med. Wiss. 27. 481; C. 89. II. 268) beruht darauf, daß sich bei Ggw. von HCl durch Zusatz von CaCO3 zum Magensafte CaCl, bildet u. daß das saure Phosphat dann doppelt so viel NaOH zur Neutralisation gebraucht, als vorher; Fettsäuren oder Milchsäure müssen vorher durch Behandlung mit Ä. aus dem Magensafte entfernt werden. Vf. prüfte das Verf. nach, und kam zu dem Schlusse, daß der Leoschen Methode Fehler anhaften und daß auch der empfohlene Zusatz von CaCl, die Genauigkeit und Empfindlichkeit der Methode nicht zu erhöhen vermag. Das Verf. hat nur bei positiven Fällen einen gewissen Wert, bei negativen dagegen (bei welchen der Nachw. der sauren Phosphate nur durch komplizierte, daher in der klinischen Praxis unanwendbare chemische Verff, möglich ist), reicht es nicht aus. Sogar da, wo die Rk. positiv ausfällt, herrscht eine Unsicherheit darüber, ob man die restierende Acidität den sauren Phosphaten oder aber den als schwache SS. wirkenden Proteinsubstanzen zuzuschreiben hat. (Disch. med. Wochenschr. 34. 104-5. 16/1. Neapel. Chem. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

E. Schürmann u. W. Scharfenberg, Zur Analyse von Weißmetallen und ähnlichen Legierungen. Das Verf. von CLARKE (Chem. News 21, 124. [1870]) zur Trennung von Sb u. Sn aus stark oxalsaurer Lsg. ist von Rössing (Ztschr. f. anal. Ch. 41. 1. [1902.]), RATNER (Chem.-Ztg. 26. 873; C. 1902. II. 1014) u. HENZ (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 46. [1904.]) bearbeitet worden; dagegen sind die Bedingungen für die völlige Ausfällung des Sn aus dem oxalsäurehaltigen Filtrate noch nicht untersucht worden. Dies haben Vff. getan. Sie verfahren folgendermaßen: 1 g der Legierung wird mit 10 ccm HCl (1,12) und Br gelöst; nach dem Vertreiben des überschüssigen Br im CO₂-Strom wird eine Lsg. von 3-4 g Weinsäure hinzugefügt und ammoniakalisch gemacht. Nun werden Sn, Sb, As von Cu, Pb u. s. w. nach FINKENER getrennt, die Fällung zweckmäßig wiederholt und im Filtrat nach dem Ansäuern mit H.SO4 u. Erwärmen auf 60° mit H.S: Sn, Sb und As gefällt. Der Nd. wird wieder in wenig Bromsalzsäure gelöst, mit NH, genau neutralisiert, sofort mit 5 g Oxalsäure versetzt u. auf etwa 400 ccm verd. In der Siedehitze wird H₂S eingeleitet (etwa 1 Stunde lang) und der Nd., der auch das As enthält, heiß filtriert. Das Filtrat wird nun ammoniakalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert und in der Siedehitze 3 Stdn. H.S eingeleitet. Die Fl. muß stets schwach essigsauer sein. Nach dem Absitzen in der Wärme wird filtriert, mit h., (NH4),804haltigem W. ausgewaschen, der Nd. bei 120° getrocknet und mit HNOs in SnOs übergeführt. Da das Filtrat keine nichtflüchtigen Stoffe mehr enthält, so ist das erhaltene SnO, ohne weiteres rein. Der Nd. des Sb-Sulfids ist nochmais in Bromsalzsäure zu lösen und die Trennung zu wiederholen. Das so gereinigte Sb-Sulfid wird mit Na, S-Lsg. gelöst u. das Sb elektrolytisch gefällt, wobei etwa vorhandenes As sich bei den eingehaltenen Bedingungen nicht mit ausscheidet. Liegt Hartblei vor, so wird mit HNO₈ und Weinsäure gelöst und die Hauptmenge des Pb als Sulfat abgeschieden. Mit dem Filtrat hiervon ist dann, wie angegeben zu verfahren. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 270-74. Abt. 5. [allgem. Chemiel.) RUHLE.

A. Caffin und F. Dhuique-Mayer, Beitrag zur Analyse des Ferrochroms mit hohem Kohlenstoffgehalt. Vff. teilen ihre Erfahrungen in bezug auf die Analyse des Ferrochroms mit. Die Cr-Best. bietet keine Schwierigkeiten; das mittels Na₂O₂ erhaltene Chromat wird mit Hilfe der Mohrschen Fl. und KMnO₄-Lsg. titrimetrisch bestimmt (vgl. Campredon, Guide du chimiste mét. et de l'essayeur, S. 242). — Folgende Kohlenstoffbest. (vgl. Jaboulay, Revue générale de Chimie pure et appl.

6. 210; C. 1903. II. 148) ziehen Vff. vor: Ein Gemisch von 0,25 g fein gepulvertem Ferrochrom und 1,5 g PbO, wird in einem Porzellanschiffchen (9 cm lang, 2 cm breit) in die Mitte eines Porzellanrohres gebracht und im O-Strom (ca. 2 Bläschen in 1 Sekunde) verbrannt. Die Verbrennungsgase gehen durch 3 birnenförmige, ca. 100 ccm fassende Waschflaschen, deren Einleitungsrohr unten siebartig durchlöchert ist, sie enthalten eine frisch bereitete Mischung von gleichen Volumina 10% ig. BaCl. Lsg. und Ammoniak von 22°. Nach 3-4 Stunden ist die Verbrennung vollendet, nach 4-5 Stunden unterbricht man die Operation. Um das neben dem BaCO₃ entstandene carbaminsaure Ammonium zu zersetzen, erwärmt man die Absorptionsgefäße 2 Stunden auf dem Wasserbade, dann wird das gesamte BaCOs abfiltriert, in HCl gelöst und das Ba als BaSO4 bestimmt. — Vff. fanden, daß die Eisenbestst. nach der üblichen Titrationsmethode mit KMnO, infolge der Anwesenheit von organischer Substanz immer zu hoch ausfallen. Sie führten daher die Best. wie folgt aus: 0,5 g fein gepulvertes Ferrochrom werden mit 5 g Na, O, in einem Nickeltiegel geschmolzen, das Fe mit H2SO4 aufgenommen, durch NH2 gefällt, wieder in HCl gelöst und wieder durch NHa gefällt, der Nd. getrocknet, fein gepulvert 3 Stunden bis zur Rotglut erhitzt, dann mit Natriumkaliumcarbonat geschmolzen, mit HCl aufgenommen und nach der Reduktion durch Zu mit KMnO4-Lsg. titriert. (Moniteur scient. [4] 22. I, 88-91. Februar.) HEIDUSCHKA.

Rudolf Woy, Zur Handelsanalyse des Natriumsulfats. Die (zeitsparende) Methode des Vfs. beruht auf der Beobachtung, daß beim Glühen des Sulfats bis zur Gewichtsgleichheit das gesamte Fe als Oxyd verbleibt, die freie S. entweder ganz oder bis auf zu vernachlässigende Spuren verschwindet, hierbei aber durch die Schwefelsäure ein wechselnder Teil des NaCl zu Na₁SO₄ zers. wird. In den meisten Fällen ist der Tonerdegehalt so geringfügig, daß er ganz zu vernachlässigen ist, d. h. der durch NH₈ erhaltene Nd. ganz als Fe₂O₈ in Rechnung gestellt werden kann. Das Fe ist zu mehr wie ⁹/₁₀ im Sulfat als Oxyd vorhanden, und da es sich normalerweise nur überhaupt um Mengen bis etwa 0,3 °/₀ Fe₂O₈ handelt, kann der als Oxydul vorhandene Teil ebenfalls vernachlässigt und alles Fe als in Oxydstufe

vorhanden eingesetzt werden. - Der Analysengang ist der folgende:

1. 2 g Substanz werden in etwa 50 ccm (lauem) W. gelöst und mit 1/2-n. Lauge, Phenolphtbalein als Indicator, bis zur bleibenden Rötung titriert. Verbrauchte ccm × 1,001 (log 00033) = % freies SO3 (einschließlich des an Fe gebundenen SO₈). In derselben Lsg. bringt man die Phenolphthaleinrötung durch Einhauchen eben zum Verschwinden und titriert nunmehr nach Zusatz von Kaliumehromat NaCl nach Mohr. Verbrauchte ccm 1/10-n. Silberlsg. × 0,2925 (log 46613) = % NaCl. - 2. 2 g Substanz werden in einem Platintiegel über mittlerer Bunsenflamme bis zur Gewichtsgleichheit geglüht, wozu etwa 20 Minuten genügen. Der gewogene Glührückstand, der sich leicht aus dem Tiegel herauslöst, wird in etwa 50 ccm W. gelöst und mit / n. Lauge, Phenolphthalein als Indicator, titriert. Trotz des fein verteilten rötlichen Eisenoxyds sieht man den Umschlag sehr scharf, er tritt entweder schon beim ersten, meist beim zweiten Tropfen ein, so daß die noch vorhandene freie S. bei der nachfolgenden Berechnung ganz außer Betracht bleiben kann. Nunmehr filtriert man durch ein kleines Filterchen ab, wäscht den Rückstand aus, bringt die Phenolphthaleinrötung, sofern sie noch nicht von selbst verschwunden sein sollte, durch Einhauchen zum Verschwinden und titriert das verbliebene NaCl. Die Differenz dieser Best. zu der unter 1. ausgeführten gibt das beim Glühen in Na. 804 umgewandelte NaCl. Diese Differenz NaCl × 1,215 (log 08459) = % abzuziehendes Na SO. - 3. In 10 g wird wie bei LUNGE (Chem.techn. Untersuchungsmethoden I, S. 351) Unl., Fe₂O₃ (+ Al₂O₃), CaO und MgO bestimmt. - 4. Berechnung des Na₂SO₄: Vom Glührückstand sind abzuziehen:

Unl., Fe₂O₈, CaSO₄, das unter 2. ermittelte NaCl, das aus den NaCl-Bestst. 1. bis 2. enthaltene, in Na₂SO₄ umgewandelte NaCl. Der Rest ist das ursprünglich im Prod. enthaltene neutrale Natriumsulfat und das in Na₂SO₄ umgewandelte NaHSO₄ der Probe. Will man letzteres getrennt angeben, so berechnet man Fe₂O₈ als Fe₂(SO₄)₈, Faktor 2,501 (log 39814), zieht die an Fe₂O₈ gebundene Menge SO₃ von der ermittelten freien S. ab und berechnet den Rest auf Na₂SO₄, bezw. NaHSO₄. °/₀ SO₈-Rest × 1,7757 (log 24936) = °/₀ Na₂SO₄. °/₀ SO₈-Rest × 1,5004 (log 17619) = °/₀ NaHSO₄. Nach Abzug des ersteren Wertes vom Na₂SO₄-Rest erhält man den wirklichen °/₀-Gehalt der Probe an Na₂SO₄.

Vf. erläutert die Methode an einer Probe Natriumsulfat für eine Glashütte. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14, 30-31, 30/1, 1908, [5/12, 1907,] Breslau.)

BLOCH.

M. Busch und G. Blume, Quantitative Bestimmung der Pikrinsäure. Wegen

der Schwerlöslichkeit, des guten Krystallisationsvermögens und der großen Beständigkeit ist das Nitronpikrat, $C_{20}H_{16}N_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$, besonders für die quantitative Best. der Pikrinsäure geeignet; selbst in einer Pikrinsäurelsg. von 1:250000 erfolgt noch Fällung. — Um das Nitronpikrat in gut filtrierbarer Form zu erhalten, muß man in sd., nicht zu konzentrierter Lsg. fällen; der Nd. bildet dann zitronengelbe Nädelchen, vorausgesetzt, daß die Lsg. nicht mehr als 1 g Pikrinsäure im 1 entbält. Zur Ausführung der Best. säuert man die zu untersuchende Lsg. — ca. 0,2 g Pikrat auf 150 ccm W. — mit 1—2 ccm verd. H_2SO_4 an, erhitzt zum Sieden, gießt 10 ccm $10^{\circ}/_{\circ}$ ige Lsg. von Nitron in $5^{\circ}/_{\circ}$ iger Essigsäure langsam ein, läßt abkühlen, saugt ab, wäscht mit 50—100 ccm k. W. nach und trocknet 1 Stunde bei 110°. Das gefundene Gewicht $G \times \frac{229}{541}$ ergibt die vorhandene Menge Pikrinsäure. — Da Nitronprikrat auch in A. swl. ist, kann man eventuell in A. lösen u. nach dem Ansäuern

mit W. auffüllen; selbst in 50°/0 igem A. wurde noch eine annähernd richtige Zahl erhalten. — Zu benutzen ist die Methode nur in Abwesenheit von HBr, HJ, Chlorund Überchlorsäure, HNO₂, HNO₃ sowie Chromsäure. (Ztsch. f. angew. Ch. 21. 354—55. 21/2. [20/1.].)

Demetrius Gasis, Über die Unterscheidung verschiedener Pstanzeneiweißarten mit Hilfe spezifischer Sera. Pflanzliche Eiweißarten lassen sich unter Berücksichtigung bestimmter quantitativer Verhältnisse durch das biologische Verf. differenzieren. Entsprechend der entferateren oder näheren Verwandtschaft der verschiedenen Pflanzeneiweißstoffe zeigten sich schwächere oder stärkere Rkk. Das Eiweiß der Tiere ist schwerer auf biologischem Wege zu differenzieren, wie das der Pflanzen. Untersucht wurde das Eiweiß von Roggen, Gerste, Weizen, Reis, Mais, Bohnen, Linsen, Erbsen u. Rübsamen. (Berl. klin. Wehschr. 45. 358—60. 17/2. Athen. Lab. des med. poliklin. Inst. d. Univ. Berlin.)

Walter E. Mathewson, Über die analytische Bestimmung des Gliadins. Die Verss. des Vf. führten zu folgenden Ergebnissen: Wenn bei den angewandten (Patent-) Mehlen anstatt, wie üblich, 16 g nur 4 g auf 100 ccm verd. A. gewonnen wurden, so wurden 8-17°/0 N-haltige Substanz mehr extrahiert. Nach 6-stündig. Trocknen im Wasserofen werden bei der Extraktion mit kaltem Lösungsmittel 10-20°/0 weniger Gliadin erhalten als vorher, dagegen sind bei Auwendung von heißem Lösungsmittel die Zahlen nur wenig niedriger. Reines Gliadin bleibt nach der gleichen Behandlung in verd. A. l. Glutenin zeigt keine Tendenz, Gliadin aus dessen alkoh. Lsgg. durch Absorption oder durch B. einer festen Lsg. zu entfernen. Propylalkohol von konstantem Kp. (70 Gew.-°/0) scheint bei der Extraktion keine genaueren Resultate zu geben, als die anderen Lösungsmittel. Wasserfreies Phenol

löst aus Mehl eine erhebliche Menge Proteinsubstanz. Die gelöste Substanz ist aber kein reines Gliadin, auch kein Gemisch von Gliadin mit nur einem anderen Protein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 74—81. Jan. 1908. [18/10. 1907.] Kansas State Agr. Coll.)

ALEXANDER.

Leonhard Wacker, Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Molekulargröße von Kohlehydraten. (Qualitativer Nachweis von Aldehyden, Alkoholen und Kohlehydraten.) p-Phenylhydrazinsulfosäure liefert mit aliphatischen Aldehyden u. Alkoholen in verd. Lauge bei Luftzutritt intensiv rote, ll. Farbstoffe. Da die Nuancen derselben bei Verwendung verschiedener Kohlehydrate sehr wenig variieren, so kann man die erhaltenen Färbungen bezüglich ihrer Stärke vergleichen. Dabei zeigt sich, daß die Intensität der Farbe molekularer Mengen konstant ist, d. h. die Farbstärke nimmt ab mit steigendem Mol.-Gew.; ferner, daß die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional ist der Größe des Mol.-Gew., d. h., daß hochmolekulare Verbb. langsamer reagieren; schließlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration, die konzentrierteren Lsgg. ein u. derselben Substanz färben sich rascher. - In bezug auf die Empfindlichkeit der Rk. gegenüber Substanzreihen verschiedener Konstitution lassen sich 4 Klassen unterscheiden. 1. Bei niedrig molekularen Aldehyden, wie Form- und Acetaldehyd, erfolgt die Rotfärbung sofort; man kann mittels dieser Rk. solche Aldehyde noch in 1/20-30000 einer n.-Lsg. nachweisen. Beim Stehen wird die Färbung durch Autoxydation stärker. 2. Mehrwertige Alkohole (desgl. Substanzen, die zwei oder mehrere Alkoholradikale enthalten, z. B. Weinsäure) sind noch in Verdünnungen von 1/2000-n. deutlich nachweisbar. Die Rotfärbung tritt nicht sofort ein, sondern, je nach der Molekulargröße, z. B. nach 15 Minuten; sie wird gleichfalls durch Autoxydation stärker. 3. Für primäre, einwertige Alkohole ist die Empfindlichkeitsgrenze 1/202-n. 4. In stärkerer Konzentration reagieren Aceton, Milchsäure, Citronensäure, auch Harn und Eiweißkörper; bei letzteren ist die Rk. wegen ihres großen Moleküls weniger empfindlich. - Die bei 2 u. 3 mit Sicherheit nachgewiesenen Gesetzmäßigkeiten lassen die Methode geeignet erscheinen zur Best. des Moleküls solcher Glieder der erwähnten Körperklassen, deren Mol.-Gew. wegen unzureichender Methoden bisher nicht ermittelt werden konnte. - Ein Verf. zur Kontrolle der gefundenen Werte bietet der Abbau der Substanz, z. B. der Kohlehydrate zu einfachen Hexosen, der Pentosane zu Pentosen. Man braucht dann nur festzustellen, wieviel mal die Farbstärke des Abbauprod. gegenüber der gleichen Menge Ursubstanz zugenommen hat; diese Zahl, mit welcher man das Hexose-, bezw. Pentosemolekül multiplizieren muß, um das gesuchte Mol.-Gew. zu erhalten, nennt Vf. Inversionsquotient. -- Für die qualitative Unters. setzt man zur Suspension von p-Phenylhydrazinsulfosäure in W. die zu prüfende Substanz und starke NaOH; die Rotfärbung erfolgt nach einiger Zeit von oben her. - Zur Mol.-Gew.-Best. gibt man in eine Serie von Pulvergläsern je 0,25 g Phenylhydrazinsulfosäure, die Leg. oder Suspension der Substanz in 100 ccm W. und 15 ccm 33% ige NaOH und läßt 10-12 Stunden stehen. Ein keine Substanz enthaltender Kontrollansatz (bei jeder Versuchsreihe) darf nur gelblich, nicht rot werden. Das Vergleichen der entstandenen Färbungen geschieht in den Röhren eines colorimetrischen App. oder in gleich weiten Reagenzgläsern. - Der bei Verwendung von Glycerin erhaltene Farbstoff bildet (unrein) ein violettes Pulver; l. in W. mit gelbroter Farbe; die Lsg. färbt sich durch HCl dunkelrot, durch Lauge blaustichigrot. Die Leg. + HCl wird beim Kochen unter Gasentw. heller und dann durch Lauge nicht mehr rot. - Vf. illustriert die besprochenen Sätze durch eine Fülle tabellarisch zusammengestellter Verss. - Lactose, Maltose oder Saccharose durch 2 stdg. Erhitzen mit 20/0 iger HCl invertiert, zeigt doppelt so starke Färbekraft wie vorher (Disaccharid = 2 Hexosemoleküle); ebenso läßt sich der Zerfall

des Trisaccharids Raffinose verfolgen. — Die Ermittlung des Mol.-Gew. von Polysacchariden geschieht durch Vergleich mit Maltose. — Als sicheres Resultat ist aus den angeführten Versuchsreihen zu entnehmen, daß dem Erythrodextrin die Formel C₂₄H₄₀O₃₀, dem Amylodextrin die Formel C₈₅H₈₀O₈₀ zukommt; die Stärke unterscheidet sich vom Amylodextrin vielleicht nur durch den Wassergehalt. — Das unl., indifferente Kohlehydrat, die Cellulose, reagiert gleichfalls mit p-Phenylhydrazinsulfosäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 266—75. 8/2. [20/1.] Berlin. Experim.-biolog. Abt. d. Pathol. Inst.)

- O. Anselmino, Zur Prüfung von Saccharum Lactis. Milchzucker wird im Gegensatz zu Rohrzucker durch die Invertase der Bierhefe nicht invertiert und also auch nicht vergoren. Durch diesen Unterschied läßt sich die Verfälschung von Milchzucker mit Rohrzucker (und Traubenzucker) qualitativ und quantitativ nachweisen. Vf. hat Verss. mit einer großen Zahl von Preßhefesorten angestellt, alle gaben gut übereinstimmende Resultate, und er stellt die Forderung auf, daß die mit 0,2 g frischer Preßhefe versetzte Lsg. 1 = 10 bei 20-30° innerhalb zweier Tage keine Entw. von CO, erkennen lassen darf. Die entstehende CO, kann man entweder durch Barytwasser nachweisen oder mittels eines Gärungssaccharometers (nach EINHORN), das man zur quantitativen Ermittlung des Rohrzuckergehaltes durch Vergärung von Rohrzuckerlsgg, bekannten Gehaltes eicht. Die auf den käuflichen Saccharometern angebrachte Skala ist für Rohrzucker nicht gültig und bedarf folgender Korrektur: Bei Normalbedingungen (0°, 760 mm) sind 0,1 g Traubenzucker = 0,0489 g CO₂ = 24,88 ccm, 0,1 g Rohrzucker = 0,0506 g CO₂ = 25,73 ccm. Es lassen sich auf diese Weise ohne Schwierigkeit 2-3% Rohrzucker und auch weniger im Milchzucker nachweisen. (Pharm. Zentralhalle 49. 99-101. 6/2. Greifswald.) HEIDUSCHKA.
- A. Bolland, Über die Aloinreaktion des Oxyhämoglobins. (Vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 196; C. 1907. II. 746 und 2085.) Vf. berichtet über die Rk. des Aloins, das in alkoh. Lsg. mit Terpentinöl in Ggw. von Hämoglobin eine rosenrote, bezw. violettrote Färbung gibt (vgl. Schär, C. 1900. I. 630; II. 214), während Aloinlag. mit Hämoglobin ohne Terpentinöl keine Farbenrk, liefert. Um bei Blutunterss. mittels der Aloinrk, das Hämoglobin neben denjenigen Ferroverbb. nachweisen zu können, die ähnlich wie Hamoglobin die Aloinlag. erst nach Terpentinölzusatz röten (analog wie bei der Guajacrk.), empfiehlt Vf. auch hier Zusatz von Citronensäure: Das corpus delicti wird mit 1 ccm konz. NH2 24 Stdn. lang befeuchtet, NH, an der Luft verdunsten gelassen, mit 3-4 ccm H,O aufgenommen. auf ein kleines Vol. eingedampft, mit 2,6 ccm 0,06% ig. Citronensäurelsg. angesäuert und hierauf 1 ccm einer 0,1% ig. Aloinleg. und 1 ccm Terpentinöl zugesetzt. Erscheint nach 10-15 Min. die Aloinfärbung, so ist sie dem Hämoglobin mit Ausschluß der bewußten Ferroverb. zuzuschreiben. - Im Gegensatz zur Guajacrk. versagt die Citronensäure ihre Dienste in Ggw. von Fe-Verbb., die direkt mit der Aloinlsg. ohne Terpentinöl die Aloinrk. geben (Eisenammoniumsulfat- und FeCla-Lsgg.); das übrige Verhalten der Aloinrk. ist ganz analog der Guajacrk. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 441-48. Mai 1907. Tarnopol. Lab. der Staatsoberrealschule.)
- F. Willy Hinrichsen u. Erich Kedesdy, Untersuchungen über Eisengallustinten. VII. Mitteilung. Über die jodometrische Bestimmung von Gerb- u. Gallussäure. In Fortführung früherer Arbeiten von Rothe u. Hinrichsen, Hinrichsen und der Vff. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West 24. 278 u. 25. 43; C. 1907. I. 849 u. 1465) haben die Vff. ein Verf. zur Prüfung des bei der

Tintenanalyse erhaltenen Essigesterauszuges auf Gerb- und Gallussäure durch jodometrische Best. ausgearbeitet. Die Ergebnisse der zunächst mit den reinen SS. ausgeführten Verss, sind, daß der Jodyerbrauch der Gallussäure nur unwesentlich größer ist als der der Gerbsäure (bezogen auf gleiche Gewichtsmengen), so daß, da das Gemisch beider SS., wie es im Laufe der Tintenanalyse erhalten wird, nur etwa zu 1/5 aus Gallussäure besteht, eine Umrechnung des Ergebnisses nicht notwendig ist. Wird aus den Verss. der molekulare Jodverbrauch berechnet, so ergibt sich, daß 1 Mol. Gerbsäure mit 8 und 1 Mol. Gallussäure mit 4 Mol. Jod, entsprechend 16 u. 8 Atomen Jod reagiert. Damit der Jodverbrauch der SS. proportional ihrer Konzentration wächst, ist ein größerer Zusatz von NaHCOa (auf 0,1 g Gerbsäure 2 g NaHCO₂) erforderlich; dagegen ist der Jodyerbrauch von der Höhe des Jodüberschusses in weiten Grenzen unabhängig. Da NaHCO, für sich mit Jod reagiert, ist stets gleichzeitig ein blinder Vers. auszuführen. Zu den endgültigen Verss. diente eine Thiosulfatlsg., von der 1 ccm = 1 ccm Jodlsg. = 0,04766 g J entsprach; die Lsg. des NaHCO, enthielt 40, bezw. 50 g im Liter, und die Lsgg. der beiden SS. 10 g im Liter. Zur Ausführung der Verss. wurden die abgemessenen Mengen der reagierenden Stoffe in verschließbaren Glasflaschen von 150 oder 300 ccm Inhalt gemischt und der Jodüberschuß nach etwa 18-stünd. Stehen mit Thiosulfat unter Verwendung von Stärkelsg. zurücktitriert. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 244-61. Abt. 5. [allgem. Chemie].) RÜHLE,

E. Kedesdy, Untersuchungen über Eisengallustinten. VIII. Mitteilung. Über den Nachweis von Gerb- und Gallussäure mittels Molybdänsäurelösung. (Vgl. vorst. Ref.) Gerbsäure und Gallussäure geben mit saurer Ammonium-Molybdatlsg. weingelbe bis tiefdunkelbraune Färbung ihrer Lsgg. Es wird der nach dem Verdampfen des Essigesterauszugs verbleibende Rückstand mit W. auf 100 ccm aufgefüllt; 1—2 ccm davon (entsprechend 2—4 mg S.) werden auf 25 ccm mit W. verd. u. mit 5 ccm der Molybdänlsg. nach Finkener versetzt. Zur Feststellung des Gehaltes dienen Vergleichslsgg. bekannten Gehaltes; zu ihrer Herst. bedient man sich am besten des in üblicher Weise gewonnenen Essigesterauszugs einer nach Schluttig und Neumann (30 g Tannin, 20 g Eisenvitriol = 4 g Fe, 10 g Gummi arabieum, 7,14 g HCl von 35%, 1 g Carbolsäure in 1 l) hergestellten Tinte. Das Verf. gibt schuell Anhaltspunkte für den annähernden Gehalt an Gerb- u. Gallussäure, die für Titrationen mit Jod oder Kupfersulfat erwünscht sind. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West. 25. 268—69. Abt. 5. [allgem. Chem.].)

Henry R. Procter, Bemerkungen zur Analyse von Gerbstoffen nach dem neuen offiziellen Verfahren. Vf. bemerkt zu den Mitteilungen JEDLIČKAS (S. 560), daß er eine stärkere Chromierung des Hautpulvers, trotzdem es möglich ist, daß sich hierdurch eine größere Gleichmäßigkeit der Ergebnisse bei verschiedenen Pulvern einstellt, nicht für wünschenswert halten könne, da das Verf. nach den bestehenden Vorschriften ausgezeichnete Ergebnisse liefert; außerdem gelangen durch stärkeres Chromieren höhere Beträge von S. u. l. Chromsalzen in das Pulver, wodurch das Waschen des Pulvers erschwert und die Absorption von Nichtgerbstoffen erheblich gesteigert wird. Vf. würde deshalb vorziehen, die in den allgemeinen Festsetzungen angegebenen Grenzen von 0,5-2% für den Chromgehalt in 0,1-1% umzuändern, was auch mit dem nach dem offiziellen Verf. erhaltenen Chromgehalt von unter 0,4% in Einklang stünde. Von dem Löslichen chromierten Hautpulvers hat Vf. nie finden können, daß es mehr als einen zu vernachlässigenden Einfluß auf das Analysenergebnis ausübt. (Collegium 1908. 51-52. 8/2. [23/1.] Leeds. Lederind.-Abt. d. Univ.) RÜHLE.

- W. A. Puckner, Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Alkaloidbestimmung. Vf. bespricht zunächst die Fällungsmittel für Alkaloide, unter ihnen besonders die Pikrolonsäure, die nach Verss. von Matthes und Rammstedt (Arch. der Pharm. 245. 112; C. 1907. I. 1812; II. 1558) an Stelle der Mayerschen (Kalium-Quecksilberjodid-) und Wagnerschen (Jod-) Lsg. zu treten berufen ist, ferner die Verteilung der Alkaloide in Lösungsmitteln, die sich nicht miteinander mischen, sowie die hydrolytische Spaltung der Alkaloidsalze. Des weiteren geht Vf. ein auf die Übelstände, die das V. von NH₃, flüchtigen Basen sowie Fetten bei der Best. von Alkaloiden mit sich bringt, weist auf die Zers. von Chlf. durch Alkaloide hin, erwähnt den Phenolcharakter des Morphins, der sich u. a. auch in der Löslichkeit in Kalkwasser offenbart, u. bespricht schließlich die Trennung von Strychnin u. Brucin nach der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten, sowie die Prüfung der Cocablätter. (Amer. Journ. Pharm. 80. 66—74. Februar.)
- Linde, Die maβanalytische Bestimmung der Alkaloide. Erwiderung auf
 KIPPENBERGER (S. 682). (Arch. der Pharm. 246. 78—80. 18/2.) BLOCH.
- Ernest J. Parry, Verfälschtes Citronenöl. In den letzten Monaten untersuchte Vf. verschiedentlich Citronenöle, die durch ihre D. (0,8585—0,8595), ihr niedriges Drehungsvermögen (+29 bis +37°), niedrigen Brechungsindex (1,4595—1,4620) und Citralgehalt (1,5—1,8°/0) auffielen und sich durch Unlöslichkeit in absol. A. auszeichneten. Sie enthielten alle beträchtliche Mengen von Mineralöl, hatten aber wahrscheinlich auch einen Zusatz von Citronenölterpenen erfahren. (The Chemist and Druggist 72. 275. 15/2.)
- A. R. L. Dohme und H. Engelhardt, Anforderungen an Sandelholzöl. Vff. kritisieren die Anforderungen, die von der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten und der britischen Pharmakopöe an Sandelholzöl gestellt werden, besonders diejenigen betreffend die Löslichkeit in 70% ig. A. für welche Probe keine bestimmte Temperatur vorgeschrieben ist und das Drehungsvermögen. Hauptforderung in bezug auf Wert und Reinheit des Sandelholzöles ist der Santalolgehalt, erst in zweiter Linie lassen sich das optische Drehungsvermögen, Säure- u. Esterzahl bei der Beurteilung verwerten.

Vff. teilen die Ergebnisse mit, die sie bei der Dest. größerer Mengen direkt aus Indien eingeführten Sandelholzes erhalten haben, u. ziehen aus diesen folgende Schlüsse: 1. daß das optische Drehungsvermögen von der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten zu hoch angegeben ist — es sollte statt —16° bis —20° heißen —12° bis —20°; 2. daß die Löslichkeit in (5 Vol.) 70°/oig. A. kein sicheres Merkmal für die Reinheit ist, da sich Sandelholzöl mit 95°/o Santalol erst in 6 Vol. 70°/oig. A. löst und solches mit 97,7°/o Santalol sogar unl. in 5 Vol. 70°/oig. A. ist; und 3. daß niedrige Säurezahlen zwar anzeigen, daß das betreffende Öl frei von Beimischungen (Harz etc.) ist, daß sie aber bezüglich der Qualität des Öles nichts aussagen. Die Forderung eines Santalolgehalts von 90°/o, der Löslichkeit in 5 Vol. 70°/oig. A. bei 30° C. und einer D. 0,965—0,980 bei 25° C. genügen vollständig, dem Käufer ein gutes Öl zu sichern, ja, man könnte sogar auf die D. verzichten und doch sicher sein. (Amer. Journ. Pharm. 80. 51—55. Februar.)

C. Bartsch, Einfluß höherer Wärmegrade auf die Festigkeitseigenschaften von Pergament-, Pergamentersatz- und Pergamynpapieren. Die Trocknung der Papiere geschah bei 60° im elektrischen Trockenofen und bei 100° im Trockenofen mit Warmwasserheizung. Die Prüfung erstreckte sich auf die Feststellung der Reißlänge, Dehnung u. Falzzahl vor und nach der Trocknung. Die Verss. haben er-

geben, daß höhere Wärmegrade von großer schädigender Einw. auf die Festigkeit der 3 Papiersorten sind, u. daß der Säuregehalt der Papiere, bezw. ihr Gehalt an sauer reagierenden Salzen (Alaun u. a.) diese Einw., die besonders scharf bei den Falzwerten zum Ausdruck kommt, noch erhöht. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 237—44. Abt. 3. [papier- und textiltechnische Prüfungen].) RÜHLE.

Technische Chemie.

- C. H. u. F. G. Beasley, Registrierendes Gascalorimeter. Es wird ein für technische Zwecke bestimmtes Gascalorimeter beschrieben, das nur den unteren Heizwert des Gases angibt und im Gegensatz zu den meisten gebräuchlichen Calorimetern nicht mit Wasserkühlung arbeitet. Die Prüfung des App. hat Abweichungen von 0,4%, ergeben; gegen normale Schwankungen der Temperatur und Feuchtigkeit der Atmosphäre ist es unempfindlich. Es ist 2,1 m hoch, nimmt 0,28 qm Grundfläche ein u. wiegt ca. 100 kg. Näheres ist aus den Figuren u. der Beschreibung des Originals zu ersehen. (Journ. of Gaslight Nr. 2307. 308—9; nach Journ. f. Gasbeleuchtung 50, 1108. 7/12. 1907. Smethwick.)
- R. Cellarius, Über Salzsäure-Tourills DRP. Nr. 106 023 und Schleuderapparat zum Reinigen gasförmiger Salzsäure DRP. Nr. 183 097 (vgl. C. 1900. I. 636 und 1907. II. 651). Vf. legt das Wesen und den Wert einer Salzsäurebatterie mit Cellarius-Tourills im Vergleich mit einer Batterie alten Systems dar und beschreibt den an diese Tourills angegliederten Schleuderapp., der dazu dient, die Salzsäuregase vom Sulfatofen vor ihrem Eintritt in die Batterie von den mitgeführten Verunreinigungen, als Schwefelsäure, Eisen, Arsen zu befreien. Während die Cellarius-Tourills vollständig in der Praxis ausprobiert sind, ist das mit dem Schleuderapp. nicht der Fall. Vf. stellt es daher einem größeren Werk anheim, diesen App. aufzustellen u. auszuprobieren. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 104—8. 17/1. 1908. [28/11. 1907.] Sergiefski-Possad, Rußland.)
- L. M. Cohn, Glüh- und Härteöfen mit elektrisch geheiztem Schmelzbad. Es wird ein der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft patentierter Glüh- u. Härteofen beschrieben, bei dem als Schmelzbad Metallsalze, bezw. Mischungen von solchen verwendet werden, die als Leiter zweiter Klasse im kalten Zustande nicht leiten. Man kann mit solchen Öfen jede gewünschte Temperatur in vollendeter Gleichmäßigkeit erzielen, auch die höchste für Stahl notwendige von 1325°. Die Kosten der elektrischen Härtung stellen sich billiger als bei den bisher üblichen Verfahren. Näheres ist aus dem Original zu ersehen. (Elektrotechn. und Maschinenbau 1907. 635; Vortrag im Elektrotechnischen Verein in Wien, April 1907; nach Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 1129. 14/12. 1907. Berlin.)
- T. U. Walton, Ein bemerkenswerter Ansatz in den Kesselröhren einer Lokomotive. Bei den Kesselröhren einer kleinen Lokomotive war die Flammenseite von einem harten, schwarzen Ansatz überzogen, die Analyse ergab folgende Zus.: Flüchtige KW-stoffe 2,98%, C 88,89%, Asche 8,13%, D. 1,553. Die Schicht war dicker als die Röhrenwandung und konzentrisch gelagert, sie war jedenfalls aus Kohlenstaub und kondensierten KW-stoffen entstanden. In bezug auf den Wärmeverlust, den eine solche Schicht hervorruft, verweist Vf. auf SCHMIDT und SNODGRASS (Bull. Nr. 11. Engin. Exper. Stat., Univ. of Illinois). Diese haben unter anderem festgestellt, daß die chemische Zus. solcher Ansätze nur insofern den Verlust beeinflußt, als sie auf die Struktur wirkt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 3—4. 15/1. 1908. [13/11. 1907.] Sydney.)

XII. 1. 67

- V. Hölbling u. J. Preiß, Anorganisch-chemische Großindustrie. Bericht über die Fortschritte auf den Hauptgebieten. (Chem. Ind. 31. 57—66. 15/1. 83—96. 1/2. 120—34. 15/2. Wien.)

 BLOCH.
- P. Rohland, Über den Estrichgips. Erwiderung an D'Ans (vergl. Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1852; C. 1907. II. 1762). (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 108. 17/1. Stuttgart. Inst. für Elektrochemie und technische Chemie der Techn. Hochschule.)

 Busch.

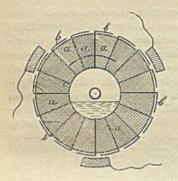


Fig. 22.

W. Ishewski, Ein neues System elektrischer Schmelzöfen für Stahl. Das Neue dieses Systems besteht in Anwendung von Hochspannungsströmen (250 Volt) und der Oxyde, resp. Silicate der Erdalkalimetalle als Stromleiter. Der vom Vf. konstruierte und erprobte Ofen hat die Form eines rotierenden Zylinders (Fig. 22) und ist aus einzelnen Chamotte-, resp. Dinassteinen a zusammengebaut, welche durch dünne Eisenelektroden b voneinander getrennt sind. Um die innere Belegung dieses Ofens leitend zu machen, muß sie durch eine Gasflamme vorher angewärmt werden. Erst dann wird der Strom durchgeleitet u. der Ofen allmählich mit dem zu schmelzenden Material beschickt. (Revue de Métallurgie 5. 38

bis 47. 24/1.; Russ. Sep. Ekaterinoslaw 1907; DRP. 187089.) v. ZAWIDZKI.

- Guy D. Bengough und O. F. Hudson, Die Heißbearbeitung von Kupfer-Zink-Legierungen. I. Teil. Münzmetall. Vff. untersuchten die Wrkg. verschieden langen Ausglühens bei verschiedenen Temperaturen auf die mechanischen Eigenschaften und die Mikrostruktur von gewalztem Münzmetall (ca. 40%, Zn und 60%, Cu). Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 43—52. 31/1. 1908. [13/11.* 1907].) GROSCHUFF.
- C. A. Crampton und L. M. Tolman, Eine Untersuchung der Veränderungen, die beim Lagern von Branntwein in Holzfässern auftreten. Einzelheiten über die einen Zeitraum von 10 Jahren umfassenden, mit einer großen Menge von Material ausgeführten Verss. sind aus dem Original zu ersehen. Die Unters. führte zu den folgenden Ergebnissen:

Bei in geeigneter Weise gelagerten Branntweinen bestehen wichtige Beziehungen zwischen dem Säuregehalt, Estergehalt, dem Gehalt an Trockensubstanz, der Färbung, durch welche solche Branntweine sich von künstlichen Gemischen und jungen Branntweinen unterscheiden. Alle Inhaltsstoffe erleiden im Verlaufe des Alterungsprozesses Veränderungen, die zusammen die Reife des Branntweins herbeiführen. Der Gehalt des reifen Branntweins an höheren Alkoholen steigert sich nur in dem Maße, wie die Konzentration zugenommen hat. Im Säure- und Estergehalt tritt nach 3-4 Jahren ein Gleichgewichtszustand ein, der dann erhalten bleibt. Das charakteristische Aroma des amerikanischen Wiskey wird fast ausschließlich durch die angekohlten Fässer hervorgerufen, in denen dieser Branntwein lagert. Reisbranntweine haben einen höheren Gehalt an Trockensubstanz, SS., Estern etc., als "Bourbon whiskies" (Branntweine aus indischem Korn). Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß die ersteren den Alterungsprozeß fast immer in geheizten, die letzteren in ungeheizten Lagerräumen durchmachen. Die Geschmacks-

verbesserung der in angekohlten Fässern lagernden Branntweine nach dem vierten Jahre wird hauptsächlich durch die Veränderung der Konzentration hervorgerufen. Das ölige Aussehen eines reifen Branntweins wird durch aus der angekohlten Packung stammende Extraktivstoffe bedingt, da dieses Aussehen den Branntweinen fast vollkommen fehlt, die in nicht angekohlten Fässern gelagert haben. Das Charakteristische des Wiskeys (the "body") wird hauptsächlich durch die aus dem Holze stammenden Extraktivstoffe hervorgerufen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 98—136. Lab. of the Bureau of Internal Revenue.)

Halvor Breda, Verfahren zur Extraktion von Fetten. Zur Abscheidung des Fettes aus Gemischen, besonders aus solchen, die Seifen, Salze etc. enthalten, empfiehlt Vf. statt des bereits benutzten Acetons die höheren Homologen desselben, Kp. 67-170°, die, verhältnismäßig billig, bei ihrer geringeren Flüchtigkeit auch weniger Verluste bedingen. Je höheres Molekulargewicht u. Kp. das betreffende Keton besitzt, um so rascher und vorteilhafter ist die Extraktion. Die höheren Ketone geben keine Emulsionen mit den Seifen und bilden auch keine die Filtrationen erschwerenden gelatinösen Massen. Sie halten auch im Gegensatz zum Aceton keine größeren Mengen von Seife und Salzen in Lsg. zurück; während z. B. bei Anwendung von Aceton im l. der Leg., auf Na₂CO₈ berechnet, 188 mg zurückblieben, sank diese Menge bei Ersatz des Acetons zum Teil durch ein höher sd. Keton, bezw. durch ein Ketongemisch auf 23 mg. Die Extraktion kann in der Kälte wie in der Wärme vorgenommen werden, je nachdem höher oder niedriger siedende Ketone zur Verwendung gelangen, da die höheren Homologen des Acetons z. B. bei hoher Temperatur vollständig das ganze Gemisch von Fett, Seife und Salz lösen. Man kann auch in vielen Fällen einen Teil der Ketone durch einen KW.-stoff, Kp. 85°, ersetzen, wodurch man die Lösungsfähigkeit der niedriger siedenden Ketone erhöhen kann. (Les Corps Gras industriels 34. 226. 15/2.) ROTH-Cöthen.

Röhmer, Kondensierte Milch und Milchpulver. Bericht über die Verff. zur Herst. von solchen. (Milch-Ztg. 37. 63-65. 8/2.)

BLOCH.

Carl G. Schwalbe, Teerfarbenfabrikation und Farbenchemie. Bericht über Fortschritte auf diesen Gebieten. (Chem.-Ztg. 32. 17—19. 4/1. 121—24. 5/2. Darmstadt.)

BLOCH.

W. Massot, Faser- und Spinnstoffe. Bericht über den Stand im Jahre 1907. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 340-54. 21/2.)

BLOCH.

Allister Maclean Wright, Selbstentzündung gewisser Wollsorten. In seinem Berichte über den Brand eines Wollschiffes gibt Friswell (Exhibit. Nr. 25, Gov. of New Zealand) an, daß es sich um cross-bred pelt washings gehandelt habe. Vf. hatte nun Gelegenheit, einen Brand dieser Wollsorte zu beobachten. Flammen zeigten sich dabei nicht, wohl aber ein stechender Brandgeruch. Äußerlich war dem Haufen nichts anzusehen, in seinem Inneren dagegen befand sich eine verkohlte, rauchende, halbfeste M. — Vf. untersuchte die verschiedenen Wollsorten auf ihren Feuchtigkeits- und Fettgehalt und führt die Resultate in einer Tabelle an. Ferner stellt er fest, daß gewöhnliche trockene Wolle an der Luft Feuchtigkeit leicht anzieht, oben genannte Wolle tut dies aber nur schwach. Zwischen half-bred slipe und cross-bred pelt washings war in dieser Beziehung der Unterschied folgender: Erstere Sorte nahm in 3 Stunden 8,6%, in 8 Stunden 13,05% und in 24 Stunden 14,42% Feuchtigkeit auf, letztere in denselben Zeiten 4,07, 5,32,5,88%. Der F. des Fettes der letzteren war 38,7% und enthielt 12,3% freie Fett-

säuren. Wahrscheinlich ist die Entzündung auf das sich leicht oxydierende Fett dieser Wollsorte zurückzuführen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 3. 15/1. 1908. [13/11. 1907.] Sydney.)

HEIDUSCHKA.

M. M. Richter, Explosionen in der Aluminiumbronzeindustrie. (Vgl. Chem.-Ztg. 30. 324; 31. 1255; C. 1906. I. 1582 u. 1908. I. 565; STOCKMEYER, Chem.-Ztg. 30. 385. 951; C. 1906. I. 1806; II. 1588; EDELMANN, Chem.-Ztg. 30. 925; C. 1906. I. 1536.) Die mehrfach festgestellte Tatsache, daß Al in Form von Draht u. Blech, wie auch Staub, sich an der Oberfläche wie ein Oxyd verhalte, kann als Stütze für die Theorie des Vfs. gelten, da Oxyde als elektrisch nichtleitend bekannt sind. Es können auch weitere elektrische Erregungen im Inneren der Maschine eintreten zwischen dem Al, O, und den Borsten und dem Al, O, und dem Eisen der Maschine. Al-Staub, mit 4-5% trockenem Al, O, vermischt, leitet nicht mehr und gibt in der Poliermühle Spannungen bis 3000 Volt. Die drei Elektrizitätsquellen sind also Borsten-, Riemenelektrizität und Erregungen des Oxyds. - Bei Zugabe von W. (zwecks Prüfung der Wirkungsweise der Feuchtigkeit) geht die Zers. der Aluminiumbronze nach 2Al + 6H₀O = Al₀(OH)₆ + 6H yor sich; es konnte jedoch nur etwa die Hälfte des erwarteten H nachgewiesen werden; solche niedrige H-Mengen bilden aber kaum explosive Gemische, doch bildet H nach ENGLER (Chem.-Ztg. 31. 358; C. 1907. I. 1374) auch in geringen Mengen ein die Explosion begünstigendes Moment. Die Frage, ob hier eine reine Staub- oder kombinierte Gas-Staub-Explosion vorliegt, muß aber zurücktreten vor der Frage nach der Zündung. (Chem.-Ztg. 32. 136. 8/2. Karlsruhe.) BLOCH.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 193913 vom 22/12. 1906. [8/1. 1908.]

Karl Scholvien, Mühlhausen i. Thür., Verfahren zur Herstellung milchsäurehaltiger Biere. Man hat bereits Maische oder Bierwürze mit Milchsäurebakterien
angesäuert und hierauf die Milchsäurebakterien durch Temperaturerhöhung oder
Kochen abgetötet, so daß dieselben keine S. mehr bei der darauffolgenden Hefengärung bilden können. Durch das Abtöten der Milchsäurebakterien durch Kochen
etc. werden aber die entwickelten Aromastoffe verändert, bezw. sie gehen verloren.
Dies soll nun dadurch verhindert werden, daß die Milchsäurebakterien (vorzugsweise Bacillus Delbrücki) nach Erlangung des erstrebten Milchsäuregrades nicht
mehr abgetötet, sondern in ihrer Säuerungstätigkeit durch Abkühlung (auf
etwa 8°) unterbrochen werden, worauf die gesäuerte Würze mit untergäriger
Hefe angestellt und weiter behandelt wird. Durch die Abkühlung der Würze auf
die Anstelltemperatur für untergärige Biere, sowie durch sofortiges Einsetzen der
Untergärung werden die Milchsäurebakterien derartig geschwächt, daß die keine
oder nur solch geringe Mengen Milchsäure erzeugen, daß diese praktisch bedeutungslos sind.

Kl. 6c. Nr. 195235 vom 30/5. 1906. [10/2. 1908].

Emile Barbet, Paris, Verfahren zur Entschwefelung mittels schweftiger Säure aseptisch gemachter Fruchtsäfte. Dieses Verf. besteht im wesentlichen darin, daß der geschwefelte und zweckmäßig erwärmte Saft über Platten einer Kolonne herabsließen gelassen wird, in deren oberem Teile eine Luftpumpe eine Luftverdünnung erzeugt, mittels welcher ein Luftstrom unten in die Kolonne ein- und durch

den in der Kolonne herabfließenden Saft hindurchgesaugt, sowie die schweflige S. aus diesem verdrängt wird.

Kl. 81. Nr. 193738 vom 13/1. 1907. [3/1. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 190140 vom 29/12. 1906; vgl. frühere Zus.-Patente Nr. 191878 u. 191887; vgl. S. 182-83.)

Max Haase, Berlin, Alkalisuperoxydpatrone. An Stelle des bisher benutzten zerbrechlichen Stearins soll nun eine Hülse aus Blech oder Glas oder einem sonstigen von Alkalisuperoxyd nicht angreifbaren Stoffe, welche durch einen Stöpsel aus Stearin, Paraffin, Wachs oder einem anderen wasserundurchlässigen, bei gewöhnlicher Temperatur festen, aber bei einer Temperatur von 100° und darunter schmelzendem Stoff verschlossen wird, zur Aufnahme des Alkalisuperoxyds dienen.

Kl. 8i. Nr. 193739 vom 27/4. 1907. [4/1. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 190140 vom 29/12. 1906; vgl. vorstehend.)

Max Haase, Berlin, Alkalisuperoxydpatrone. An Stelle des sich mit dem aus der Zers. des Alkalisuperoxyds mit dem Waschwasser herrührenden Alkalihydrat

verseifenden Stearins soll nun ein anderer sich in gleicher Weise verhaltender, d. h. mit dem entstehenden Alkali ebenfalls eine Seife oder ein Salz ergebender Stoff, beispielsweise *Harz*, zur Herst. der Patrone verwendet werden.

Kl. 12₀. Nr. 193189 vom 17/7. 1906. [21/12. 1907.]

Ferdinand Ulzer und Jaroslav Batik, Wien, Versahren zur Herstellung von Phosphorsäureestern aus den Diglyceriden von Fettsäuren oder Brom- oder Jodsettsäuren und Phosphorpentoxyd. Das Vers. zur Herst. von Phosphorsäureestern aus den Diglyceriden von Fettsäuren oder von Brom- oder Jodsettsäuren u. Phosphorpentoxyd ist dadurch gekennzeichnet, daß die Rk. in Ggw. von W. durchgeführt wird, indem man zweckmäßig 2 Mol. Diglycerid und 1 Mol. Phosphorpentoxyd vermischt, das zur Rk. nötige W. (zweckmäßig 1 Mol.) unter Rühren und eventueller Kühlung nach und nach zutropst u. hierauf, wenn nötig, noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Man gewinnt so z. B. glatt aus Distearin und Phosphorpentoxyd die Distearylglycerinphosphorsäure nach der Gleichung:

$$2C_{8}H_{5} \underbrace{ \begin{matrix} 0 \cdot CO \cdot C_{17}H_{96} \\ 0 \cdot CO \cdot C_{17}H_{86} \\ 0H \end{matrix}} + P_{9}O_{6} + H_{9}O = 2C_{8}H_{5} \underbrace{ \begin{matrix} 0 \cdot CO \cdot C_{17}H_{86} \\ 0 \cdot CO \cdot C_{17}H_{86} \\ 0 \cdot PO(OH)_{3} \end{matrix}$$

Distearylglycerinphosphorsäure ist eine feste, fettähnliche M., F. 58,5°. — Dioleinglycerinphosphorsäure ist ein bräunliches Öl. — Dibromstearylglycerinphosphorsäure, C₃H₅<0.CO·C₁H₅₂Br₂)₂, wird aus Dibromstearinsäurediglycerid gewonnen und stellt eine bräunliche, butterähnliche M. von der Säurezahl 109,3 und der Verseifungszahl 218,6 dar. Die analog der Bromverb. dargestellte Dijodstearylglycerinphosphorsäure stellt eine braune Fettmasse von der Säurezahl 92,7 und der Verseifungszahl 185,4 dar. Das Diglycerid der Dibromstearinsäure wird in der Weise dargestellt, daß in Eis gekühltes Diolein eine Lsg. von Brom in Tetrachlorkohlenstoff langsam unter ständigem Umrühren zugetropft wird. Das Diglycerid der Dijodstearinsäure wird aus Dijodstearinsäure u. Glycerin durch Erhitzen im Vakuum dargestellt.

Kl. 12_o. Nr. 193219 vom 15/11. 1906. [20/12. 1907].

Alexander Klein, Berlin, Verfahren zur Darstellung eines Jod und Quecksilber enthaltenden Cantharidinsäurederivats. Das Verf. zur Darst. eines Jod und Queck-

silber enthaltenden Cantharidinsäurederivats ist dadurch gekennzeichnet, daß man neutralisierte Cantharidinsäure oder an deren Stelle Cantharidentinktur mit einem großen Überschuß von Quecksilberchlorid und gepulvertem Jod in der Hitze behandelt und das Reaktionsprod. von dem freien ungebundenen Jod befreit. Nach dem Ausschütteln mit Sulfit entsteht ein dicker, gelblichweißer Nd. von Quecksilber-Jodcantharidinat. Er kann trocken oder noch feucht, in Alkohol und anderen Arzneiträgern verteilt, in der Veterinärpraxis als Mittel gegen Knochenneubildungen u. dgl. Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 193301 vom 6/5. 1906. [7/1. 1908].

J. Basler & Cie., Basel, Verfahren zur Darstellung der Oxalsäureester des Isoborneols. Es wurde gefunden, daß Camphen sich mit wasserfreier Oxalsäure direkt und ohne B. von Nebenprodd. zu Oxalsäureestern des Isoborneols kondensiert. Die Kondensation des Camphens mit wasserfreier Oxalsäure kann mit und ohne Lösungsmittel, wie Aceton, ebenso mit oder ohne Kondensationsmittel, wie Schwefel-

säure oder Phosphorsäure, vollzogen werden.

Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von neutralem und saurem Oxalsäureisoborneolester. Der neutrale Ester krystallisiert aus A. in farblosen und geruchlosen Nädelchen, F. 113—114°. Der saure Ester konnte nicht krystallisiert erhalten werden, beim Destillieren mit Wasserdampf zerfällt er in Camphen und Oxalsäure. Der saure Oxalsäureisobornylester wird sehr leicht verseift; so mit Ätzalkali schon in der Kälte, mit Kalk oder Barythydrat beim Kochen. Der neutrale Oxalsäureisobornylester wird durch kräftiges Umrühren mit Natronlauge in der Wärme, sowie durch Kochen mit Barythydrat oder Kalkmilch, in Isoborneol und Oxalsäure gespalten. Die Ausbeuten an Isoborneol sind fast quantitativ. Die Oxalsäureregeneration verläuft ebenfalls sehr leicht und glatt.

Kl. 12°. Nr. 193509 vom 2/7. 1905. [8/1. 1908].

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., Grünau b. Berlin, Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten. Es wurde gefunden, daß man die halbsauren Salze, z. B. das Natriumbisulfat, direkt auf Natriumformiat ohne vorherige Mischung desselben mit Ameisensäure wirken lassen kann, ohne eine Zerstörung der Ameisensäure befürchten zu müssen. Technisches ameisensaures Natrium wird mit feingepulvertem Natriumbisulfat (90%) innig gemischt und das Gemenge in einer Retorte, die vorteilhaft mit Rührer versehen ist, erhitzt. Es destilliert Ameisensäure in einer Konzentration von 97—98% über. In der Retorte bleibt ein ganz lockeres Pulver von wasserfreiem Natriumsulfat zurück, weshalb man auch auf einen Rührer verzichten kann.

Kl. 12_o. Nr. 193542 vom 25/4. 1906. [8/1. 1908].

Kuratorium der Georg u. Franziska Speyerschen Studienstiftung, Frankfurt a/M., Verfahren zur Darstellung von Derivaten der p-Aminophenylarsinsäure. Das Verf. zur Darst. von Derivaten der p-Aminophenylarsinsäure ist dadurch gekennzeichnet, daß man Aldehyde mit oder ohne Kondensationsmittel auf die p-Aminophenylarsinsäure einwirken läßt. Die Ausführung des Verf., zu dem sich Fettaldebyde, z. B. Formaldebyd, besonders aber aromatische Aldehyde und deren Substitutionsprodd. (wie z. B. Benzaldehyd, o-, m- u. p-Oxybenzaldehyd, Resorcylund Phloroglucinaldehyd, Naphthaldehyd und dessen Sulfosäure, Dimethylaminobenzaldehyd und dessen Sulfosäure, Furfurol etc) eignen, kann nach den üblichen Methoden entweder durch Erwärmen ohne Lösungsmittel oder auch in wss. oder alkoh. Lsg., event. unter Zusatz von Salzsäure, Natriumacetat oder Chlornatrium erfolgen. Bei Ggw. von Mineralsäure werden vielfach Salze der zugrunde liegen-

den Azomethinverbb. erhalten. Das Kondensationsprod. aus p-Oxybenzaldehyd und p-Aminophenylarsinsäure ist ein gelbes Krystallpulver, in Ä. unl., in W. u. A. wl. In kochendem W. löst sich der Körper unter Zerfall in die Komponenten auf, beim Erkalten der wss. Lsg. findet Wiedervereinigung der Spaltungsprodd. und Wiederabscheidung des Kondensationsprod. statt. Die Salze, in welche auch das freie Kondensationsprod. durch direkte Einw. von SS. übergeht, sind gleichfalls gelb gegefärbt und in W. leichter 1. als das Kondensationsprod. In Soda sind Kondensationsprodd. und Salze 11. Konz. Alkalien bewirken eine Spaltung in die Komponenten. Die Azomethinverb. aus Dimethylaminobenzaldehyd ist orangerot, diejenige aus Resorcylaldehyd lebhaft gelb.

Kl. 12 o. Nr. 193543 vom 13/9. 1906. [9/1. 1908]. (Zus.-Pat. zu Nr. 190788 vom 8/5. 1908; vgl. C. 1908. I. 685.)

Hermann Pauly, Würzburg, Verfahren zur Darstellung des cyclischen Kohlensäureesters von Protocatechualdehyd. Die Abänderung des durch Pat. 190788 geschützten Verf. zur Darst. des cyclischen Kohlensäureesters vom Protocatechualdehyd besteht darin, daß man Dichlorpiperonal nicht mit den gemäß dem Hauptpatent zu verwendenden wasserfreien SS., die durch Anhydrisierung oder Zers. W. abgeben, sondern mit konz. Schwefelsäure behandelt.

Kl. 12p. Nr. 193350 vom 3/11. 1904. [21/12. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Aminooxyderivaten des Phenylnaphtimidazols. Als Ausgangsmaterial dienen diejenigen Diaminonaphtholsulfosäuren, welche aus Aminonaphtholsulfosäuren erhalten werden, indem man diejenigen Monoazofarbstoffe reduziert, die durch Kombination einer Aminonaphtholsulfosäure mit einer Diazoverb. in saurer Lsg. entstehen. Auf diese o-Diaminonaphtholsulfosäuren läßt man Nitrobenzaldehyd oder dessen Derivate einwirken, führt die entstandenen Nitrobenzylidenverbb. in Nitrophenylnaphthylimidazole über und reduziert die in dem Phenylrest sich befindende Nitrogruppe. Dabei hat sich gezeigt, daß die B. der Imidazolbase aus der Benzylidenverb. der o-Diaminonaphtholsulfosäure sehr leicht schon beim Kochen in saurer Lsg. stattfindet; diese glatte B. des Imidazolderivates war um so überraschender, als das Benzyliden-o-naphthylendiamin selbst von schwachen Oxydationsmitteln nicht angegriffen wird u. erst durch Einw. von Brom in alkal. Lsg. in der Wärme in die Anhydrobase übergeführt werden kann. 1,2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure gibt mit m-Nitrobenzaldehyd eine Nitrobenzylidenverbindung, die beim Kochen mit Salzsäure m-Nitrophenyloxynaphthimidazolsulfosäure (I.) liefert. Diese ist unl. in k. W., wl. in h. W., ll. in verd. wss. fixen oder kohlensauren Alkalien, durch SS. wieder fallbar. Bei der Reduktion mit Eisen u. Essigsäure entsteht m-Aminophenyloxynaphthimidazolsulfosäure, ll. in verd. Alkalien, durch Mineralsäuren oder Essigsäure wieder fällbar; die alkal. Lsg. gibt mit Diazoverbb. substantive Baumwollfarbstoffe von gelbroter bis blauroter Nuance, die sich auf der Faser diazotieren und entwickeln lassen.

Die aus 1,8-Aminonaphthol-4-sulfosäure gewonnene 1,2-Diamino-8-naphthol-4-

sulfosäure gibt mit m-Nitrobenzaldehyd ein Imidazol, ein in W. wl. graugelbes Pulver, das bei der Reduktion mit Eisen u. Salzsäure 3-Aminophenyl-8-oxy-4-sulfo-1,2-naphthimidazol liefert, ein schwach gefärbtes Pulver (aus Natriumacetatlsg. umkrystallisiert), wl. in W., ll. in h. Natriumacetatlsg., sll. in Sodalsg. u. wl. in Salzsäure. — Die aus 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure darstellbare 1,2-Diamino-8-napthol-3,6-disulfosäure liefert ein Nitroimidazol (gelbbraunes Pulver, l. in W. mit gelber Farbe, die durch Alkali intensiver wird), das bei der Reduktion in 4-Aminophenyl-8-oxy-3,6 disulfo-1,2-naphthimidazol übergeht, ein braunes Pulver, zll. in W., sll. in Alkalien. — Aus 1,2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure und 3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd-6-sulfosäure gewinnt man nach Reduktion des entstehenden Kondensationsprod. durch Eisenchlorür 3-Amino-4-dimethylamino-6-sulfophenyl-5-oxy-7-sulfo-1,2-naphthimidazol, ein braunes Pulver, sll. in W. — In der Patentschrift ist noch erwähnt, daß die Nitrotriazinsulfosäure (II.) bei der Reduktion ohne Spaltung des Triazinringes die entsprechende Aminotriazinsulfosäure gibt, die den für Aminotriazine charakteristischen süßen Geschmack aufweist.

Kl. 12p. Nr. 193446 vom 29/6. 1906. [2/1. 1908].

Alfred Einhorn, München, Verfahren zur Darstellung von C,C-Dialkylbarbitursäuren. Es wurde gefunden, daß man die tetrasubstituierten Diureide der Dialkylmalonsäuren (I. R bedeutet Alkyl oder Aryl) und die man durch Einwirkung der Dialkylmalonylchloride auf asymmetrische disubstituierte Harnstoffe herstellen kann, sich durch saure Kondensationsmittel in Dialkylbarbitursäuren überführen lassen. Der Diäthylmalonyltetramethyldiharnstoff (II.) krystallisiert aus h. W. in

$$I. \xrightarrow{\text{Alkyl.}} C \xleftarrow{\text{CO·NH·CO·N} < \underset{\text{R}}{R}} C \circ \text{NH·CO·N} \circ \text{N} \overset{\text{R}}{\underset{\text{CO·NH·CO·N(CH_3)_s}}{}} II. \xrightarrow{\text{C_3H_5}} C \circ \text{CO·NH·CO·N(CH_3)_s}$$

kleinen, weißen Krystallen vom F. 158°. — Diäthylmalonyltetraäthyldiharnstoff krystallisiert aus W. in Nadeln, die bei 125—126° schm. Durch mehrstündiges Erhitzen des asymmetrischen Phenylmethylharnstoffs mit Diäthylmalonylchlorid auf 100 his 120° und Krystallisation aus verd. A. gewinnt man das bei 172° schm. Diäthylmalonyldimethyldiphenyldiureid. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Überführung dieser Harnstoffe in Diäthylbarbitursäure durch Einw. von konz. Schwefelsäure, Chlorzink oder tockenes Salzsäuregas.

Kl. 12p. Nr. 193447 vom 14/2. 1907. [28/12. 1907].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, Verfahren zur Darstellung von 2,4,6-Trioxypyrimidin und dessen 5-Mono- und Dialkylderivaten. Es wurde gefunden, daß die Estersäureureide der Malonsäure und der Alkylmalonsäuren von der allgemeinen Formel R₁>C< CO·NH·CO·NH₁, worin R₁ u. R₂ Wasserstoff oder Alkyl, R₃ ein Alkyl bedeutet, die Eigenschaft besitzen, mit alkal. Agenzien, wie Natronlauge, Kaliumcarbonat, Bariumhydroxyd, Ammoniak, Trinatriumphosphat, Natriumäthylat, unter Abspaltung von Alkohol und Ringschließung, in 2,4,6-Trioxypyrimidin (Barbitursäure), bezw. dessen 5-Mono- u. Dialkylderivate überzugehen. Das zur Darst. von 2,4,6-Trioxypyrimidin dienende Malonestersäureureid wird durch Einw. von Malonestersäurechlorid (Kp₁₅. 71°) auf mindestens 2 Mol. Harnstoff und Trennung des Reaktionsgemisches mit W. erhalten. Das Ureid krystallisiert in schönen Prismen vom F. 128° und ist ll. in A. und Essigester, wl. in k. W., Ä., Bzl., Lg. — Äthylmalonestersäureureid (aus Äthylmalonsäurechlorid und Harnstoff) schm. bei 133° und ist in W. wl.; es gibt beim Erhitzen mit Sodalsg. Monoäthyl-

barbitursäure, F. 191°. Zur Gewinnung von Diäthylbarbitursäure kann man gleich gut Diäthylmalonmethylestersäureureid (F. 115°) u. Diäthylmalonäthylestersäureureid (F. 85°) verwenden. Beide werden aus den entsprechenden Estersäurechloriden u. Harnstoff erhalten; ihre Löslichkeit in W. ist gering.

Kl. 12p. Nr. 193632 vom 14/2. 1907. [23/12. 1907].

Emil Scheitlin, Altstetten b. Zürich, Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon. Es wurde gefunden, daß 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolon sich durch Behandeln mit Natriumbisulfit glatt in seine Sulfo-aminoverb. überführen läßt. Die Rk. verläuft wie folgt:

$$R \cdot NO + 3NaHSO_8 = R \cdot N < H^{SO_8Na} + Na_2SO_4 + SO_5 + H_2O_5$$

Das erhaltene Prod. ist sofort ganz rein. Aus ihrer salzsauren, Kochsalz enthaltenden Lsg. setzt sich die Sulfaminoverb. in feinen Nädelchen ab, und die ganze Fl. gesteht bald zu einem dicken Krystallbrei. Die Krystalle sind weiß, im Schmelzröhrchen tritt bei etwa 140° eine Veränderung ein, wahrscheinlich infolge langsamer Umlagerung, erst bei 180-190° färbt sich der Körper blaubraun bis schwarz, und bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein. Gegen verd. Mineralsäuren ist die Sulfaminverb. in der Kälte recht beständig, in der Wärme (langsam bei 40-50° rasch auf dem Wasserbade) wird sie unter B. von schwefelsaurem Aminopyrazolon verseift. Konz. Schwefelsäure löst den Körper unter Gelbfärbung; bei mäßiger Wärme tritt keine Veränderung ein. Auf Zusatz von W. färbt sich die Fl. wie sehr verd. Permanganatlsg., ein Zeichen, daß sich schwefelsaures 4-Aminopyrazolon gebildet hat. Die Sulfaminoverb. gibt mit Eisenchloridlag, eine intensive orangerote Färbung, welche sich von derjenigen Färbung, welche man aus Aminopyrazolon u. Eisenchlorid erhält, scharf unterscheidet. Mit Alkalien bildet sich das Alkalisalz, welches in W. sll., in konz. Alkalilaugen unl. ist. In Kochsalzleg. ist das Sulfaminopyrazolon unl., in W. löst es sich sehr langsam und sehr schwer, ebenso in A., während es in den übrigen gebräuchlichen, organ. Lösungsmitteln unl. ist. Das Sulfaminopyrazolon soll als solches, sowie in Form seiner Salze als pharmazeutisches Präparat und in der Photographie Verwendung finden. Außerdem soll es als Ausgangsmaterial für die Darst. von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon und anderen Derivaten dienen, wobei in vielen Fällen die Isolierung des Prod. nicht einmal notwendig ist.

Kl. 12p. Nr. 193633 vom 21/2. 1907. [28/12. 1907].

Rudolf Bauer, München, Verfahren sur Darstellung von Isatin und seinen im Benzolkern monomethylierten Derivaten. Es wurde gefunden, daß sich Isatin und seine im Benzolkern monomethylierten Derivate herstellen lassen, wenn man konz. Schwefelsäure auf die substituierten Imidchloride der Oxalsäure vom Typus RN: CCl·CCl: NR (wobei R ein Phenyl- oder ein o-, m-, p-Tolylrest ist) in der Wärme einwirken läßt. Derartige Imidchloride können leicht erhalten werden aus Diphenyl-, bezw. Ditolyloxamid durch Kochen mit Phosphorpentachlorid in Bzl.- oder Toluollsg. Diphenyloxalimidchlorid ist von WALLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1065; 13. 527. 1. Abs.; 14. 740) dargestellt, aber nicht im reinen Zustand isoliert und analysiert worden. Es schm. bei 115°, gelbe Blättchen aus Lg. Di-o-tolyloxalimidchlorid ist dargestellt und analysiert von BISCHOFF (LIEBIGS Ann. 279. 181 ff.), gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 131°. Di-m-tolyloxalimidchlorid, gelbe Prismen (aus Gasolin), F. 72°. Di-p-tolyloxalimidchlorid, gelbe Blättchen (aus Lg.), F. 107°.

Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von o-Methyl-

isatin (nebenstehende Formel) aus Di-o-tolyloxalimidchlorid und konz. Schwefelsäure. o-Methylisatin sublimiert in langen roten Nadeln und krystallisiert aus A. oder W. in roten Krystallen; F. 266°; unl. in Bzl., Ä., Lg., swl. in Essigester, Chlf., W., A., Aceton, Eg.; ll. in Pyridin. Es

gibt die Indopheninrk. Sein Phenylhydrazon bildet goldgelbe Nadeln (aus A. mit etwas Eg.), F. 242°, l. in Eg. o-Methylisatoxim krystalliert aus A. in gelben Nadeln, F. 235°, l. in A., Aceton, Eg., wl. in W., unl. in Bzl.

Kl. 12 q. Nr. 193136 vom 5/12. 1906. [7/1. 1908].

Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. Die in üblicher Weise unter Verwendung von Mineralsäuren, bezw. organischen Oxysäuren (franz. Pat. 329982) als Kondensationsmittel für pharmazeutische u. Zwecke der Lackfabrikation dargestellten harzartigen Reaktionsprodd, aus Phenolen und Formaldehyd scheiden sich aus ihren Lsgg., wenn diese mit W. verd. werden, anstatt wie die natürlichen Harze milchartige Emulsionen zu bilden, in Flocken aus. Auch ist die Rk. zum Teil so stürmisch, daß sich ein erheblicher Teil des Phenols der Rk. entzieht, wodurch den Kondensationsprodd. ein schwer zu beseitigender u. umständliche Reinigungsweisen bedingender Phenolgeruch anhaftet. Diese u. andere Übelstände der bisherigen Arbeitsweise sollen nun dadurch vermieden werden, daß man in dem Phenol zunächst Harzsäuren oder Harze auflöst u. alsdann auf dieses Gemisch Formaldehyd in Ggw. einer S. in bekannter Weise einwirken läßt. Das aus Rohkresol u. Formaldehyd unter Beigabe von Kolophonium erhaltene Harz ist l. in Atzalkali, A., A., Aceton, h. Bzl. u. leichtem Campheröl, unl. in Soda, Terpentinöl, fetten Olen u. Bzn. Anstatt Kolophonium können Benzoe, Jalappenharz, Schellack, anstatt Rohkresol Carbolsäure, Eugenol, Guojacol, als Säuren Salzsäure u. andere SS. zur Herst. ähnlicher Harze Verwendung finden. Gleichgültig ist es, ob das Harz erst in Phenol aufgelöst u. dann Formaldehyd. und das Kondensationsmittel zur Einw. gebracht werden, ober ob die Auflösung des Harzes in der Formaldehyd-Phenolmischung erfolgt.

Kl. 12₄. Nr. 193166 vom 11/4, 1906. [7/1, 1908].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Amylamin. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß bei der bekannten Darst. von Amylamin durch trockene Dest. von Leucin (α -Aminoisobutylessigsäure), bezw. von Isoleucin (β , β '-Methyläthyl- α -aminopropionsäure) die Ausbeute wesentlich erhöht wird, wenn man die Dest. der Leucine im Vakuum ausführt. Je höher das Vakuum ist, und je schneller der Destillationsvorgang vor sich geht, desto höher ist die Ausbeute. Das aus Rohleucin (aus Eiweiß durch Kochen mit $40\,^{\circ}$ /oig. Schwefelsäure erhalten) gewonnene Destillat ist ein stark basisches Öl, das aus einem Gemenge der Amylamine besteht; das salzsaure Rohamylamin bildet eine hygroskopische, gelbgefärbte, in h. A. l. Krystallmasse, und zwar mindestens aus zwei Isomeren, nämlich dem Isoamylamin, CH_3 $CH_3 \cdot CH_4 \cdot CH_4 \cdot CH_4 \cdot NH_4$, und dem

aktiven Amylamin, CH₂>CH·CH₂·NH₂, bestehend. Tatsächlich dreht die Lsg. des rohen Chlorhydrats die Ebene des polarisierten Lichtes. Da aber bei der verhältnismäßig hohen Darstellungstemperatur zweifelsohne auch eine teilweise Racemisierung stattfindet, ist auch die entsprechende optisch-inaktive Form im Rohamylamin anzunehmen. Durch Behandlung mit Nitriten oder salpetriger S. geht aus dem Rohamylamin anzunehmen.

amylamin ein roher Amylalkohol hervor, der nach der Abscheidung durch Pottasche oder andere Alkalien zunächst bei 124—135° sd., dann aber durch Fraktionierung auf den Kp. von 127—132° gebracht werden kann. Je nach der Herkunft des verwendeten Rohleucins dreht dieser Amylalkohol mehr oder weniger links. Er enthält Isoamylalkohol und aktiven Amylalokol (Methyläthylcarbincarbinol) in der linksdrehenden wie racemischen Form.

Kl. 12q. Nr. 193448 vom 17/7. 1906. [4/1. 1908].

Fritz Ullmann, Berlin, Verfahren zur Herstellung von p-Nitrodiphenylamin und Derivaten desselben. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die 4-Nitrodiphenylamin-2-sulfosäure beim Behandeln mit Mineralsäuren unter gewöhnlichem Druck schon bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur sehr leicht die Sulfogruppe abspaltet und in das bekannte 4-Nitrodiphenylamin (gelbe Krystalle, F. 133°) übergeht, und daß sich in ähnlicher Weise auch die Substitutionsprodd. dieser Nitrodiphenylaminsulfosäure verhalten. So wird aus 4-Nitro-4'-aminodiphenylamin-2-sulfosäure (Pat. 86250; vgl. Ber. Disch. Chem. Ges. 29. Ref. 459 u. C. 96. II. 223) das bekannte 4-Nitro-4'-aminodiphenylamin in schönen, roten Nadeln, F. 211°, erhalten. — Das aus 4-Nitro-4'-methyl-3'-aminodiphenylamin-2-sulfosäure (leicht erhältlich aus p-Chlornitrobenzol-o-sulfosäure und m-Toluylendiamin) in gleicher Weise gewonnene Produkt krystallisiert aus h. Toluol in großen, gelbroten, glänzenden Nadeln, F. 168°. Die alkoh. orangegelbe Lsg. wird durch Zusatz von Kalilauge blutrot; engl. Schwefelsäure löst mit trüber, roter Farbe. — 4-Nitrophenyl-4'-tolylamin, aus 4-Nitro-4'-methyldiphenylamin-2-sulfosäure, aus Bzl. schöne gelbe Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer; l. in A., swl. in sd. Lg. - 4-Nitro-3'-chlordiphenylamin, aus 4-nitro-3'-chlordiphenylamin-2-sulfosaurem m-Chloranilin (aus Chlornitrobenzolsulfosäure u. m-Chloranilin, hellgelbe Nadeln, ll. in A., wl. in sd. W.), aus A. große, gelbe Blättchen, F. 1290, Il. in h. A. und Bzl. Die wenig gefärbte Lsg. in engl. Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Salpeter intensiv braungelb. - p-Nitro p'-oxydiphenylamin, aus Nitrooxydiphenylaminsulfosäure, rotbraune Nädelchen mit stahlblauem Reflex. - Die nach dem neuen Verf. erhältlichen Prodd. sollen in der Farbstoffindustrie Verwendung finden.

Kl. 12 q. Nr. 193449 vom 22/12. 1906. [3/1. 1908].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Cholin aus Lecithin. Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß bei Anwendung von Schwefelsäure beliebiger Konzentration an Stelle von Salzsäure die bekannte Abspaltung des Cholins aus dem Lecithin beim Erwärmen überraschend einfach und glatt verläuft, ohne die unangenehmen Begleiterscheinungen aufzuweisen, welche das Arbeiten mit Salzsäure sehr erschweren. Das über die Doppelverb. des Cholins mit Quecksilberchlorid gereinigte Prod. bildet nach dem Eindampfen der wss. Lsg. eine schwach gelbliche M., die beim Anreiben krystallinisch erstarrt, die zur Identifizierung in das Gold- u. Platindoppelsalz übergeführt werden kann. Ersteres schmilzt in Übereinstimmung mit den Briegerschen Angaben (Ptomaine, I. Berlin 1885) bei 263—264°, während letzteres den von SCHMIDT angegebenen F. von 230—231° hat.

Kl. 12q. Nr. 193800 vom 5/12. 1906. [4/1. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Methylthiosalicylsäure. Während G. MÜLLER (Inaug.-Diss. Zürich 1905, S. 27—28) beim Schütteln des Natriumsalzes der Dithiosalicylsäure, COOH. C₈H₄·S—S·C₈H₄·COOH, mit Dimethylsulfat in methylalkoholischer Lsg. unter ständiger Neutralisierung der Lsg. mit Soda und zeitweisem Erwärmen in mangel-

hafter Ausbeute den Dimethylester dieser S. erhielt, wird nun bei der Einw. methylierender Mittel, z. B. der Methylhalogenide oder der Methylester der Schwefelsäure, auf alkalische Lsgg. der Dithiosalicylsäure in der Wärme Methylthiosalicylsäure, C₆H₄·(COOH)¹·[S(CH₉)]², F. 168—169°, neben geringen Mengen des Methylesters derselben erhalten. Dieselbe soll zur Darst. von Schwefelfarbstoffen dienen.

Kl. 12q. Nr. 194365 vom 30/9. 1906. [20/1. 1908].

Alfred Einhorn, München, Verfahren zur Darstellung von Diamino- und alkylierten Diaminobenzoylalkaminen. Diese neuen, vor bekannten synthetischen lokalanästhesierenden Mitteln wie dem p-Aminobenzoesäurediäthylaminoäthanol (Novokain) durch bessere Wirkung ausgezeichneten, neutralreagierende Salze bildenden Alkaminester der m-p-Diaminobenzoesäure u. der alkylierten m-p-Diaminobenzoesäuren werden nun erhalten durch Veresterung der m-p Diamino- oder der alkylierten m-p-Diaminobenzoesäuren mit Alkaminen, oder durch Reduktion der m-p-Dinitro-, Aminonitro-, bezw. Alkylaminonitrobenzoesäurealkaminester, oder durch Umsetzung von m-p-Diamino- oder alkylierten m-p-Diaminobenzoesäurehalogenalkylestern mit sekundären Aminen, oder endlich durch Erhitzen der m-p-Diamino- oder alkylierten m-p-Diaminobenzoesäureester mit Alkaminen. m-p-Diaminobenzoyldiäthylaminoäthanol, aus m-p-Diaminobenzoesäure oder deren Methylester und Diäthylaminoäthanol durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade, Öl; Monochlorhydrat, aus absol. A. Nadeln, F. 163°; ll. in W. und neutral reagierend gegen Kongo oder Lackmus. Bei Verwendung des Methylesters der m-p-Diaminobenzoesäure findet zunächst eine Spaltung in A. u. S. statt. Denselben Alkaminester erhält man auch, wenn man den aus m-Nitro p-aminobenzoesäure und Äthylenchlorhydrin erhaltenen m-Nitro-p-aminobenzoesäurechloräthylester (aus A. bräunlichgelbe Nadeln oder Tafeln, F. 145-146°) mit Diäthylamin im Rohr auf 110-120° erhitzt (ölige mit Krystallen durchsetzte Krystallmasse) und das so erhaltene m-Nitro-paminobenzoyldiäthylaminoäthanol (gelbes Öl, salzsaures Salz aus A., gelbe Nadeln, F. 208°) mit Zinn u. Salzsäure reduziert.

Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man den aus m-p-Diaminobenzoesäure und Äthylenchlorhydrin erhaltenen m-p-Diaminobenzoesäurechloräthylester (aus Bzl.-Gasolin Nadeln, F. 80°) mit Diäthylamin im Rohr auf 110—120° oder den m-p-Diaminobenzoesäuremethylester mit Diäthylaminoäthanol im Ölbade auf 180—200° erhitzt und aus dem Reaktionsprod. die als Verunreinigungen darin enthaltenen nicht in Rk. getretenen Ausgangsmaterialen entfernt. m-Amino-p-dimethylaminobenzoyldiäthylaminoäthanol, durch Reduktion des aus m-Nitro-p-dimethylaminobenzoesäure oder deren Methylester u. Diäthylaminoäthanol erhaltenen m-Nitro-p-dimethylaminobenzoyldiäthylaminoäthanols (basisches gelbliches Öl), basisches Öl; Chlorhydrat, aus einem Gemisch von Essigäther u. A. Nädelchen, F. etwa 164°, ll. in W., reagiert neutral gegen Kongo u. Lackmus.

Kl. 12 q. Nr. 194748 vom 15/1. 1905. [28/1. 1908]. (Zus.-Pat. zu Nr. 179627 vom 27/11. 1904; vgl. früheres Zus.-Pat. zu Nr. 180291 und 180292; C. 1907. I. 1365.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern. Die wegen ihrer anästhesierenden Wrkg. wertvollen p-Aminobenzoesäurealkaminester lassen sich außer nach dem Verf. des Hauptpat. 179627 und dem des Zusatzes 180291 auch darstellen, indem man die p-Aminobenzoesäurehalogenalkylester mit sekundären Basen umsetzt. Die als Ausgangsprodd. dienenden p-Aminobenzoesäurehalogenalkylester gewinnt man entweder unmittelbar durch Veresterung der p-Aminobenzoesäure mit den Halogenhydrinen in Ggw. von Mineralsäuren, insbesondere konz. Schwefel-

säure oder durch Reduktion der p-Nitrobenzoesäurehalogenalkylester. So wird der p-Aminobenzoylchloräthanolester, aus verd. Ä. weiße Nädelchen, F. 86-87°, sowohl erhalten durch Reduktion des p-Nitrobenzoylchloräthanols (aus verd. A. Nädelchen, F. 56°, erhalten durch Erwärmen von Athylenchlorhydrin mit p-Nitrobenzoylchlorid) in alkoh. Lsg. mit Zinnchlorür, als auch durch Veresterung der p-Aminobenzoesäure mit Äthylenchlorhydrin. Aus dem so erhaltenen p-Aminobenzoylchloräthanol wird sodann durch Erhitzen mit Diäthylamin im Einschmelzrohr auf 100-110° das p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol, C₆H₄(NH₂)COO·CH₂·CH₂·N(C₂H₅)₂ (aus verd. A. Krystalle, F. 51°; Monochlorhydrat, F. 156°) gewonnen. In analoger Weise gewinnt man aus dem p-Aminobenzoylchloräthanol u. Piperidin das p-Aminobenzoylchioräthanol, F. 90°; Monochlorhydrat, F. 213°.

Das aus Propylenchlorhydrin, CH₅CH(OH)CH,Cl, und p-Nitrobenzoylchlorid durch Erhitzen auf dem Wasserbade erbaltene p-Nitrobenzoylchlorisopropanol (gelbbraunes Öl, Kp₁₇. 195—196°) liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in alkoh., salzsaurer Lsg. das p-Aminobenzoylchlorisopropanol, allmählich erstarrendes Öl, aus Lg. Nadeln, F. 69; Chlorhydrat, aus einem Gemisch von Essigäther und absol. A. feine Blättchen, F. 186°. — Das schon im Hauptpat. beschriebene p-Aminobenzoylpiperidopropanol (aus Lg. Nädelchen, F. 82°) wird durch Erhitzen von p-Aminobenzoesäurechlorisopropylester mit Piperidin im Rohr auf 100—120° erhalten. — Durch Reduktion des p-Nitrobenzoyldichlorpropanols (aus Methylalkohol Nadeln, F. 62°, erhalten durch Erhitzen von p-Nitrobenzoylchlorid und α-Dichlorhydrin im Ölbade auf 150—160°) wird das p-Aminobenzoyldichlorpropanol (Chlorhydrat aus Essigäther feine Kryställchen, F. 172°) gewonnen. Dies liefert beim Erhitzen mit Piperidin das p-Aminobenzoyldipiperidopropanol, erstarrendes Öl, aus verd. A. oder Bzl. prismatische Blättchen, F. 153°.

Kl. 12q. Nr. 194883 vom 4/8. 1906. [1/2. 1908].

Richard Wolffenstein, Berlin, und Oskar Böters, Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von hydroxylierten Nitroverbindungen der aromatischen Reihe. Dieses neue Verf. zur Darst. von Nitrophenolen beruht auf der Beobachtung, daß eine vorgängige Darst. der Phenole, bezw. die vorgängige Hydroxylierung der betreffenden aromatischen KW-stoffe nicht erforderlich ist, daß vielmehr der Eintritt der Phenolgruppe und der Nitrogruppe in einer Operation, die zudem sehr einfach ist, vorgenommen werden kann, wenn man die Nitrierung in Ggw. von Quecksilber, bezw. Quecksilberverbindungen vornimmt; so entsteht z. B. aus Benzol Nitrophenol, bezw. Pikrinsäure. Es erübrigt sich also auf diese Weise, aus dem Benzol erst vorgängig das Phenol darzustellen.

Die Rk. geht unter Entw. reichlicher Mengen nitroser Gase vor sich, indem der Sauerstoff, der zur B. der Hydroxylgruppe erforderlich ist, der Salpetersäure entnommen wird. Die Substitutionsprodd. des Benzols verhalten sich bei dieser Rk. gleich dem Benzol; so entsteht z. B. aus dem Toluol Trinitrokresol und Mononitrooxybenzoesäure. Die letztere S. entsteht auch bei der Nitrierung von Benzoesäure in Ggw. von Quecksilbernitrat, welche Rk. mit einer Salpetersäure von 1,35 spez. Gew. gut verläuft. Aus Chlorbenzol entsteht mit 50% g. Salpetersäure eine reichliche Menge Pikrinsäure neben Chlornitrophenol, aus Naphthalin entstehen ebenfalls unter Anwendung von 50% g. Salpetersäure neben Nitronaphthalin 12% Nitronaphthole. Die Ausbeuteergebnisse sind je nach der angewandten Menge und Konzentration der Salpetersäure sehr verschieden. Auch heterocyclische Verbb. mit aromatischen Ringen unterliegen der gleichen Rk. So bildet sich z. B. aus dem Chinolin ein Nitrooxychinolin von den charakteristischen Eigenschaften der Nitrooxychinoline, nämlich der Löslichkeit in Soda, der Ausfällbarkeit durch Essigsäure aus dieser Lsg., einer charakteristischen Eisenchloridfärbung etc. Die genauere

Konstitution dieses Nitrooxychinolins ist noch nicht erwiesen. Als ein Beispiel dafür, daß sich neben der Nitrogruppe auch zwei Hydroxylgruppen bei der Rk. einführen lassen, sei die Nitrierung des Anthrachinons erwähnt. Dieses liefert bei Anwendung der neuen Nitrierungsmethode einen charakteristischen tief blauen Farbstoff. Diese Farbstoff bildung tritt in der Anthrachinonreihe bekanntlich erst dann ein, wenn mindestens zwei Hydroxylgruppen in den Benzolkernen des Anthrachinons enthalten sind.

Kl. 12_q. Nr. 194884 vom 13/1. 1907. [1/2. 1908].

Georges Imbert und Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, Verfahren zur Darstellung von Phenylglycinester. Bei der bisherigen Darst. von Phenylglycinester aus Chloressigester und Anilin mußten auf 1 Mol. des Esters 2 Mol. Anilin verwendet werden, von welch letzteren 1 Mol. in Anilinchlorhydrat übergeht, so daß man also 1 Mol. Anilin ganz überflüssigerweise mit im Umlauf haben muß. Andere säurebindende Stoffe, z. B. Calciumcarbonat, an Stelle dieses einen Mol. Anilin in die Rk. einzuführen, erweist sich nicht als angängig, da die M. alsbald erstarrt, infolgedessen die Rk. nicht zu Ende geht. Die Verwendung eines Verdünnungsmittels ist daher angezeigt, als welches sich Wasser dadurch empfiehlt, daß es die entstehenden Metallchloride zu lösen imstande ist. Andererseits war aber zu befürchten, daß die Kondensation von Chloressigester und Anilin durch W. verhindert oder jedenfalls derartig verzögert werden würde, daß die Verseifung des Chloressigesters zu chloressigsaurem Salz - die tatsächlich zu beobachten ist - einen erheblichen Betrag angenommen hätte. Nun hat sich aber ergeben, daß die Rk. durch W. nicht schädlich beeinflußt wird. Es geliogt vielmehr, Phenylglycinester in guter Ausbeute und vorzüglicher Reinheit zu erzeugen, indem man äquimolekulare Mengen von Chloressigester, Anilin und eines geeigneten, säurebindenden Stoffes (anorganische Basen oder basisch wirkende Salze) in wässeriger Suspension miteinander erhitzt.

Kl. 21r. Nr. 194171 vom 10/4. 1906. [24/12. 1907].

Johann Lux, Wien, Verfahren zur Herstellung von Leuchtfäden aus Wolfram oder Molybdän für elektrische Glühlampen. Wenn man Wolfram- und Molybdänfäden wie Osmiumfäden durch Glühen von aus dem pulverförmigen Metall und einem organischen Bindemittel hergestellten Fäden mittels des durchgeschickten elektrischen Stromes herstellen will, so erhält man aus Wolframcarbid, bezw. Molybdäncarbid bestehende, d. h. Kohlenstoff enthaltende Fäden, die erst noch einem Entkohlungsprozeß unterworfen werden mußten. Um dies zu vermeiden, werden nun als Bindemittel für das pulverförmige Metall solche aromatische Stoffe benutzt, die sich, wie Campher, Pinenchlorhydrat etc., ohne Rückstand verflüchtigen. Dabei kann noch ein flüchtiges Lösungsmittel dieser Stoffe, wie z. B. Alkohol, zum Anrühren der Bindemittel mit dem pulverförmigen Metall zu Hilfe genommen werden. Sonst ist das Verf. das übliche: Pressen von Fäden aus der M. und Glühen unter Luftabschluß mittels hindurchgeschickten elektrischen Stromes.

Kl. 21 f. Nr. 194334 vom 17/2. 1907. [11/1. 1908].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, Aus Metalloxyd bestehende und mit einem Metallmantel umgebene Elektrode für Bogenlampen. Die neue Bogenlampenelektrode besteht aus dem vorzüglichen Lichtspender Titanoxyd (Rutil); da dieses aber nicht leitet, durch leitende Zusätze aber die Lichtstärke des Lichtbogens erheblich herabgesetzt werden würde, so wird das Titanoxyd in eine Metallhülse gebracht, indem es z. B. gepulvert in eine Eisenröhre gepreßt wird. Die Zündung wird auf irgend eine bekannte Weise bewirkt.

Kl. 21r. Nr. 194348 vom 25/7. 1905. [2/1. 1908].

Hans Kužel, Baden b. Wien, Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus den Metallen Chrom, Mangan, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Thorium, Zirkonium für elektrische Glühlampen. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die genannten, im kolloidalen Zustand z. B. durch Elekrolyte niedergeschlagenen Metalle, wenn man aus ihnen das mechanisch anhaftende W. durch vorsichtiges Auspressen, Absaugen, langsames Verdunsten oder eine Kombination dieser Vorgänge entfernt, äußerst homogene, plastische MM. bilden, die ohne jedes Bindemittel fest zusammenhängend bleiben, wie Ton durch Pressen, Drücken etc. in jede beliebige Form gebracht werden können u. beim langsamen Trocknen ohne wesentliches Schwinden u. ohne rissig zu werden, zu alabaster- bis beinharten MM, von dunkler Farbe, unmetallischem Aussehen, mit homogenem, dichtem Gefüge u. dementsprechend muscheligem Bruch erhärten. Dieselben MM. entstehen auch, wenn man trockene Hydro- oder Organosole, Gele oder gallertartige, amorphe Pulver der fraglichen Metalle mit W. oder Aceton, Glycerin, Chlf., Xylol verrührt oder knetet. Solche plastischen MM. sind imstande, ca. die Hälfte ihres Gewichtes an denselben Metallen in Form von feinem Staubpulver, entweder von vornherein durch die Darst. (z. B. elektrische Zerstäubung) oder mechanisch beigemengt, aufzunehmen, ohne daß ihre Plastizität erheblich vermindert wird. Dabei können auch verschiedene Metallkolloide oder Metallpulver angewendet werden, infolgedessen in der Endphase des Verf. Legierungen erhalten werden.

Werden aus solchen MM. durch Auspressen aus glatten, am besten in Edelstein gearbeiteten, minimalen (0,1-0,2 mm Durchmesser) Öffnungen Fäden geformt und diese nach dem Trocknen z. B. mittels des hindurchgeleiteten elektrischen Stromes im Vakuum oder in neutraler oder reduzierender Atmosphäre auf Weißglut erhitzt, so erhält man vollständig gleichmäßige Glühkörper, welche in der evakuierten oder mit neutralen Gasen gefüllten Birne eine wesentlich höhere Erhitzung als Osmium vertragen, infolge ihrer Gleichmäßigkeit eine hervorragend lange Lebensdauer besitzen und einen hohen Lichteffekt (mehr und weißeres Licht als Osmiumdrähte) ergeben. Zum Verbinden dieser Glühkörper mit den Fadenträgern, bezw. Einführungsdrähten werden dieselben plastischen MM. wie zu den Glühfäden selbst verwendet, indem man die etwas flüssiger gehaltene plastische M. ohne Zufügung eines Bindemittels auf die zu verbindenden Stellen aufträgt u. nach dem Trocknen entweder im Vakuum oder in neutraler Atmosphäre, am besten in Wasserstoff, auf Weißglut erhitzt. Die kolloidalen Metalle werden nach den Methoden von WRIGHT oder WEDEKIND oder BILLITZER oder nach der modifizierten BREDIGschen elektrischen Zerstäubungsmethode erhalten.

> Kl. 21f. Nr. 194890 vom 30/7. 1905. [27/1. 1908]. (Zus.-Pat. zu Nr. 194348 vom 25/7. 1905; vgl. vorstehend.)

Hans Kužel, Baden b. Wien, Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus kolloidalen, schwerschmelzbaren Metallen für elektrische Glühlampen. Wie die im Hauptpatent genannten Metalle lassen sich nun auch Bor und Silicium in ganz gleicher Weise zur Herst. von Glühfäden für elektrische Lampen verwenden; auch können Stickstoffverbindungen dieser Metalloide, z. B. Borstickstoff und Siliciumstickstoff, in kolloidalem oder höchst fein verteiltem Zustande den plastischen Massen beigemengt werden. Bei Erzeugung von Glühkörpern, welche aus mehreren Kolloiden oder aus Kolloiden und Pulvern hergestellt werden sollen, mengt man zunächst die Kolloide, z. B. die gel. Sole, bezw. suspendiert die Pulver gleichmäßig in den gel. Solen und dickt hierauf die Kolloide durch Abdampfen ein oder gelatiniert sie durch Hitze oder schlägt sie gemeinsam durch Elektrolyte nieder, wodurch eine innige Mischung der Bestandteile gesichert wird. Die so gewon-

nenen plastischen Massen und auch die des Hauptpatents glüht man nun in der Weise, daß man die aus ihnen erzeugten kolloidalen Körper nach dem Trocknen über 60° erhitzt, um sie leitend zu machen, und hierauf durch Hindurchleiten des elektrischen Stromes bei Abwesenheit von Gasen, welche die Substanz angreifen, am besten im Vakuum, allmählich auf höhere Temperatur bringt und schließlich zur Weißglut erhitzt.

Kl. 21f. Nr. 194891 vom 3/8. 1905. [27/1. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194348 vom 25/7. 1905; vgl. vorstehend.)

Hans Kuzel, Baden b. Wien, Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus kolloidalen, schwerschmelzbaren Metallen. Auch Platin, Osmium und Iridium lassen sich nun in ganz gleicher Weise und in allen Kombinationen wie nach dem Hauptund dem ersten Zusatzpatent zu Glühkörpern verarbeiten.

Kl. 21f. Nr. 194892 vom 3/8. 1905. [25/1. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194348 vom 25/7. 1905; vgl. vorstehend.)

Hans Kužel, Baden b. Wien, Verfahren zur Herstellung von Verbindungen zwischen Glühkörpern und Einführungsdrähten. Auch Bor und Silicium lassen sich nun in ganz gleicher Weise wie nach dem Hauptpatent und in allen Kombinationen wie dort zur Herst. der Verbb. zwischen Glühkörpern und Einführungsdrähten verwenden.

Kl. 21r. Nr. 194893 vom 20/1. 1906. [30/1. 1908].(Zus.-Pat. zu Nr. 194348 vom 25/7. 1905; vgl. vorstehend.)

Hans Kužel, Baden b. Wien, Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus kolloidalen, schwerschmelzbaren Metallen für elektrische Glühlampen. Auch Arsen oder Antimon lassen sich nun in kolloidalem oder staubförmigem Zustande den im Hauptpatent bei der Herstellung von Glühkörpern für elektrische Lampen benutzten plastischen Massen zusetzen; man kann aber statt oder neben Arsen und Antimon in reinem Zustande auch deren Sauerstoff- oder Schwefelverbb. in kolloidalem oder gewöhnlichem Zustande den nach dem Hauptpatent oder nach den Zus.-Patenten 194890 und 194891 erhaltenen plastischen Massen einverleiben; das Erhitzen auf Weißglut muß dann natürlich in einer reduzierenden Atmosphäre vorgenommen werden, und die plastischen Massen sollen dann keine Nitride vor Bor oder Silicium enthalten. Durch die Beigabe von Arsen und Antimon soll

Kl. 21f. Nr. 194707 vom 5/8. 1905. [14/1. 1908].

wandlung der elektrischen Energie in Licht gesichert werden.

die Schmelstemperatur der Glühkörper noch erhöht und eine noch günstigere Um-

Hans Kuzel, Baden b. Wien, Verfahren zur Herstellung von stromleitenden Verbindungen zwischen Glühkörpern aus Leitern erster Klasse, insbesondere Kohlenfäden und den stromzuführenden Teilen bei elektrischen Glühlampen. Als Lot zur Verb. der stromzuführenden Teile mit den Glühfäden sollen die hochschmelzenden Metallcarbide, bezw. ihre festen Lsgg. in überschüssigen Metallen, insbesondere die Kohlenstoffverbb. der höchstschmelzenden Metalle, wie z. B. Mangan, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Vanadium, Tantal, Niob, Titan, Thorium, Zirkonium, Nickel, Kobalt u. Eisen dienen. Alle diese Carbide haften in geschmolzenem Zustande fest an der Kohle u. bilden einen durch wiederholtes Eintauchen in das geschmolzene Carbid beliebig zu verstärkenden metallischen Überzug. Zur Herst. der fraglichen Verbb. kann man die betreffenden Carbide nach bekanntem Lötverf. in geschmolzenem Zustande auf die Lötstellen auf bringen, oder man verwandelt sie mit Hilfe eines Bindemittels in eine streichbare M., bringt diese auf die Ver-

bindungsstellen auf und erhitzt sie nach dem Trocknen in irgendeiner geeigneten Weise, event. unter Luftabschluß, sei es im Vakuum oder in Gasen oder Dämpfen, z. B. Leuchtgas, Wasserstoff, Stickstoff, Benzindampf etc., entweder auf gewöhnliche Weise oder mit Hilfe des elektrischen Stromes oder Lichtbogens, um durch Schmelzen oder Sintera des Lots eine Verb. zu bewirken.

Man kann auch das als Lot dienende Carbid erst während des Lötprozesses selbst erzeugen, indem man schwer schmelzbare Metalle in feinster Pulver- oder Staubform mit Kohlenstoff oder einer beim Erbitzen Kohlenstoff abgebenden Verb. mit einem Bindemittel zu einer streichbaren M. verarbeitet, diese auf die Verbindungsstelle aufträgt u. nach dem Trocknen behufs Lötung wie oben angegeben erbitzt.

Kl. 21r. Nr. 194349 vom 30/3. 1906. [11/1. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Glühlampen aus oxydhaltigem Thoriummetall mit oder ohne Beimengungen anderer schwer schmelzbarer Metalle. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß selbst das oxydhaltige (bis etwa 10 u. mehr % Oxydgehalt) Thorium eine so hohe Duktilität besitzt, daß es sich zu gleichmäßigen Drähten, Stäben und Bändern ziehen läßt, und besteht demgemäß darin, daß das oxydhaltige Metall durch einen Zieh- oder Walzprozeß in die Form des fertigen Glühfadens gebracht wird. Vorteilhaft wird aber das Metall zur Erzielung möglichster Homogenität noch vorher einem sorgfältigen Schmelzprozeß unterworfen, wobei auch alle fremden Bestandteile, die unterhalb der Schmelztemperatur des Thoriums flüchtig oder zerstäubbar sind, entfernt werden. Hierzu wird das Thorium am einfachsten durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes in einem Vakuumofen oder in einer indifferenten Atmosphäre längere Zeit im geschmolzenen Zustand erhalten. Nach einer besonderen Ausführungsform des neuen Verf. wird das oxydhaltige Metallpulver in einem Hohlkörper aus anderem ziehbaren Metall fest eingestampft und mit diesem zusammen einem Zieh- oder Walzprozeß unterworfen. Anstatt von Thorium allein, kann man auch von Gemengen des Thoriummetalls mit anderen schwer schwelzbaren Metallen, z. B. Wolframmetall oder Tantalmetall, ausgehen.

Kl. 21r. Nr. 194371 vom 6/9. 1906. [11/1. 1908].

Johann Lux, Wien, Verfahren der Behandlung von Metalleuchtkörpern zwecks Beurteilung ihrer Qualität. Die in Metalleuchtkörpern vorhandenen Stellen ungleichen Querschnitts, die den Gebrauchswert der Glühkörper stark beeinträchtigen, erkannte man bisher dadurch, daß man den Leuchtfaden im Vakuum durch den durchgehenden elektrischen Strom ganz kurze Zeit zum Glühen brachte, wobei dann die Stellen ungleichen Querschnitts durch Aufleuchten sichtbar, natürlich aber bei Unterbrechung des Stromes wieder unsichtbar wurden. Um sie nun dauernd sichtbar zu machen, werden nun die Tantal-, Wolfram- etc. Glühkörper in einer Atmosphäre, die mit den betreffenden Metallen in Rk. zu treten vermag, z. B. in einer solchen von Sauerstoff oder Luft, Schwefel oder von Halogenen ganz kurze Zeit durch die Einw. des elektrischen Stromes zum Glühen gebracht, wobei durch die Farbenänderung infolge der statifindenden Orydation (B. von Anlauffarben) schwächere Stellen des Leuchtkörpers dauernd erkennbar gemacht werden.

Kl. 21r. Nr. 194468 vom 22/7. 1906. [11/1. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Wolframverbindungen. Zur Herst. einer plastischen M., die eine dem Leim ähnliche Klebkraft besitzt und sieh leicht in für die Herst. elek-

XII. 1. 68

trischer Glühfäden verwendbare lange Fäden ziehen läßt, wird saures Ammonium-wolframat (wozu auch Ammoniummetawolframat gehört) trocken in einem vorteilhaft luftleer gemachten Kolben auf etwa 300° erhitzt, bis die M. eine graugrüne, beim Erkalten wieder verschwindende Farbe angenommen, bezw. bis eine Probe nicht mehr klar I. in W. ist. Mit h. W. oder nach kurzem Kochen in W. ergibt die M. eine zähe Paste, die wie Leim klebt und sich zu Fäden ziehen läßt.

Kl. 21r. Nr. 195030 vom 20/5. 1906. [25/1. 1908].

Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Berlin, Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Wolframverbindungen. Diese zur Herst. von elektrischen Glühfäden selbst oder als Bindemittel bei der Herst. solcher Fäden aus anderen plastischen Massen zu verwendende plastische M. wird erhalten, indem eine Lsg. von Wolframsäurehydrat in Ammoniak bis zur Ausscheidung von Krystallslittern gekocht wird, worauf diese längere Zeit, zweckmäßig auf 250° erhitzt werden. Kocht man diese Flitter weiter mit W., so verwandelt sich nach einiger Zeit plötzlich die ganze M. in einen zähen, plastischen Brei, der leicht mit oder ohne audere Zusätze zu Fäden gespritzt werden kann, und der nach dem Trocknen eine sehr feste Masse bildet. Wird diese fein zerrieben, so kann sie mit W. leicht wieder plastisch gemacht werden.

Kl. 21f. Nr. 194653 vom 12/8, 1905, [18/1, 1908].

Deutsche Gasglühlicht Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin, Verfahren zur Herstellung von Leuchtkörpern für elcktrische Glühlampen aus hitzebeständigen, unedlen Metallen, insbesondere aus Molybdän, Wolfram, Vanadium, Tantal. Um bei dem Verf. zur Entfernung des Kohlenstoffs aus den Robglühkörpern gem. Pat. 182683 (vgl. C. 1907. I. 1712) die Gefahr, den Faden zu verbrennen, auszuschließen, wird an Stelle der dort benutzten, Sauerstoff enthaltenden Glühatmosphäre nun eine solche aus Stickstoff und Wasserstoff, bezw. von Ammoniak benutzt, wodurch ebenfalls der Kohlenstoff entfernt wird. Besouders geeignet ist dieses Verf., um aus kohlenstoff haltigen Wolfram- und Molybdänfäden den Kohlenstoff zu entfernen.

Kl. 21r. Nr. 194894 vom 13/4. 1906. [28/1. 1908]. (Zus.-Pat. zu Nr. 193920 vom 12/9. 1905; vgl. S. 688.)

Johann Lux, Wien, Verfahren zur Herstellung besonders dünner Metallfäden für elektrische Glühfäden. Das Verf. des Hauptpat. wird nur dahin abgeändert, daß man an Stelle der schwerschmelzbaren Metalle, ihrer Oxyde oder Sulfide nun Mischungen dieser Stoffe verwendet, infolgedessen man Fäden aus den Legierungen der schwerschmelzbaren Metalle erhält.

Kl. 21r. Nr. 194896 vom 29/5, 1907, [29/1, 1908].

François Jean Planchon, Paris, Verfahren zur Herstellung von Metallfäden für Glühlampen. Um Glühfäden von möglichst gleichmäßiger Beschaffenheit zu erhalten, wird nun eine plastische M. verwendet, welche dadurch erhalten wird, daß aus einer Mischung einer wss., bezw. alkal. Lsg. eines Albuminoids (Gelatine, Casein etc.) mit Alkalivolframaten, -molybdaten, -uranaten, -titanaten oder -tantalaten Ndd. durch eine verd. S. ausgefällt werden, welche nach dem Waschen einzeln oder gemischt event. unter Beigabe eines Bindemittels mittels W. oder einer alkal. Lsg. in eine plastische M. umgewandelt, in bekannter Weise zu Glühfäden geformt und nach dem Trocknen und Erwärmen mittels des hindurchgeleiteten elektrischen Stromes auf hohe Temperatur gebracht werden. Die Verb. kann aber auch in einer alkal. Lsg. gelöst werden, wobei dieser Lsg. eine derartige Konsistenz erteilt wird, daß sie unter dem Einfluß des Eigengewichts oder infolge eines

Druckes durch eine Öffnung von bestimmtem Querschnitt aussließt. Der so erhaltene Faden wird in einer Leg. von verd. S. aufgefangen, welche durch Nd. den Faden in einen genügend widerstandsfähigen Faden umwandelt, worauf er in obiger Weise weiter behaudelt wird. An Stelle mit den genannten Alkalisalzen der Wolframsäure ete. können die Albuminoide auch mit einer Para- oder Metaverbindung von Wolfram-, Phosphorwolfram-, Phosphormolybdän-, Siliciumwolfram- oder Siliciummolybdänsäure gemischt werden.

Kl. 22a. Nr. 193451 vom 14/10. 1906. [4/1. 1908]. (Zus-Pat. zu Nr. 188909 vom 25/4. 1906; vgl. C. 1907. II. 1668.)

N. Sulzberger, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, die den Rest einer in Fetten vorkommenden Fettsäure enthalten. Den Fettfarben des Hauptpatentes überaus ähnliche Azofarbstoffe werden nun erhalten, wenn man nicht, wie dort, Verbb. anwendet, welche den Fettsäurerest in dem diazotierten Arylid enthalten, sondern daß man Diazokörper, welche keinen Fettsäurerest enthalten, mit Aminbasen, welche den Fettsäurerest enthalten, kuppelt. Diese Aminbasen müssen noch eine oder mehrere Amino- oder Oxygruppen, bzw. gleichzeitig Amino- u. Oxygruppen enthalten. Das neue Verf. bietet in einer Reihe von Fällen Vorteile, indem entweder die Ausgangsmaterialien leichter zugänglich sind, oder die B. des Farbstoffs schneller und vollstäudiger verläuft. Als Fettsäuren kommen die in den (natürlichen) Fetten vorkommenden in Betracht, so im wesentlichen die Stearinsäure, Palmitinsäure u. Ölsäure (u. ihre Gemische). Der Acidylrest einer derselben wird an Stelle eines Wasserstoffatoms in ein aromatisches Amin (Naphthylamin, Benzidin) eingeführt, das außerdem auch eine Amino- oder Oxygruppe (auch mehrere Amino- oder Oxygruppen) enthält. Und zwar ist es nicht notwendig, daß solche Amino- oder Oxygruppe (oder Gruppen) von vornherein gleich in dem Amin vorhanden sind zur Zeit, wo der Säurerest in dasselbe eingeführt wird, vielmehr können sie erst nach Einführung des Säurerestes in das Amin gebracht werden, so z. B. durch Nitrieren und Reduzieren des entstandenen Fettsäurearylids und im Falle, wo ein Oxyfettsäurearylid erwünscht ist, durch Ersatz der Amino- durch die Oxygruppe. Natürlich kann man aber auch gleich von einem Diamin oder Aminophenol (Aminonaphthol) ausgehen u. in dieses den gewünschten Fettsäurerest einführen, wodurch ein Oxy- (Amino-) Fettsäurearylid erhalten wird, das sich sofort mit einem Diazosalz zu dem gewünschten Azofettfarbstoff umsetzen wird. - Beschrieben sind eine Reihe von Farbstoffen aus p-Aminostearinsäureanilid (erhalten durch Nitrieren und Reduzieren des Stearinsäureanilids oder durch Verschmelzen von p-Phenylendiamin mit Stearinsäure), aus dem aus p-Aminophenol und Palmitinsäure gebildeten Oxyarylid, aus dem aus Benzidin und Palmitinsäure gebildeten Arylid, aus Naphthylaminpalmitat (farblose Krystalle) in Kombination mit Diazosalzen (Diazobenzolehlorid).

Kl. 22a. Nr. 193724 vom 31/10. 1906. [30/12. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen. Diese Oxyazofarbstoffe werden erhalten, wenn man die Diazoverbindungen von o-Aminooxysulfo- und carbonsäuren und Derivaten derselben mit 3-Oxy (1)-thionaphthen oder 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure oder deren Halogen-, Alkyloxy- und Alkylthioderivaten umsetzt. Die Carbonsäure reagiert mit den Diazoverbb. unter Abspaltung von Kohlensäure, so daß daraus dieselben Farbstoffe wie aus dem 3-Oxy-(1)-thionaphthen erhalten werden. Die aus saurem Bade erhaltenen und gekupterten, violetten Färbungen sind durch Schönheit und Echtheit ausgezeichnet. Als o-Aminooxysäuren werden genannt: Die 6- und die 5-Nitro-2-aminophenol-4-sulfosäure, 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure, 2-Amino-

phenol-4-sulfosäure und die entsprechende Carbonsäure; als Derivate der 3-Oxy-(1) thionaphthen-2-carbonsäure die 6-Chlor-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure, die 6-Methylthio-3-oxy (1)-thionaphthen-2-carbonsäure und die 6-Methyl-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure.

Die 6-Chlor-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure erhält man z. B. durch Alkalischmelze aus der 4-Chlorphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure. Sie scheidet sich aus der Lsg. der Schmelze beim Ansäuern ab, zers. sich beim Kochen mit W. unter B. von Chloroxythionaphthen und zeigt keinen charakteristischen F. Die 4-Chlorphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure ihrerseits ist erhältlich aus der 4-Chloranthranilsäure, indem man diese diazotiert und mit Kaliumxanthogenat umsetzt und dann Chloressigsäure in alkal. Lsg. einwirken läßt; aus h. W. gelbliche Kryställchen, F. 190—195° unter Sintern.

Durch Oxydation u. folgende Reduktion des 2-Nitro-4-acettoluids gewinnt man 4-Acetamino-2-aminobenzoesäure. Diese gibt, diazotiert mit Xanthogenat und dann mit Chloressigsäure umgesetzt, die 4-Acetaminophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure. Durch Verseifung, Diazotieren, Umsetzung mit Xanthogenat und folgendes Kochen mit methylschwefelsaurem Natrium in alkal. Lsg. entsteht die 4-Methylthiophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure, welche durch SS. aus der alkal. Lsg. gefällt wird. Aus W. gelbliche Nadeln, F. etwa 220°. Verschmilzt man diese mit Ätzkali bei 180—220°, so entsteht die 6-Methylthio-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure, in W. wl., zers. sich beim Kochen mit W. unter B. von 6-Methylthio-3-oxy-(1)-thionaphthen. Beide Verbb. geben mit Nitrit und Salzsäure ein in Nadeln krystallisierendes, gelbes Nitrosoderivat.

Durch Acetylieren der Aminophenolcarbonsäure, OH: NH,: COOH = 1:3:4, folgende Behandlung mit Methylsulfat in alkal. Lsg., dann folgende Abspaltung der Acetylgruppe gewinnt man die Methoxyanthranilsäure, die durch Diazotieren, Umsetzung mit Kaliumxanthogenat und dann mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung in 4-Methoxyphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure übergeführt wird; in W. wl. Blättchen, F. 224-225° unter Zers. Aus ihr entsteht durch Alkalischmelze die 6-Methoxyl-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure, in W. wl. Sie wird aus alkal. Lsg. als Pulver gefällt. Beim Kochen mit W. zersetzt sie sich unter B. von 6-Methoxyl-3-oxy-(1)-thionaphthen; sie zeigt keinen charakteristischen Schmelzpunkt. Die Oxythionaphthencarbonsäuren und die Oxythionaphthene sind nicht als

chemisch reine Verbb. isoliert worden, da sie leicht veränderlich sind. Die Carbonsäuren sind in W. wl., beim Umkrystallisieren spalten sie leicht Kohlensäure ab, und es entstehen
die mit Wasserdampf flüchtigen Oxythionaphthene, die ihrerseits schon an der Luft oxydiert werden. Charakteristisch
für die Oxythionaphthene und die Carbonsäuren ist ihre
Umwandlung in Thioindigo, bezw. Derivate unter Einw.

von alkal. Ferricyankalium, sowie die Entstehung gelber Nitrosoderivate bei der Einw. von Nitrit und Salzsäure. Den vorstehenden Bezeichnungen des Oxythionaphthens und seiner Derivate liegt nebenstehendes Schema zugrunde.

Kl. 22b. Nr. 194197 vom 13/12. 1906. [13/1. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe werden nun auch erhalten, wenn man Anthranol u. dessen Derivate, z. B. Aminoanthranol (erhalten durch Reduktion von α -Aminoanthrachinon), mit Schwefelsäure erhitzt. Diese Farbstoffe sind identisch mit den aus den entsprechenden Anthrachinonderivaten, wie z. B. Anthrachinon, Aminoanthrachinon etc., durch Behandeln mit Metallen in schwefelsaurer Lsg. entstehenden Prodd. Dabei wurde ge-

funden, daß bei letzterem Verf. aus dem Anthrachinon und seinen Derivaten intermediär die betreffenden Anthranole entstehen, welche dann durch Einw. der Schwefelsäure in die Küpenfarbstoffe übergehen.

Kl. 22b. Nr. 194252 vom 23/8. 1906. [17/1. 1908]. (Zus.-Pat. zu Nr. 185221 vom 27/6. 1904; vgl. C. 1907. II. 767.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. Wie die im Hauptpat. benutzten Kondensationsprodd. (Benzanthrone) gehen nun auch die Halogenbenzathrone (vgl. Zusatzpat. 6719 zum franz. Pat. 349531), z. B. Chlorbenzanthron, Mono- und Dibrombenzanthron, beim Behandeln mit Ätzalkalien oder Alkalialkoholaten überraschend leicht u. glatt in Küpenfarbstoffe über. Die erhaltenen Farbstoffe, welche zum Teil halogenhaltig, zum Teil halogenfrei sind, zeichnen sich durch hervorragend echte, leuchtend rotstichige violette Nuancen aus. Die durch Halogenisierung der aus Benzanthron erhaltenen Farbstoffe, gemäß brit. Pat. 22519/05 dargestellten Farbstoffe sind sämtlich halogenhaltig u. von den vorstehenden verschieden.

Kl. 22b. Nr. 194253 vom 13/11. 1906. [17/1. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthracenderivaten. Neue Anthracenfarbstoffe, bezw. Ausgangsmaterialien für solche, werden erhalten, wenn man die Amino-, bezw. Halogenderivate der nach Pat. 192201 (vgl. S. 571) erhältlichen Anthrapyridone mit Halogen-, bezw. Aminoanthrapyridonen oder Aminoanthrapyridone mit Halogenanthrachinonen oder Halogenanthrapyridone mit Aminoanthrachinonen kondensiert. Die Rk. verläuft z. B. nach folgender Gleichung:

Bei Verwendung von Halogen- oder Aminoanthrachinon als eine Komponente tritt dann im fertigen Prod. an die Stelle eines Anthrapyridinkernes ein Anthrachinonkern, so daß ein Anthrapyridon- und ein Anthrachinonkern miteinander Ausgangsmaterialien: 1-Acetylmethylamino-4-aminoanthraverbunden sind. chinon, rostrotes Krystallmehl; Lsg. in Pyridin: orange; Lsg. in konz. Schwefelsäure: schwach gefärbt; Lsg. in schwach erwärmter Schwefelsäure mit Borsäurezusatz: violettrot mit roter Fluorescenz. - 1,4-Aminoanthrapyridon, aus vorstehendem Aminoanthrachinon nach Pat. 192201, grünschimmernde Blättchen; Lsg. in Pyridin: orangerot mit grünlichgelber Fluorescenz; Lsg. in konz. Schwefelsäure: gelblich mit grüner Fluorescenz; Leg. in erwärmter, mit Borsäure versetzter Schwefelsäure: gelb mit intensiv grüner Fluorescenz. - 1-Acetylmethylamino-5aminoanthrachinon, braunrotes Krystallmehl; Lsg. in Pyridin: orangerot; Lsg. in konz. Schwefelsäure: fast farblos; Lsg. in erwärmter, mit Borsäure versetzter Schwefelsäure: violett mit roter Fluorescenz. - 1,5-Aminoanthrapyridon, aus vorstehendem Aminoanthrachinon, braune Krystalle; Lsg. in Pyridin: orangegelb; Lsg. in konz. Schwefelsäure: bräunlichgelb; in erwärmter, mit Borsäure versetzter Schwefelsäure: gelbbraun. - Kondensationsprod. aus 4-Amino-1-anthrapyridon +

Bromanthrapyridon, violette Nadeln; Lsg. in h. Chinolin: violett; Lsg. in konz. Schwefelsäure: blaugrün; Lsg. in Schwefelsäure mit Borsäurezusatz: grün. - Kondensationsprod. aus α-Aminoauthrachinon + Bromanthrapyridon, dunkelbraune Prismen; Lsg. in h. Chinolin: korinthrot; Lsg. in konz. Schwefelsäure: violett; Lsg. in Schwefelsäure mit Borsäurezusatz: schmutzigblau. - Kondensationsprod. aus \$\beta\$-Aminoanthrachinon + Bromanthrapyridon, braunes Krystallmehl; Lsg. in h. Chinolin: carmoisonrot; Leg. in konz. Schwefelsäure: violett; Leg. in Schwefelsäure mit Borsäurezusatz: kupferrot. — Kondensationsprod. aus 5-Amino-1-anthrapyridon + \$-Chloranthrachinon, braune Krystalle; Leg. in h. Chinolin: orange; Leg. in konz. Schwefelsäure: grün; Lsg. in Schwefelsäure mit Borsäurezusatz: blau. — Kondensationsprod. aus 2,6-Diaminoanthrachinon + Bromanthrapyridon, braunes Krystallmehl; Leg. in h. Cinolin: brauprot; Leg. in konz. Schwefelsäure: violettrot; Lsg. in Schwefelsäure mit Borsäurezusatz: orangerot. - Kondensationsprod. aus 1-Oxy-4-aminoanthrachinon + Bromanthrapyridon, dunkelblaues Krystallmehl; Lsg. in h. Chinolin: blau; Lsg. in konz. Schwefelsäure: grünlichblau; Lsg. in Schwefelsäure mit Borsäurezusatz: grün. - Die Sulfosäure des Prod. aus 1-Oxy-4-aminoanthrachinon u. Bromanthrapyridon färbt ungebeizte Wolle blau.

KI. 22d. Nr. 194198 vom 7/2. 1907. [13/1. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung eines braunen Schwefelfarbstoffs. Während man aus dem 2,4-Dinitro-2'-oxydiphenylamin gemäß Pat. 113418 (vgl. C. 1900. II. 704) bei der Einw. von Polysulfid einen direkt färbenden schwarzen Farbstoff erhält, wird nun aus dem genannten Dinitrooxydiphenylamin ein rotbrauner Schwefelfarbstoff erhalten, wenn die Schweflung bei Ggw. von Kupfersalzen ausgeführt wird.

Kl. 22a. Nr. 194199 vom 7/2. 1907. [13/1. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung eines gelbbraunen Schwefelfarbstoffs. Dieser gelbbraune Schwefelfarbstoff wird erhalten durch Behandlung des durch Einw. von Dinitrochlorbenzol auf Amino-p-kresol, OH: NH2: CH3 = 1:2:4, entstehenden 2,4-Dinitrophenyl-2'-oxy-5'-methyldiphenylamin mit Natriumpolysulfid in Ggw. von Kupfersalzen oder Kupfer.

Kl. 22e. Nr. 193438 vom 27/1. 1907. [3/1. 1908].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Darstellung von Tri- und Tetrabromderivaten des Indigos. Diese bisher unbekannten Tri- u. Tetrabromindigos lassen sich in äußerst glatter Weise u. quantitativer Ausbeute erhalten durch Behandlung von Indigo- oder Mono- und Dibromindigo mit entsprechenden Brommengen in der Wärme unter Benutzung von aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen, wie z. B. Nitrobenzol, o- u. p-Nitrotoluol etc. als indifferente Lösungs-, bezw. Suspensionsmittel. Die hierbei erhältlichen neuen Bromindigos sind zufolge ihrer tinktoriellen Eigenschaften äußerst wertvolle Farbstoffe, indem sie sich mittels der üblichen Küpungsmethoden glatt küpen lassen und ungebeizte Baumwolle in klaren, blauen Tönen anfärben, welche erheblich lebhafter u. grünstichiger sind als die mittels Indigo oder der bekannten Mono u. Dibromderivate erzielten Nuancen und gegenüber letzteren überdies eine erheblich bessere Waschechtheit, sowie Chlorechtheit aufweisen. Die neuen höher bromierten Indigos bilden violette Kryställchen; je nach den Arbeitsbedingungen entstehen übrigens bei Anwendung der gleichen Mengenverhältnisse nicht dieselben Tetrabromindigos. Eine Tabelle gibt das Verhalten der neuen Bromderivate gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln (Schwefelsäure, Oleum, Anilin, Nitrobenzol,

Chlf.), sowie deren Färbeeigenschaften (Farbe der Hydrosulfitküpe, Färbung auf Baumwolle) an.

Kl. 22e. Nr. 193970 vom 12/4. 1907. [7/1. 1908].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des β -Naphthindigos. Durch direkte Halogenierung gelingt es nicht, wie beim Indigo und der Thioindigorotgruppe, tinktoriell wertvollere Halogenderivate des farbtechnisch wertlosen Naphthindigos zu erhalten, da dieser bei der direkten Behandlung mit Halogen, z. B. Brom vollkommen zerstört wird. Dagegen gelingt dies nun in der Weise, daß man zunächst β -Naphthisatin

(vgl. nebensteh. Formel) am zweckmäßigsten in Ggw. eines indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmittels der Einw. von Halogen oder halogenabgebenden Substanzen aussetzt und hierauf die entstandenen Halogenderivate des β-Naphthisatins (rotbraun gefärbte Kryställ-

chen), event. nach deren Überführung in die entsprechenden Chloride, mit reduzierenden Agenzien, insbesonders Jodwasserstoffsäure behandelt und schließlich die so erhaltenen Reduktionsprodukte (hellgraugelbe Kryställchen) zum Farbstoff (Bromnaphthindigo, dunkelgrünes Krystallpulver) oxydiert. Man erbält so halogensubstituierte β -Naphthindigofarbstoffe, welche im Gegensatz zum β -Naphthindigo äußerst wertvolle Prodd. darstellen, da sie aus alkal. Küpe ungebeizte Baumwolle in lebhaften grünen Tönen wie der Naphthindigo selbst, aber von vorzüglicher Wasch- u. Chlorechtheit anzufärben vermögen.

Kl. 22e. Nr. 193971 vom 12/4. 1907. [8/1. 1908].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Darstellung von beständigen Chlorderivaten des Indigos. Das Verf. beruht auf der überraschenden Beobachtung, daß sich Indigo direkt und in technisch befriedigenden Ausbeuten in wertvolle Chlorsubstitutionsprodd. überführen läßt, wenn man als indifferentes Lösungs-, bezw. Verdünnungsmittel Nitrobenzol verwendet, wobei es unnötig ist, gleichzeitig noch Chlorüberträger zu benutzen. Beschrieben ist ein Monochlorindigo, lebhaft blau gefärbtes Krystallpulver, in konz. Schwefelsäure aufänglich mit grüngelber Farbe l., welche Färbung beim kurzen Stehen durch Grün und Grünblau in Reinblau übergeht. In rauchender Schwefelsäure 1. mit lebbaft blauvioletter Farbe, in Anilin in der Hitze zll. mit stark violettstichig blauer Farbe, in der Kälte swl. mit reinblauer Farbe; in Nitrobenzol in der Kälte swl. mit blauer, in der Hitze zll. mit blaustichig violetter Farbe. Beim Behandeln mit alkal. Reduktionsmitteln wird eine hellgelbe Küpe erhalten, aus welcher Baumwolle in reinblauen Nuancen angefärbt wird, die sich gegenüber den mit Indigo erhaltenen Färbungen durch ihre bedeutend größere Lebhaftigkeit, bessere Ausgiebigkeit and wesentlich höhere Wasch- und Chlorechtheit auszeichnen.

Kl. 22e. Nr. 194094 vom 31/1. 1907. [13/1. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die α-Naphthylamin-4,6,8-trisulfosäure beim Erhitzen mit den reduzierend wirkenden Verbb. des Schwefels (Alkalisulfiden, den Thiosulfaten u. den verschiedenen Formen der hydroschweftigen S.) in alkal. Lsg. eine Reaktionsmasse ergibt, aus welcher man durch oxydierende Mittel, z. B. durch einen Luftstrom, blaue Farbstoffe erhält. Schweflige S. und ihre Salze zeigen die Wrkg. nicht. — Der neue Farbstoff, der anscheinend keinen Schwefel aus der reduzierend wirkenden Schwefelverb. aufgenommen hat, stellt kleine Krystallnädelchen vor, ll. in W.; unl. in A.; l. in Schwefelsäure mit

blauer Farbe. Auf Wolle erzeugt er in saurem Bade blaue Nuancen, die durch gute Wasch- und Lichtechtheit ausgezeichnet sind.

Kl. 22_e. Nr. 194136 vom 5/4. 1907. [31/1. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Herstellung von fein verteilten, leicht verküpbaren, besw. leicht löslichen Farbstoffen. Für die Verküpbarkeit des Indigos und der übrigen Küpenfarbstoffe sowie der sogenannten Schwefelfarbstoffe, fernerhin für die Verwendung mancher dieser Farbstoffe als Körperfarben (Bläuen von Zucker, Färben von Papier mit Indanthrenfarben) und die rationelle Ausnutzung vieler schwer- oder unlöslicher Farbstoffe, wie z. B. des Alizarins in den Färbebädern, ist es von großer Wichtigkeit, die Farbstoffe in möglichst fein verteilter Beschaffenheit zu erhalten. Dieses Ziel wird bei der gebräuchlichen Art der Abscheidung der Küpenfarbstoffe, z. B. durch Einblasen von Luft in die Lsg. ihrer Leukoverbb. oder Hydroverbb. oder bei anderen Farbstoffen durch Ausfällen ihrer Lagg. mit SS., Kochsalz u. dergl. häufig nicht in befriedigender Weise erreicht. Dies gelingt nun, wenn man die Lagg. der Farbstoffe, bezw. ihrer Leuko- oder Hydroverbb. mittels eines Zerstäubers in feine Tröpfchen überführt und in dieser Form mit dem zweckmäßig gleichfalls zerstäubten Fällungs- oder Oxydationsmittel, bezw. mit Luft in Berührung bringt. Die Zerstäubung kann entweder mittels eines Dampf-, Luft oder sonstigen Gas- oder Flüssigkeitsstrahles ausgeführt werden. Der Zerstäuber bewirkt eine Verteilung der Lsg. der Leukoverb., bezw. der Farbstofflsg. u. des Fällungsmittels in Tröpfchen minimalster Größe, aus welchen sich der betreffende Farbstoff in feinen Partikelchen ausscheidet.

Bibliographie.

Neuhauss, R., Anleitung zur Mikrophotographie. 2., umgearbeitete Auflage. Halle 1908. 8. 45 SS. mit 6 Figg. Mark 1.

Noyes, W. A., Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. Deutsch von W. Ostwald. Leipzig 1907. 8. XXIV u. 722 SS. Mark 10.

Ostwald, W., Prinzipien der Chemie. Einleitung in alle chemischen Lehrbücher. Leipzig 1907. 8. XV u. 540 SS. mit Figg. Mark 8.

Post, J., et Neumann, B., Traité complet d'Analyse chimique appliquée aux Essais industriels. 2. édition Française, entièrement refondue, par L. Gautier. Tome I. Fascicule 1: Eau et eaux résiduaires; combustibles; pyrométrie; gaz des fumées, de chauffage etc. Paris 1907. 8. 223 pg. av. 104 figures. Mark 5,50.

- Le même. Tome II. Fascicule 1: Chaux, mortiers, ciments et plâtres, produits céramiques; verres et glaçures. Paris 1907. 8. 205 pg. av. 100 figures. Mark 5.

Poulenc, C., Les Nouveautés Chimiques pour 1907. Paris 1907. 8. XI et 348 pg. av. 1 portrait et 196 figures. Mark 3,50.

Richards, E. H. S., Food Materials and their Adulterations. 3. edition. Boston 1906. 8. 183 pg. cloth. Mark 5.

Silbermann, H., Fortschritte auf dem Gebiete der photo- und chemigraphischen Reproduktionsverfahren 1877—1906. 2 Bände. Leipzig 1907. Lex. 8. 307 u. 480 SS. mit Abbildungen. Mark 50.

Terry, H. L., India-Rubber and its Manufacture. With chapters on Gutta-Percha and Balata. London 1907. 8. 304 pg. with illustrations. cloth. Mark 6,50.